



Лабораторная работа 6.2.3
по курсу «Общая физика»

Исследование спектра поглощения паров йода

Долгопрудный
МФТИ
2019

Цель работы: измерить спектры поглощения паров йода, выделить серии электронно-колебательных переходов, определить параметры потенциала межъядерного взаимодействия в двухатомной молекуле йода.

В работе используются: оптическая скамья, линза, монохроматор УМ-2 оборудованный системой цифровой регистрации изображения спектра (зеркальный цифровой фотоаппарат присоединённый к компьютеру), программное обеспечение для работы с данными raw-файлов, газоразрядные ртутная и неоновая лампы, лампа накаливания и герметичные кюветы с парами йода.

1. Теоретическое введение

1.1. Взаимодействие между ядрами в двухатомной молекуле

Двухатомная молекула является сложной многочастичной устойчивой системой, состоящей из двух ядер и некоторого количества электронов. Одна из основных проблем теоретического рассмотрения молекулы это проблема образования химической связи, обеспечивающей её устойчивость. Решение квантово-механической задачи вычисления энергии основного состояния молекулы возможно лишь с привлечением приближённых методов.¹ С помощью этих методов исходная задача о движении ядер и электронов в молекуле последовательно преобразуется в две подзадачи: о движении электронов в электростатическом поле неподвижных ядер, и о движении самих ядер в некотором эффективном потенциале, вид которого зависит от распределения электронов. Такое разделение возможно благодаря значительной разнице между массами ядра и электрона. Действительно, в равновесных условиях лёгкие электроны в молекуле должны двигаться гораздо быстрее тяжёлых ядер. Поэтому в начальном приближении можно пренебречь корреляцией (согласованностью) движения электронов и ядер. На языке квантовой механики это означает что волновая функция может быть представлена в виде произведения двух отдельных функций, одна из которых является волновой функцией ядер с координатами \vec{R}_j , а другая – электронов с координатами \vec{r}_i :

$$\Psi \left(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_j\} \right) = \Phi \left(\{\vec{R}_j\} \right) \cdot \psi_R \left(\{\vec{r}_i\} \right) \quad (1)$$

¹Точное описание двухатомной системы с неподвижными ядрами возможно для иона водорода H_2^+ , [см. кн. Дж Слеттер].

При этом, вид волновой функции электронов $\psi_R(\{\vec{r}_i\})$ зависит от координат ядер, как от параметров, что подчёркнуто нижним индексом. Данный метод упрощения исходной задачи называют адиабатическим приближением².

В рамках этого приближения, при практических расчётах молекулярных систем сначала решается задача для движения электронов в поле неподвижных ядер. Начальные положения ядер задаются приблизительно, исходя из общих соображений и эмпирических сведений. Для каждой конфигурации положений ядер $\{\vec{R}_i\}$ решение электронной задачи даёт значение энергии электронной подсистемы – E_n^{el} , которое, конечно, зависит от пространственного расположения ядер и от номера n энергетического уровня. Эта энергия включает в себя кинетическую энергию движения электронов, потенциальную энергию взаимодействия электронов с ядрами, а также энергию взаимодействия электронов между собой. На следующем шаге решается задача для движения ядер, при этом к энергии электростатического отталкивания ядер $U_{\text{я}}(\{\vec{R}_i\})$ добавляется энергия электронной подсистемы: $U_n^{eff}(\{\vec{R}_i\}) = U_{\text{я}}(\{\vec{R}_i\}) + E_n^{el}$. Эта эффективная энергия взаимодействия ядер в молекуле называется *электронным термом* молекулы, а саму зависимость $U_n^{eff}(\{\vec{R}_i\})$ – *потенциальной кривой* электронного терма с номером n . Различным стационарным энергетическим уровням электронной подсистемы будут соответствовать различные электронные термы молекулы.

Для случая двухатомной молекулы имеется всего один значимый геометрический параметр - это расстояние $\rho = |\vec{R}_2 - \vec{R}_1|$ между ядрами. Поэтому энергия электронной подсистемы, а значит и дополнительная эффективная энергия взаимодействия ядер $U_n^{eff}(\{\vec{R}_i\})$ зависит только от одной переменной ρ : $U^{eff}(\rho)$. Тогда можно записать уравнение Шредингера для движения ядер в двухатомной молекуле следующим образом:

$$\left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + U^{eff}(\rho) \right) \Phi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = E \Phi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \quad (2)$$

где \hat{T}_1, \hat{T}_2 - операторы кинетической энергии первого и второго ядра.

Как и в классической механике, двухчастичная задача (2) допускает разделение переменных - вместо использования в качестве независимых переменных координат первого и второго ядра можно использовать в качестве таковых положение центра масс \vec{R}_C и вектор

²Также известное как приближение Борна-Оппенгеймера

положения одного ядра относительно другого $\vec{r} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$.³ После разделения переменных и перехода в систему отсчёта связанную с центром масс эта двухчастичная задача сводится к одночастичной задаче относительного движения частицы с приведённой массой $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ [см. Сивухин 5 том, §26]:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi(\vec{r}) + U^{eff}(\rho) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (3)$$

Это одночастичная задача. Здесь волновая функция $\Psi(\vec{r})$ - это часть исходной волновой функции ядер, которая зависит только от вектора относительного расположения ядер.

1.2. Вращательное движение ядер.

Решение задачи (3) связано с понижением её размерности. Для этого удобно использовать сферическую систему координат, поскольку потенциальная энергия в рассматриваемом приближении зависит только от расстояния между ядрами. В сферической системе координат (ρ, θ, φ) оператор Лапласа имеет вид:

$$\Delta = \Delta_\rho + \frac{1}{\rho^2} \Delta_{\theta,\varphi} = \\ \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin(\theta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (4)$$

В этом выражении выделены радиальная и угловая часть лапласиана. Поскольку оператор Лапласа соответствует кинетической энергии движения, то радиальная его часть определяет кинетическую энергию радиального движения (т.е. движения от центра и к центру системы), а угловая часть - кинетическую энергию углового или орбитального движения (т.е. движения вокруг центра системы). В случае, когда потенциальная энергия системы зависит только от радиальной координаты, угловое движение может рассматриваться независимо от радиального движения. Такая задача допускает применение метода разделения переменных:

$$\Psi(\vec{r}) = \psi(\rho) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)⁴ \quad (5)$$

³При разделении переменных волновая функция ядер представляется в виде: $\Phi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \Psi(\vec{r}) \cdot T(R_C)$

⁴здесь предполагается конкретный вид угловой волновой функции: $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta)) \cdot \exp(i \cdot m \varphi)$, ($l \in Z; m = -l, -l+1, \dots, l$),

Волновая функция разделяется на радиальную волновую функцию и угловую волновую функцию, зависящую только от угловых координат. Целые числа l и m определяют конкретный вид угловой волновой функции. Эта функция в методе разделения переменных принимает вид собственной функции угловой части оператора Лапласа:

$$\Delta_{\theta,\varphi} Y_l^m(\theta,\varphi) = -l(l+1)Y_l^m(\theta,\varphi) \quad (6)$$

Собственные значения определяют спектр энергии вращательного движения. Вид спектра в выражении (6) может быть найден из решения соответствующего дифференциального уравнения, здесь же приведён результат этого решения.⁵ Спектр оказывается зависящим только от *орбитального числа* l , и он определяет спектр энергетических уровней вращательного движения. Энергетические уровни вращательного движения также называют *вращательными термами*.

В итоге, применяя разделение переменных, выделяя и квантуя энергию вращательного движения, получим следующее одномерное уравнение для радиального движения:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_\rho\psi(\rho) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu\rho^2}\psi(\rho) + U^{eff}(\rho)\psi(\rho) = E\psi(\rho) \quad (7)$$

здесь кинетическая энергия радиального движения описывается радиальным оператором Лапласа $\Delta_\rho = \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}(\rho^2\frac{\partial}{\partial\rho})$, а волновая функция зависит только от расстояния между ядрами. Фактор углового движения в этом уравнении проявляется как некоторая эффективная добавка к потенциальной энергии:

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu\rho^2} \quad (8)$$

Если рассматривать приближение жёсткой молекулы, (расстояние ρ – фиксировано), то выражение (8) соответствует энергии вращательного движения ядер вокруг общего центра масс.

Вид дифференциального оператора можно упростить, если сделать замену $\chi(\rho) = \psi(\rho) \cdot \rho$. Проведя замену и алгебраически упростив, получим одномерное дифференциальное уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\chi(\rho)}{\partial\rho^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu\rho^2}\chi(\rho) + U^{eff}(\rho)\chi(\rho) = E\chi(\rho) \quad (9)$$

известный как шаровые гармоники – собственные функции угловой части оператора Лапласа в сферических координатах. $P_l^m(\cos(\theta))$ – присоединённые полиномы Лежандра.

⁵Другой способ определения спектра вращательной энергии основан на вычислении средних значений вращательной энергии вокруг фиксированной оси. См. например, учебник Ю.М. Ципенюк, "Основы квантовой механики"

При рассмотрении только колебательного движения орбитальное число l принимают равным нулю, и тогда энергия вращательной энергии также становится нулевой. В итоге, получаем уравнение одномерного движения в эффективном потенциале:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \chi(\rho)}{\partial \rho^2} + U^{eff}(\rho) \chi(\rho) = E \chi(\rho) \quad (10)$$

Таким образом, исходная задача о состоянии двухатомной молекулы может быть приближённо решена путём сведения её к ряду отдельных подзадач, одной из которых является задача одномерного движения ядер.

1.3. Колебательное движение ядер.

Обычно, в качестве самого простого приближения для энергии $U_{eff}(\rho)$ используют квадратичную зависимость:

$$U^{eff}(\rho) = \frac{\kappa(\rho - \rho_0)^2}{2} + U_0 \quad (11)$$

где ρ_0 - равновесное расстояние между ядрами. Значение силовой константы κ зависит от типа рассматриваемой молекулы, но по порядку величины она может быть оценена исходя из следующих экспериментальных сведений. При изменении расстояния между ядрами (от равновесного) на величину порядка боровского радиуса $\rho_B \approx 0.56\text{\AA}$, изменение энергии взаимодействия между ядрами составляет величину около одного Ридберга $Ry \approx 13.6\text{эВ}$. Поэтому для силовой константы можно записать следующее оценочное выражение: $\kappa \sim \frac{2Ry}{\rho_B^2}$.

Решение задачи о квантовании движения частицы массой μ в квадратичном потенциале приводит к эквидистантному энергетическому спектру:

$$E_n = \hbar\omega_{\text{кол}}(n + \frac{1}{2}) \quad (12)$$

где частота определяется массой μ и силовой константой κ : $\omega_{\text{кол}} = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$. Колебательное число n определяет номер колебательного уровня энергии, которые также называют *колебательными термами* молекулы.

Таким образом, можно выделить три основные системы энергетических уровней в молекуле: электронные, колебательные и вращательные термы, которые соответствуют движениям различных подсистем молекулы. Расстояние между соседними электронными термами называют квантумом электронного возбуждения $E_{\text{эл}} = \hbar\omega_{\text{эл}} \sim Ry = \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2$,

Ry - константа Ридберга, $\alpha \approx \frac{1}{137}$ - постоянная тонкой структуры. Аналогично, энергетическое расстояние между соседними колебательными термами называют колебательным квантом $E_{\text{кол}} = \hbar\omega_{\text{кол}}$. Для вращательных термов, как правило, врацательным квантам называют энергию необходимую для перехода из нулевого в первое возбуждённое состояние: $E_{\text{вр}} = \hbar\omega_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2\mu\rho_B^2}$, $\rho_B = \frac{\hbar}{\alpha m_e c}$ - радиус Бора. Можно показать, что соотношение между квантами возбуждения электронных, колебательных и врацательных термов имеет вид:

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} = \omega_{\text{эл}} : \omega_{\text{кол}} : \omega_{\text{вр}} \sim 1 : \sqrt{\frac{m_e}{\mu}} : \frac{m_e}{\mu} \quad (13)$$

Как видно из этого соотношения, наибольшая энергия квантов реализуется для переходов между электронными термами, а наименьшая - для переходов между врацательными термами. В настоящей работе будут рассматриваться, в основном, электронные и колебательные термы и переходы между ними, поскольку разрешающая способность используемых в работе приборов не позволяет количественно наблюдать эффекты связанные с наличием врацательных термов.

1.4. Потенциал Морзе.

Простая квадратичная зависимость для потенциальной энергии взаимодействия между ядрами не может описать ряд важных явлений характерных для двухатомных молекул, в частности, явление диссоциации молекулы. Одним из модельных потенциалов для зависимости $U^{eff}(\rho)$, которое позволяет учесть явления ангармонизма колебаний и диссоциации молекулы является потенциал Морзе, который имеет вид:

$$U^{eff}(\rho) = A(e^{-2\alpha(\rho-\rho_0)} - 2e^{-\alpha(\rho-\rho_0)}) + D \quad (14)$$

Характерный вид этой зависимости и соответствующие обозначения показаны на рисунке 1.

На графике также показаны энергетические уровни стационарных состояний для одномерного движения в таком потенциале, соответствующие колебательным термам. Отличительной особенностью энергетического спектра этого потенциала является конечное число дискретных уровней и уменьшение расстояния между соседними энергетическими уровнями с повышением номера уровня. Выражение для энергетического спектра движения в потенциале Морзе имеет вид:

$$E_n = D - A + \hbar\alpha\sqrt{\frac{2A}{\mu}}(n + \frac{1}{2}) - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}(n + \frac{1}{2})^2 \quad (15)$$

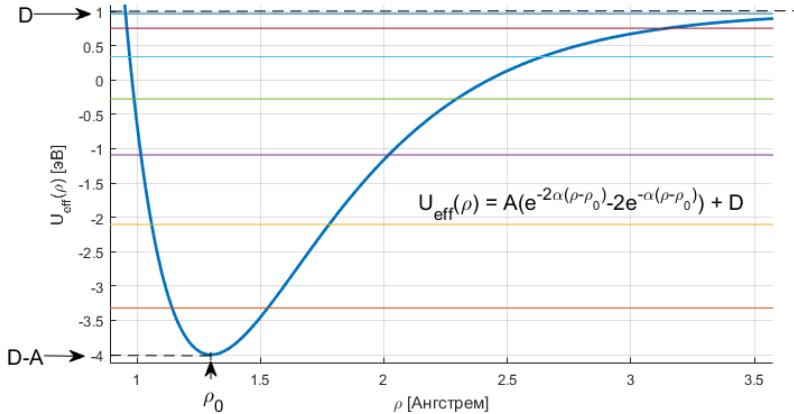


Рис. 1. Вид кривой потенциала Морзе

Обозначив частоту колебательного кванта $\omega_{\text{кол}} = \alpha \sqrt{\frac{2A}{\mu}}$ можно переписать в виде:

$$E_n = D - A + \hbar\omega_{\text{кол}}\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{4A} \left(\hbar\omega_{\text{кол}}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right)^2 \quad (16)$$

Для анализа такого спектра полезно записать выражения для разностей между соседними уровнями $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n$:

$$\Delta E_n = \hbar\omega_{\text{кол}} - \frac{\hbar^2\alpha^2}{\mu}(n + 1) = \hbar\omega_{\text{кол}} \left(1 - \frac{\hbar\omega_{\text{кол}}}{2A}(n + 1)\right) \quad (17)$$

и выражение для вторых разностей $\Delta^2 E_n = \Delta E_{n+1} - \Delta E_n$:

$$\Delta^2 E_n = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{\mu} \quad (18)$$

Для случая потенциала Морзе, значение вторых разностей одинаково для всего спектра, не зависит от номера n . Используя выражения (15)-(18) и экспериментально измеренный колебательный спектр можно вычислить микроскопические параметры α и A описывающие взаимодействие между ядрами в двуатомной молекуле.

1.5. Излучательные переходы между термами

Перестройка квантовой системы может сопровождаться электромагнитным излучением. Наибольшая вероятность излучения характеризуется

терна для переходов сопровождающихся изменением электрического дипольного момента системы. Как известно из курса классической электродинамики, мощность P_{dp} электронного дипольного \mathbf{d} излучения определяется выражением:

$$P_{dp} = \frac{2\ddot{\mathbf{d}}^2}{3c^3} \quad (19)$$

Рассмотрим квантовую систему у которой есть как минимум два стационарных состояния $|1\rangle$ и $|2\rangle$, которые характеризуются волновыми функциями $\Psi_1(\vec{r},t)$ и $\Psi_2(\vec{r},t)$ и соответствующими значениями энергии E_1 и E_2 . Изменение волновых функций во времени:

$$\begin{aligned} \Psi_1(\vec{r},t) &= \psi_1(\vec{r}) \cdot \exp\left(-i\frac{E_1}{\hbar}t\right) \\ \Psi_2(\vec{r},t) &= \psi_2(\vec{r}) \cdot \exp\left(-i\frac{E_2}{\hbar}t\right) \end{aligned} \quad (20)$$

В течении перестройки квантовой системы, например, из состояния $|1\rangle$ в состояние $|2\rangle$ система находится в состоянии суперпозиции этих двух состояний так, что волновая функция системы имеет вид:

$$\Psi(\vec{r},t) = \alpha\Psi_1(\vec{r},t) + \beta\Psi_2(\vec{r},t) \quad (21)$$

при этом выполняется условие нормировки $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Величина электрического дипольного момента системы в промежуточном состоянии:

$$\mathbf{d} = e \cdot \mathbf{r} = e \cdot \int \Psi(\vec{r},t)^* \hat{\mathbf{r}} \Psi(\vec{r},t) d^3\mathbf{r} \quad (22)$$

Интеграл в этом выражении можно преобразовать с учётом (21):

$$\begin{aligned} \mathbf{d} &= e \cdot \int \Psi(\vec{r},t)^* \hat{\mathbf{r}} \Psi(\vec{r},t) d^3\mathbf{r} = \\ e \cdot \int & (\alpha^* \Psi_1(\vec{r},t)^* + \beta^* \Psi_2(\vec{r},t)^*) \hat{\mathbf{r}} (\alpha \Psi_1(\vec{r},t) + \beta \Psi_2(\vec{r},t)) d^3\mathbf{r} = \\ |\alpha|^2 \cdot \mathbf{d}_1 + \beta^* \alpha \cdot \mathbf{d}_{21} + \alpha^* \beta \cdot \mathbf{d}_{12} + |\beta|^2 \cdot \mathbf{d}_2 & \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь приняты обозначения для дипольных моментов:

$$\begin{aligned}\mathbf{d}_1 &= e \cdot \int \Psi_1(\vec{r}, t)^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_1(\vec{r}, t) d^3 \mathbf{r} \\ \mathbf{d}_2 &= e \cdot \int \Psi_2(\vec{r}, t)^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_2(\vec{r}, t) d^3 \mathbf{r} \\ \mathbf{d}_{12} &= e \cdot \int \Psi_1(\vec{r}, t)^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_2(\vec{r}, t) d^3 \mathbf{r} \\ \mathbf{d}_{21} &= e \cdot \int \Psi_2(\vec{r}, t)^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_1(\vec{r}, t) d^3 \mathbf{r}\end{aligned}\tag{24}$$

Дипольные моменты \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 соответствуют стационарным состояниям и не изменяются во времени, а 'взаимные' моменты \mathbf{d}_{12} и \mathbf{d}_{21} выражаются комплексными числами, причём с помощью (20) можно установить, что эти значения комплексно-сопряжённые друг к другу: $\mathbf{d}_{12} = \mathbf{d}_{21}^*$.

$$\begin{aligned}\mathbf{d}_{12} &= e \cdot \exp \left(-i \frac{E_2 - E_1}{\hbar} t \right) \int \psi_1(\vec{r})^* \hat{\mathbf{r}} \psi_2(\vec{r}) d^3 \mathbf{r} = |\mathbf{d}_{12}| \cdot e^{(-i\omega_{12}t + i\varphi)} \\ \mathbf{d}_{21} &= e \cdot \exp \left(-i \frac{E_1 - E_2}{\hbar} t \right) \int \psi_2(\vec{r})^* \hat{\mathbf{r}} \psi_1(\vec{r}) d^3 \mathbf{r} = |\mathbf{d}_{12}| \cdot e^{(i\omega_{12}t - i\varphi)}\end{aligned}\tag{25}$$

где частота перехода $\omega_{12} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$, а угол φ означает фазу интеграла $\int \psi_1(\vec{r})^* \hat{\mathbf{r}} \psi_2(\vec{r}) d^3 \mathbf{r}$.

Эволюция во времени волновой функции от состояния $|1\rangle$ в состояние $|2\rangle$ описывается зависимостью коэффициентов α и β от времени с сохранением условия нормировки. Вид функций от времени для этих коэффициентов должен определяться исходя из временного уравнения Шредингера с подходящей моделью взаимодействия квантовой системы с электромагнитным полем. В случае электромагнитного поля низкой интенсивности время излучательного перехода как правило много больше чем период одного колебания.⁶ Тогда, приближённо считая коэффициенты α и β постоянными во времени, получим следующее

⁶если для времени излучения использовать оценку $\tau = \frac{\hbar\omega}{\langle P_{dp} \rangle} \approx \frac{3\hbar c^3}{2e^2 R^2 \omega^3}$, где R - характерный размер излучающей системы, составляющий для двухатомных молекул величину порядка $\sim 2\text{\AA}$, то для излучения видимого диапазона получим величину порядка $\sim 10^{-8}$ сек, что много больше периода колебаний волн оптического диапазона: $\sim 10^{-15}$ сек.

выражение для второй производной дипольного момента:

$$\ddot{\mathbf{d}} = \beta^* \alpha \cdot \ddot{\mathbf{d}}_{21} + \alpha^* \beta \cdot \ddot{\mathbf{d}}_{12} = 2 \operatorname{Re} \left(\alpha^* \beta \cdot \frac{d^2 \mathbf{d}_{12}}{dt^2} \right) = -2 |\mathbf{d}_{12}| \omega_{12}^2 \operatorname{Re}(\alpha^* \beta) \cdot \cos(\omega_{12} t + \varphi) \quad (26)$$

И для мощности дипольного излучения:

$$P_{dp} = \frac{2 \ddot{\mathbf{d}}^2}{3c^3} = \frac{8 |\mathbf{d}_{12}|^2 \operatorname{Re}^2(\alpha^* \beta)}{3c^3} \omega_{12}^4 \cdot \cos^2(\omega_{12} t + \varphi) \quad (27)$$

Из этого выражения видно, что мощность дипольного излучения зависит от произведения коэффициентов α и β , и от квадрата модуля матричного элемента оператора дипольного момента $|\mathbf{d}_{12}|^2$. Для дальнейшего изложения важно указать на зависимость мощности излучения от величины модуля дипольного момента $|\mathbf{d}_{12}|$.

1.6. Принцип Франка-Кондона

Как отмечено выше, различные состояния электронной подсистемы соответствуют различным электронным термам молекулы. Переходы между электронными термами могут сопровождаться электромагнитным излучением на частотах вблизи видимого диапазона. Точное значение частоты излучения определяется не только электронными термами начального и конечного состояний молекулы, но также соответствующими колебательными и вращательными термами.

Вероятность излучательного перехода зависит от матричного элемента $|\mathbf{d}_{12}|^2$. Для сферически симметричных систем условие $|\mathbf{d}_{12}|^2 \neq 0$ приводит к так называемым правилам отбора, которые связаны с законом сохранения момента импульса и чётности квантового состояния. Но для двухатомных молекул возникает специфическое⁷ правило, определяющее вероятность излучательного перехода, - так называемый принцип Франка-Кондона.

Для пояснения этого принципа запишем выражение для матрично-го элемента \mathbf{d}_{12} дипольного момента двухатомной молекулы:⁸

$$\mathbf{d}_{21} = \int \Psi_2(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_1(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) d^{3n} \{\mathbf{r}\} d^6 \{\mathbf{R}\} \quad (28)$$

⁷ в более общем случае - для ковалентно связанных двух атомов в составе сложных молекул.

⁸ зависимость от времени в записи волновых функций опущена, как и умножение на элементарный заряд e

где n - количество электронов в двухатомной молекуле. Здесь опущен осциллирующий во времени множитель, а в качестве оператора дипольного момента использованы только координаты электронов $\{\mathbf{r}\}$, поскольку рассматриваемые излучательные переходы соответствуют перестройке электронной подсистемы. Используя, в соответствии с (1) запись волновой функции молекулы в виде произведения волновых функций ядерной и электронной подсистем, получим:

$$\begin{aligned} \int \Phi_2(\vec{R}_1, \vec{R}_2)^* \Phi_1(\vec{R}_1, \vec{R}_2) d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2 \cdot \int \psi_2(\{\vec{r}\})^* \hat{\mathbf{r}} \psi_1(\{\vec{r}\}) d^{3n} \{\mathbf{r}\} = \\ \int \Psi_2^{nuc}(\rho)^* \Psi_1^{nuc}(\rho) d^3 \rho \cdot \mathbf{d}_{21}^{el} = \\ \int \psi_2^{nuc}(\rho)^* \psi_1^{nuc}(\rho) d\rho \int Y_{l_2, m_2}^{nuc}(\theta, \varphi)^* Y_{l_1, m_1}^{nuc}(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi \cdot \mathbf{d}_{21}^{el} = \\ \int \psi_2^{nuc}(\rho)^* \psi_1^{nuc}(\rho) d\rho \cdot \delta_{m_1, m_2} \delta_{l_1, l_2} \cdot \mathbf{d}_{21}^{el} \end{aligned} \quad (29)$$

Как видно из последнего выражения взаимный дипольный момент, который определяет интенсивность излучения зависит не только от взаимного дипольного момента, но и от интеграла перекрытия радиальных частей ядерных волновых функций начального и конечного состояний.

Для пояснения принципа Франка-Кондона на рисунке 2 показаны *потенциальные кривые* двух различных электронных термов, а также колебательные термы каждого электронного состояния. Вращательные термы не показаны. Помимо энергетических уровней стрелочками обозначена серия поглощающих переходов ($n - n'$) и серия испускающих переходов ($n' - n$).

В наиболее простой формулировке принцип Франка-Кондона

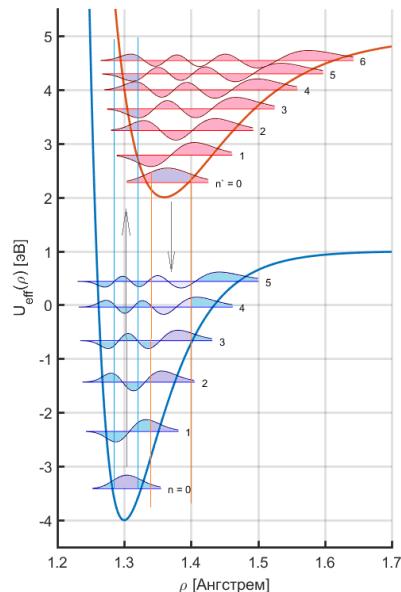


Рис. 2. Электронно-колебательные термы и переходы

гласит, что интеграл перекрытия волновых функций состояний (n) и (n') определяет вероятность излучательного перехода между этими состояниями, и чем выше значения этого интеграла $\langle n|n' \rangle$, тем выше вероятность излучательного перехода. Для колебательных термов с большим значением номера уровня n приближённо можно считать, что волновая функция имеет неосцилирующий характер только вблизи точек поворота соответствующих квазиклассических траекторий. Поэтому интегралы перекрытия для таких термов будут существенно отличаться от нуля, если для этих состояний точки разворота близки друг к другу.

2. Экспериментальная установка

2.1. Схема экспериментальной установки

Установка для измерения спектров включает в себя оптическую скамью, источники излучения (газоразрядную ртутную лампу и лампу накаливания) кювету с парами йода, фокусирующую линзу, монохроматор с установленным на нём цифровым зеркальным фотоаппаратом. Источники излучения, кювета и линза устанавливаются на оптической скамье, которая жёстко соединена с корпусом монохроматора. Общая схема установки показана на рисунке 3.

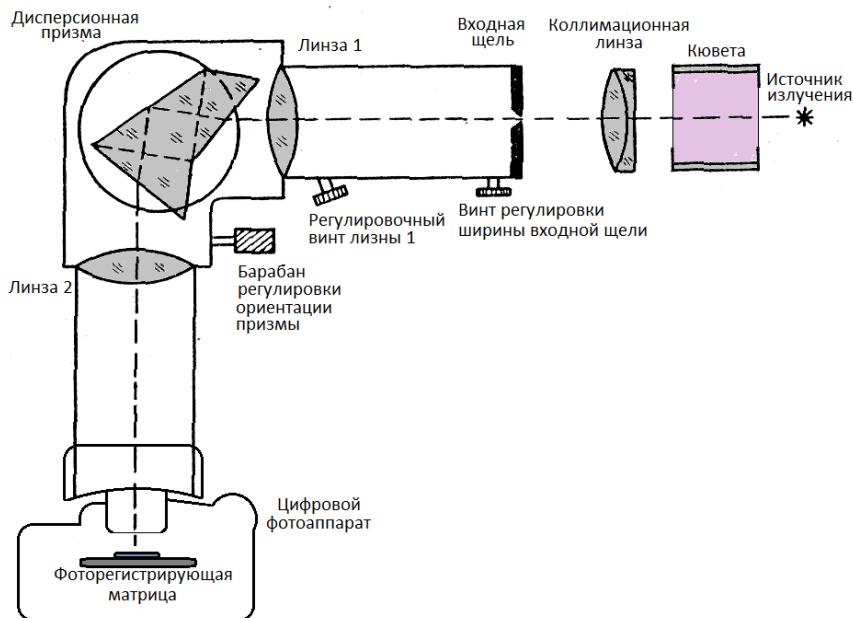


Рис. 3. Схема установки регистрации оптических спектров

Излучение подаётся через коллимационную линзу на входную щель монохроматора, и пройдя через линзы и призму, фокусируется на плоскости светочувствительной матрицы фотоаппарата.

2.2. Устройство цифрового оптического спектрометра

Для измерения оптических спектров в работе используется используется призменный монохроматор УМ-2 оборудованный цифровым фотоаппаратом Canon EOS 650D или Nikon D5300. Также возможен вариант с использованием монохроматора ИСП51. Цифровой фотоаппарат установлен вместо выходного окуляра монохроматора, так что изображение спектра формируется прямо на фоточувствительную матрицу. Использование цифрового фотоаппарата в качестве регистрирующего устройства позволяет повысить точность и чувствительность измерений, а также даёт возможность собрать большее количество данных и проявить более тонкие эффекты. При этом остаётся, по прежнему, возможность наблюдать спектр изучаемого излучения непосредственно глазом. Для этого достаточно опустить зеркало фотоаппарата в исходное положение.⁹

Фотоаппарат подключён к персональному компьютеру с помощью USB кабеля. С помощью поставляемой производителем фотоаппарата программы EOS Utility можно осуществлять управление фотоаппаратом с компьютера и получать изображение формируемое на матрице фотоаппарата на экране монитора в режиме реального времени. Эта программа позволяет задавать значение выдержки, то есть, времени в течении которого излучение будет освещать фоточувствительную матрицу, и значение **ISO**, которое, по сути, является коэффициентом усиления сигнала регистрируемого с матрицы.

Помимо настройки режима съёмки, также возможна дистанционная съёмка. При этом получаемые фотографии сохраняются сразу жёсткий диск компьютера. Регистрируемые данные записываются в файлы в raw-формате. В дальнейшем, данные из этих файлов обрабатываются с помощью специальной программы VisSpectra, которая позволяет выделить из этих raw-фотографий спектральные зависимости интенсивности излучения, а также провести спектральную калибровку.

Численные значения уровня освещённости пикселей матрицы регистрируемые с помощью фотоаппарата и записанные в raw-файлы пропорциональны энергии части светового потока которая приходящаяся на один пиксель в течении времени экспозиции. Точное значение коэффициента пропорциональности зависит от значения числа **ISO** и от других характеристик электронной схемы обрабатывающей

⁹ Зеркало сохраняется в этом положении даже когда фотоаппарат полностью выключен.

сигнал с каждого пикселя матрицы. Реализация такой энергетической калибровки это отдельная самостоятельная задача, которая в рамках той работы не рассматривается. Здесь достаточно того, что при неизменном значении числа **ISO** этот коэффициент можно считать также неизменным и одинаковым для всех пикселей матрицы.

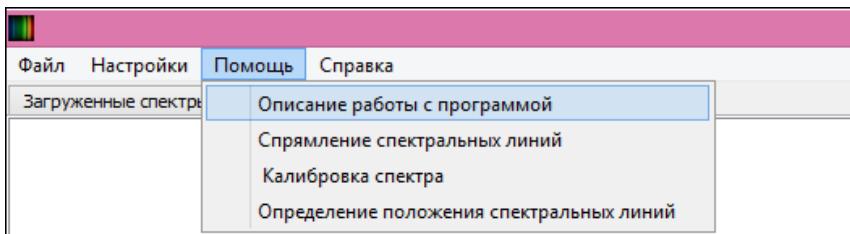


Рис. 4. Пункты меню программы VisSpectra

Для работы с программой VisSpectra рекомендуется ознакомиться с описанием к этой программе, которое доступно из пунктов "Помощь" и "Справка" её основного меню.(Рис. 4)

3. Ход работы

3.1. Настройка установки

Прежде чем приступить к измерению оптических спектров необходимо настроить установку. Настройка установки включает в себя настройку оптической части на входе в монохроматор и фокусировку излучения на матрице фотоаппарата. Перед настройкой рекомендуется включить компьютер, но не включать фотоаппарат.

3.1.1. Настройка входной оптической части

На этапе настройки оптической части необходимо с помощью коллимационной линзы (см. рис 3) сфокусировать излучение от источника излучения на плоскости входной щели. В этом случае интенсивность излучения подаваемого на входную щель будет максимальна. Обычно, в работе используются линзы с фокусным расстояние около 110 мм, можно рекомендовать устанавливать линзу не далее чем 20 см от входной щели монохроматора, так, чтобы на ней (на щели) формировалось немного уменьшенное действительное изображение источника излучения. При этом расстояние от линзы до источника будет заведомо больше чем двойное фокусное расстояние, и таким образом, между

линзой и источником будет достаточно места для установки кюветы с поглощающими парами.

После установки линзы следует её закрепить на скамье и в дальнейшем не менять её положения. В работе используются ртутная лампа для калибровки и лампа накаливания для основных измерений. Поэтому требуется менять источники излучения. Перемещая новый источник вдоль скамьи нужно найти его оптимальное место-положение по фокусировке излучения на входной щели: в плоскости щели должно быть вновь получено наиболее чёткое и яркое изображение.

Для снятия спектров поглощения потребуется измерить спектр излучения лампы накаливания и спектр этого же излучения, но прошедшего через кювету с парами йода. Здесь нужно будет добавить кювету с парами йода, что приводит к небольшому изменению оптического расстояния между линзой и нитью лампы накаливания, что, в свою очередь, может привести к небольшому размытию изображения нити накаливания в плоскости входной щели. Если этот эффект замечен, то его можно скомпенсировать небольшим изменением положения лампы, так чтобы вновь обеспечить наиболее чёткое изображение нити накаливания на входной щели.¹⁰

3.1.2. Фокусировка изображения спектра

Перед началом фокусировки изображения на матрице фотоаппарата необходимо установить в качестве источника излучения ртутную лампу и убедиться, что входная щель монохроматора закрыта. Далее по пунктам:

1. Включите газоразрядную лампу и проведите настройку входной оптической части, в соответствии с вышеописанными рекомендациями.
2. При выключенном фотоаппарате, наблюдайте спектр излучения лампы через окуляр фотоаппарата. Регулируя ширину входной щели монохроматора, добейтесь среднего уровня яркости наблюдаемой картины. На этом этапе настройки может оказаться, что наблюдаемая картина будет размыта. Это допустимо, в дальнейшем можно будет добиться чёткого изображения.¹¹
3. Включите фотоаппарат и вызовите на компьютере программу *EOS Utility*. Обычно, при включении фотоаппарата операционная система автоматически запускает эту программу.

¹⁰ Описанные процедуры по настройке внешней оптической части необходимы для достижения максимального спектрального разрешения.

¹¹ Видимое изображение может также может быть размытым по причине индивидуальных особенностей глаза наблюдателя: близорукость или дальтоноркость.

4. Выберите в меню программы *EOS Utility* пункт **Удаленная съемка**. В правой части экрана появится окно удалённого управления фотоаппаратом. (см рис 5а)

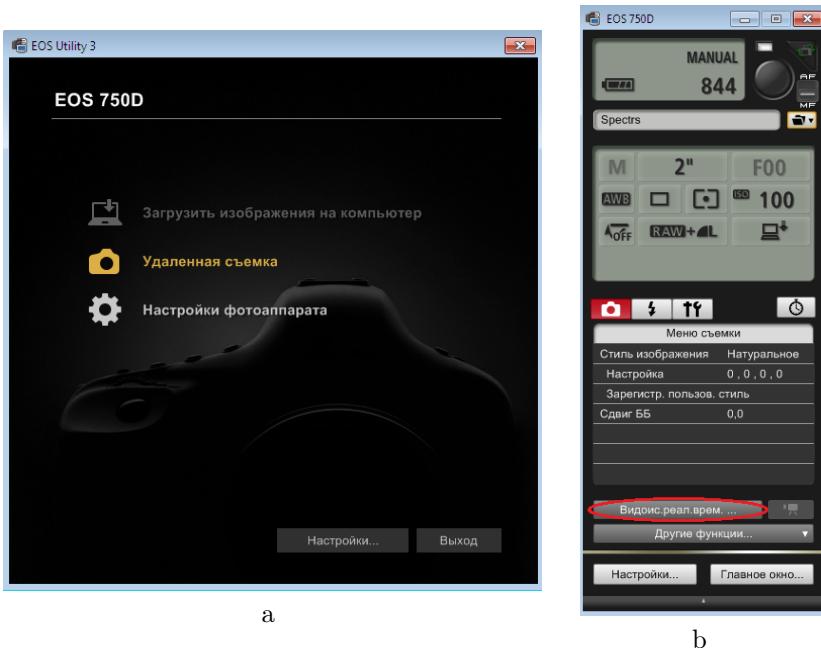


Рис. 5. Вид окон программы EOS Utility

5. Щёлкните мышью по кнопке **Видоис.реал.врем.**(На рис 5б обведена красным). Появится ещё одно окно с изображением распределения излучения фокусируемого на матрице фотоаппарата (см рис 6). Картина на экране должны быть похожа на ту, которая наблюдалась в окуляре в пункте 2.
6. Сфокусируйте изображения спектральных линий на матрице фотоаппарата. Для этого врацайте регулировочный винт линзы 1 (см рис 3) и наблюдайте за шириной спектральных линий. При оптимальной фокусировке линии принимают наименьшую ширину. Для удобства можно увеличить часть изображения в 5 или в 10 раз - в нижней правой части окна визирования расположены соответствующие кнопки (см рис 6 и 7)
7. Вращая барабан монохроматора установите рабочий рабочий спектральный диапазон. Рекомендуется вывести красную часть спектра на правую часть экрана, так чтобы зелёная часть спектра приходи-

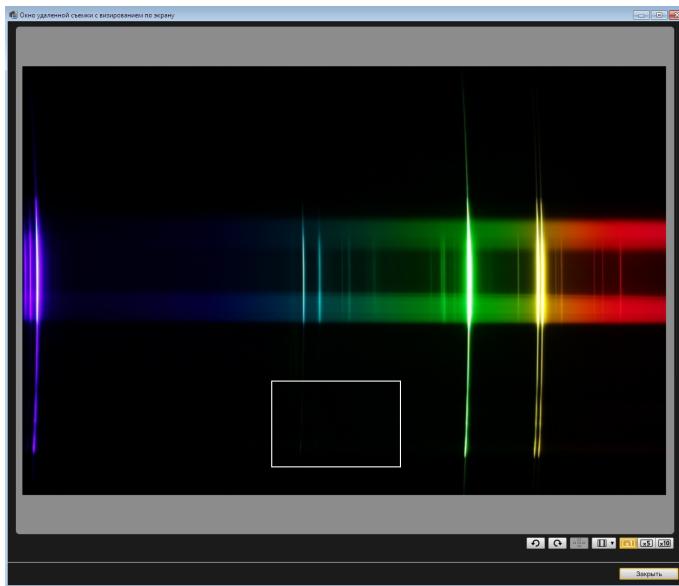
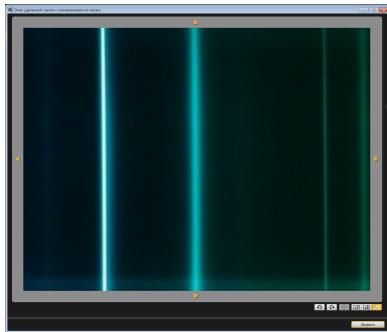


Рис. 6. Окно визирования в режиме реального времени

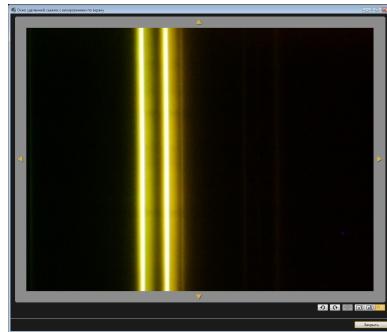
лась примерно на средину экрана - приблизительно так, как показано на рисунке 6

8. Установите ширину входной щели равной примерно 10 мкм, это составляет всего одно маленькое деление на шкале микрометрического винта. При открытии входной щели яркость освещения матрицы резко возрастает, что хорошо видно по яркости отображаемой на экране монитора картинке. Изменяя значение времени экспозиции добейтесь того, чтобы уровень засветки матрицы не был завышен.
9. Убедитесь, что спектральные линии как в левой части матрица, так и в правой имеют свою наименьшую толщину. Из-за дисперсии показателя преломления фокусирующей линзы 2 чёткое изображение линий различной частоты формируется на немного отличающихся друг от друга расстояниях от линзы. По этой причине плоскость матрицы фотоаппарата необходимо устанавливать не строго перпендикулярно оптической оси линзы 2, а с небольшим отклонением от этой перпендикулярности. Если при фокусировке на красную линию, синяя размыается и наоборот, значит фотоаппарат нужно немного повернуть. Крепление фотоаппарата позволяет это сделать - см. рисунок 8.

Дальнейшие измерения проводятся при неизменном положении барабана монохроматора и колиммирующей линзы во входной оптической части.



бирюзовая линия



оранжевый дублет

Рис. 7. Окно визирования при 10-ти кратном увеличении фрагмента изображения



Рис. 8. Крепление фотоаппарата

3.2. Съёмка спектров

Регистрация спектров исследуемого излучения представляет собой обычное фотографирование и достаточно проста, но требует некоторого знакомства.

ства с работой цифровой фототехники. Важно понимать значение таких параметров как время выдержки кадра и число ISO. Первое представляет собой время в течении которого матрица накапливает электрический заряд образующийся в её светочувствительных элементах (пикселях¹²), а второе - фактически соответствует коэффициенту усиления сигнала с матрицы. Надо иметь ввиду, что при увеличении числа ISO, коэффициент усиления увеличивается, но при этом возрастает и уровень шума. Для увеличения сигнала получаемого с матрицы рекомендуется увеличивать время экспозиции кадра, оставляя минимальным значение числа ISO - 50 или 100, в зависимости от модели фотоаппарата.

Также необходимо задать программе *EOS Utility* название директории в которой будут сохраняться файлы с fotosнимками спектров. Для этого нужно нажать кнопку и установить папку для записи спектров.

Внимание! В имени директории не должны присутствовать кириллические буквы и пробелы, это приведёт к ошибке чтения файлов из этой директорией программой *VisSpectra*.

К съёмке можно приступать только после настройки оптической части установки. Рекомендуется сначала провести съёмку всех необходимых спектров, а обработку – позже.

Ход работы при съёмке спектров:

1. Установить ртутную лампу в качестве источника света. Убедиться, что оптическая часть настроена верно, излучение лампы фокусируется на входной щели, на экране монитора наблюдается чёткая картина спектральных линий.
2. Подобрать и выставить приемлемые параметры съёмки с помощью программы *EOS Utility*.
3. Произведите съёмку кадра. Рекомендуется выполнить съёмку нескольких кадров отличающихся временем выдержки. Запишите как минимум один кадр, на короткой выдержке (меньше чем 0,02 секунды), так чтобы основные яркие линии не были засвеченены. На этом кадре будут видны только эти яркие линии. Также зафиксируйте кадр на длинной выдержке (1 или 2 секунды). При этом должен получиться яркий кадр где будут видны многие спектральные линии но основные яркие линии будут сильно засвеченены (см рис 6). Тем не менее, именно эти линии относительно малой яркости в дальнейшем используются для калибровки, так как их достаточно много и они распределены по всему рабочему спектральному диапазону. Запишите названия файлов в которые были записаны данные.
4. Замените ртутную лампу на лампу накаливания. Выдержите лампу накаливания включённой около пяти минут, если она до этого была

¹²Термин *пиксель* исходно относится к матрицам мониторов, которые отображают картинку, а для светочувствительных матриц используют также термин *сенсель* (от слова *sensitivity* - чувствительность), который, однако, менее распространён.

выключена. Это требуется для стабилизации температуры нити накаливания, и как следствие, параметров её излучения.

5. Произведите съёмку спектра накаливания лампы. Важно следить за тем, чтобы не было засветки ни по одному из цветовых каналов. То есть, чтобы уровень сигнала от любого пикселя был немного меньше своего максимального значения. Можно сделать несколько кадров с различающимися временами выдержки.
6. Установите кювету с парами йода. К этому времени кювета уже должна быть разогрета, так чтобы повысилась концентрация паров йода.
7. Подберите подходящую выдержку, и сделайте несколько снимков, также варьируя время выдержки.

Не забывайте фиксировать соответствие между именем файла и описанием того, какой именно спектр в нём записан. Такие параметры как число **ISO** и время выдержки можно просмотреть в *Exif*-данных, включённых в тело файла фотоснимка, и которые можно посмотреть в свойствах файла. (Кликнуть правой кнопкой по имени файла, в выпавшем контекстном меню выбрать пункт "Свойства" и далее выбрать закладку "Подробно")

3.3. Обработка спектров поглощения

Для работы с полученными изображениями спектров используется программа *VisSpectra*, которая позволяет извлекать данные из raw-файлов и строить графики спектральной зависимости интенсивности излучения от длины волны. Подробное описание работы с этой программой дано в самой программе, в соответствующих пунктах её основного меню (см рис 4), а также доступно [по ссылке](#). Ниже описана краткая последовательность основных действий, необходимых для получения графиков спектральных зависимостей и работы с ними.

1. Открыть программу *VisSpectra*
2. [Загрузить](#) файл спектр ртутной лампы полученный на короткой выдержке.
3. [Установить](#) в программе уровень темнового фона
4. [Установить](#) загруженный спектр как калибровочный
5. [Выделить и установить рабочую область](#) на изображении спектра
6. Загрузить файл с более ярким спектром ртути
7. ["Исправить"](#) линии и сформировать рабочий спектр. Перейти на вкладку "Графики спектров".
8. [Заполнить](#) в программе калибровочную таблицу, используя данные о длинах волн из атласа спектра ртути (см рис 14).
9. [Вычислить](#) коэффициенты калибровки и провести калибровку

- Загрузить спектр поглощения паров йода и установить его в качестве активного
- "Исправить" линии, сформировать рабочий спектр и далее построить откалибранный по длине волн спектр. Сохранить спектр поглощения в виде текстового файла.
- Выделить** не менее трёх серий линий поглощения, используя инструменты программы VisSpecta. Пример выделения различных серий минимумов показан на рисунке (см рис 9)
- Сохранить значения длин волн выделенных серий минимумов интенсивности (максимумов поглощения).

Дальнейшая обработка данных производиться вне лаборатории. Основные данные, которые необходимо получить это массивы длин волн различных серий линий поглощения, упорядоченные по убыванию (или возрастанию) длины волн.

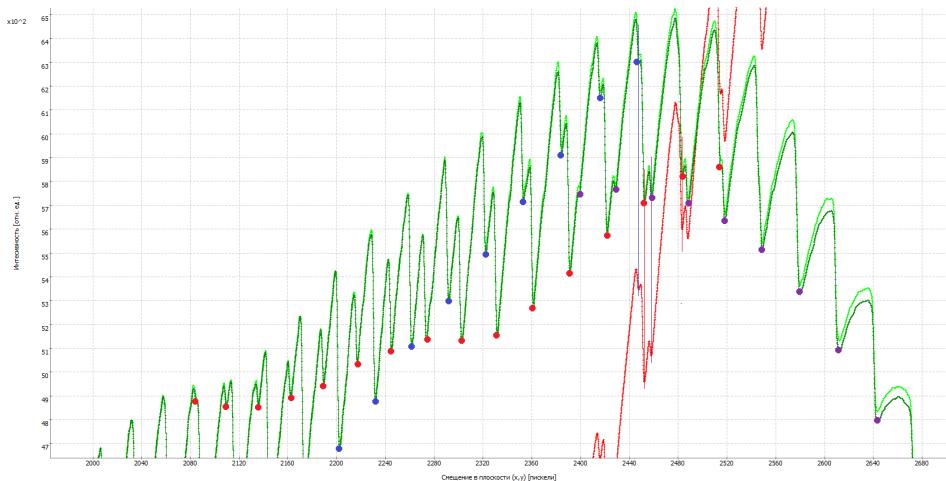


Рис. 9. Фрагмент спектра поглощения паров йода с выделенными тремя различными сериями линий поглощения. Минимумы каждой серии отмечены кружками различного цвета: синим, красным и фиолетовым. Видно, что при переходе от одной серии к другой глубина минимума одной серии постепенно уменьшается, а другой – наоборот, увеличивается. При некотором навыке, можно идентифицировать и другие серии линий поглощения в более длинноволновой части спектра.

3.4. Задание для самостоятельной обработки и анализа

Используя данные полученные из спектральных измерений необходимо вычислить на их основе следующие параметры молекулы йода: величину колебательного кванта для возбуждённого электронного терма $\Delta E_{vib,ex}$ и, аналогично, для основного электронного терма $\Delta E_{vib,gr}$, оценить величину энергии между дном основного электронного терма и дном возбуждённого электронного терма $\Delta E_{el.,ex}$, оценить энергию, необходимую для диссоциации молекулы находящейся на возбуждённом электронном терме $\Delta E_{dis.,ex}$.

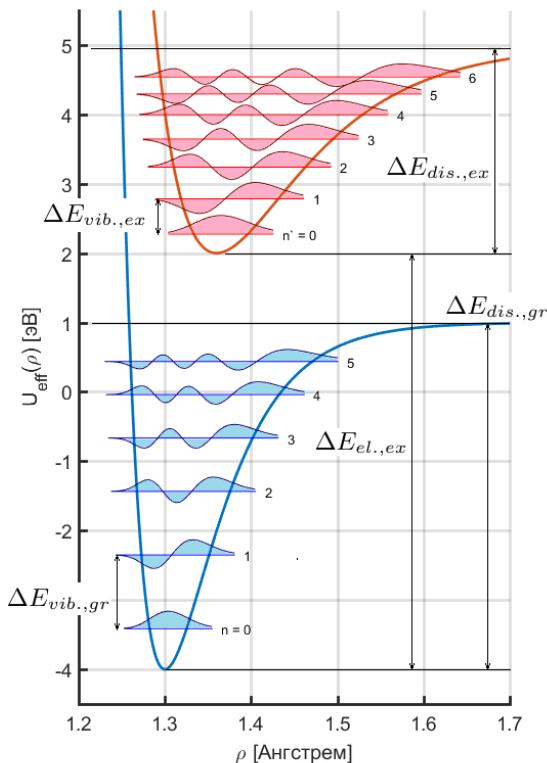


Рис. 10. Колебательный спектр двухатомной молекулы и обозначения энергетических интервалов

А также, при возможности, оценить энергию диссоциации молекулы на основном электронном терме $\Delta E_{dis.,gr}$. Для большей ясности, на рисунке 10 эти значения энергии указаны как интервалы относительно линий энергетического спектра колебательных состояний двухатомной молекулы. Для определения этих параметров необходимо обработать данные полученных серий спектральных минимумов.

3.4.1. График колебательного спектра

Для построения графика энергетического спектра колебательных состояний молекулы в возбуждённом электронном терме необходимо полученные из эксперимента значения длин волн перевести в энергетические единицы (эВ) и упорядочить по возрастанию. Такую процедуру нужно выполнить отдельно для каждой серии. Полученную последовательность значений энергии линий поглощения обозначим как $E_m(n_m)$, где индекс m указывает на номер серии, а аргумент n_m означает номер (или индекс) линии поглощения в заданной серии (с номером m). Исходно, для всех измеренных серий номера n_m принимают значения от 1 до максимального значений N_m равного количеству всех линий в серии m . В дальнейшем, для каждой серии будут определены значения смещения индексов Δn_m и вычислены новые значения индексов $n'_m = n_m + \Delta n_m$, так, чтобы одно и тоже значение индекса n'_m соответствовало одному и тому же энергетическому уровню колебательного спектра возбуждённого электронного терма.

Для определения значения такого смещения можно построить график зависимости первых разностей (см. выражение (17)) от номера линии - для каждой серии. В качестве примера, на рисунке 11 показан такой график. Видно, что зависимости имеют линейный характер, но не совпадают друг с другом, поскольку номер линии поглощения не равен в точности номеру энергетического колебательного уровня, а отличается от него на некоторую постоянную величину, которая обозначена выше как Δn_m . Используя графики для

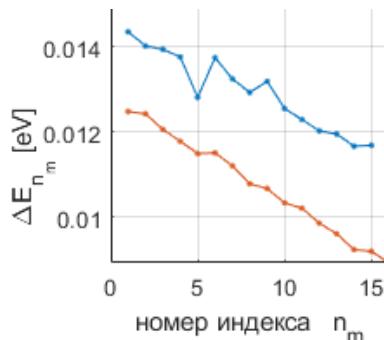


Рис. 11. Первые разности для двух серий

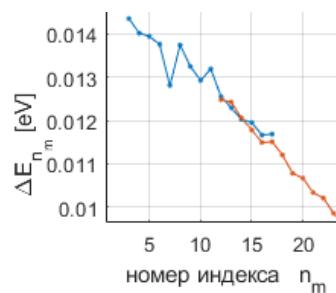


Рис. 12. Первые разности для двух серий со смещённым индексом

первых разностей можно определить значение $\Delta n_m - \Delta n_{m'}$ для серий m и m' . Для этого нужно подобрать такое смещение индекса одной серии по отношению к другой, чтобы график для первых разностей энергии этих двух серий легли на одну прямую. (см. рисунок 12)

Такие смещения индексов можно определить относительно какой-то одной серии линий поглощения. После этого определить номер смещения этой исходной серии так, чтобы наименьшее среди всех серий значение нового индекса $n'_m = n_m + \Delta n_m$ было равно нулю.

Каждая серия полученных значений энергии будет соответствовать переходам с различных колебательных уровней из возбуждённого электронного терма на некоторый один колебательный уровень основного электронного терма, номер которого должен быть равен значению индекса $n'_m = n_m + \Delta n_m$. Поэтому значения энергии в рамках одной серии соответствуют энергиям колебательных уровней возбуждённого электронного терма, отсчитанных от некоторого колебательного уровня основного электронного терма. А разница между кривыми энергий разных серий соответствует разности энергии между соответствующими колебательными уровнями основного электронного терма.

С учётом найденных индексов смещения можно построить графики зависимостей экспериментально найденной энергии $E_m(n'_m)$ переходов от значения индекса n'_m . Для каждой серии такая зависимость должна иметь вид близкий к параболе. На рисунке 13 показаны примеры графиков для двух

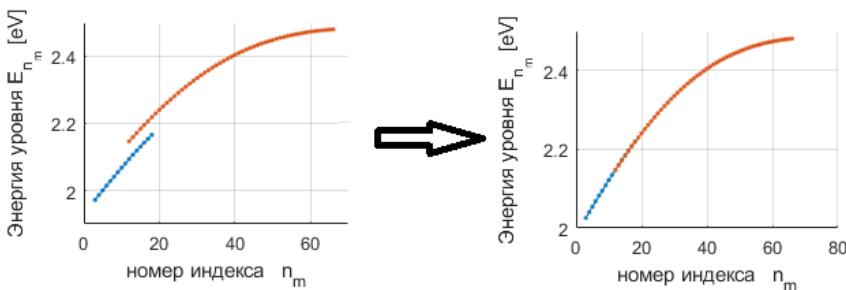


Рис. 13. Примеры графиков зависимостей $E_m(n'_m)$ для двух серий. Также показано, что если к одной зависимости прибавить некоторую постоянную величину, то оба этих графика лягут на одну параболу.

серий. Как видно по левому графику, эти зависимости отличаются друг от друга. Это различие соответствует переходам с двух разных колебательных уровней основного электронного терма на множество различных колебательных уровней возбуждённого электронного терма. Если к нижней зависимости добавить значение разности энергий между колебательными уровнями

основного электронного терма, то обе зависимости должны лечь на одну кривую ¹³, как это видно из графика справа, на рисунке 13.

3.4.2. Параметры электронно-колебательных термов

Для определения основных параметров электронно-колебательных термов рекомендуется придерживаться следующей последовательности:

1. Для каждой серии вычислить значения первых разностей уровней энергии, соответствующих формуле (17)
2. Построить графики зависимостей значений первых разностей энергии уровней от номера этого значения в серии. (см рис 11)
3. Подобрать смещения номеров линий поглощения для каждой серии, такие, чтобы все зависимости укладывались в одну общую зависимость.
4. Определить серию с нулевым индексом первой линии поглощения. Эта линия должна иметь минимальный индекс среди всех линий всех серий.
5. После определения индексов смещения построить график и зависимостей энергий для каждой серии с учётом индексов смещения
6. Убедиться что в области пересечения графиков для различных серий, разница между энергиями остаётся примерно одинаковой. Вычислить значения такой разницы для всех пар серий. Определить квант колебательного движения основного электронного терма – $\Delta E_{vib.,gr}$
7. По данным значений первых разностей определить квант колебательного движения возбуждённого электронного терма $\Delta E_{vib.,ex}$
8. Оценить величину энергии между дном основного электронного терма и дном возбуждённого электронного терма $\Delta E_{el.,ex}$
9. Вычислить значения вторых разниц, соответствующих формуле (18)
10. По формуле (18) вычислить параметр α потенциала Морзе, аппроксимирующего потенциальную кривую возбуждённого электронного терма.
11. Оценить полное число уровней возбуждённого электронного терма. Вывести необходимую формул из вида энергетического спектра потенциала Морзе.
12. Оценить энергию диссоциации возбуждённого электронного терма $\Delta E_{el.,ex}$
13. Вычислить разницу между первыми колебательными уровнями основного электронного терма, например: $\Delta E_{vib.,gr,21} - \Delta E_{vib.,gr,10}$ и $\Delta E_{vib.,gr,32} - \Delta E_{vib.,gr,21}$. Вычислить по этой разнице параметр α для основного электронного терма.

¹³В рамках приближения потенциала Морзе, эта кривая имеет вид параболы

14. Оценить число уровней основного электронного терма, а также энергию диссоциации основного электронного терма $\Delta E_{el.,gr}$

Для всех вычисленных параметров оценить погрешности. В отчёте, помимо численных результатов, предоставить график зависимости уровней колебательного спектра возбуждённого электронного терма от номера уровня.

Контрольные вопросы

1. В чём состоит суть приближения Борна-Оппенгеймера (адиабатического приближения)?
2. Что называют потенциальной кривой электронного терма?
3. Оцените разрешающую способность оптического спектрального прибора, чтобы с его помощью можно было пронаблюдать вращательную структуру линий поглощения.
4. На основе данных полученных в работе сравните энергию электронных и колебательных переходов и оцените корректность формулы (13).
5. Получите вид спектра (15) для потенциала Морзе и количество дискретных уровней.
6. Сформулируйте основное содержание принципа Франка-Кондона.
7. Какое влияние может оказывать вращательное движение молекулы на её колебательный спектр?
8. Оцените среднюю амплитуду колебаний молекулы йода в основном состоянии с учётом наблюдаемого в измерениях термического возбуждения колебательных уровней.

Список литературы

1. *Л.Д. Ландау Е.М. Лифшиц* «Квантовая механика. Нерелятивистская теория» изд. Наука. Москва 1989 (см. Глава XI. 'Двухатомная молекула')
2. *Jens Peder Dahlund Michael Springborg* «The Morse oscillator in position space, momentum space, and phase space» The Journal of Chemical Physics 88, 4535 (1988); doi: 10.1063/1.453761
3. *Г. Герцберг* «Спектры и строение двухатомных молекул» (пер. с англ.) Изд. иностранной литературы, Москва, 1949. 403 с.
4. *K. P. Huber and G. Herzberg* «Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules» Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979
5. *Ципенюк Ю.М.* «Квантовая микро- и макро-физика» Физматкнига, Москва, 2006. 640 с.
6. *А.И. Алексеева, И.Г. Гринман, С.К. Калинин, Ю.А. Кушников, В.Л. Марзуканов* <Атлас спектра ртути>, Изд. академии наук Казахской ССР, Алма-Ата, 1959 г.

(7)

С П Е К Т Р Р Т У Т И

0 б л а с т ь 4 3 3 5 - 6 2 3 5 А

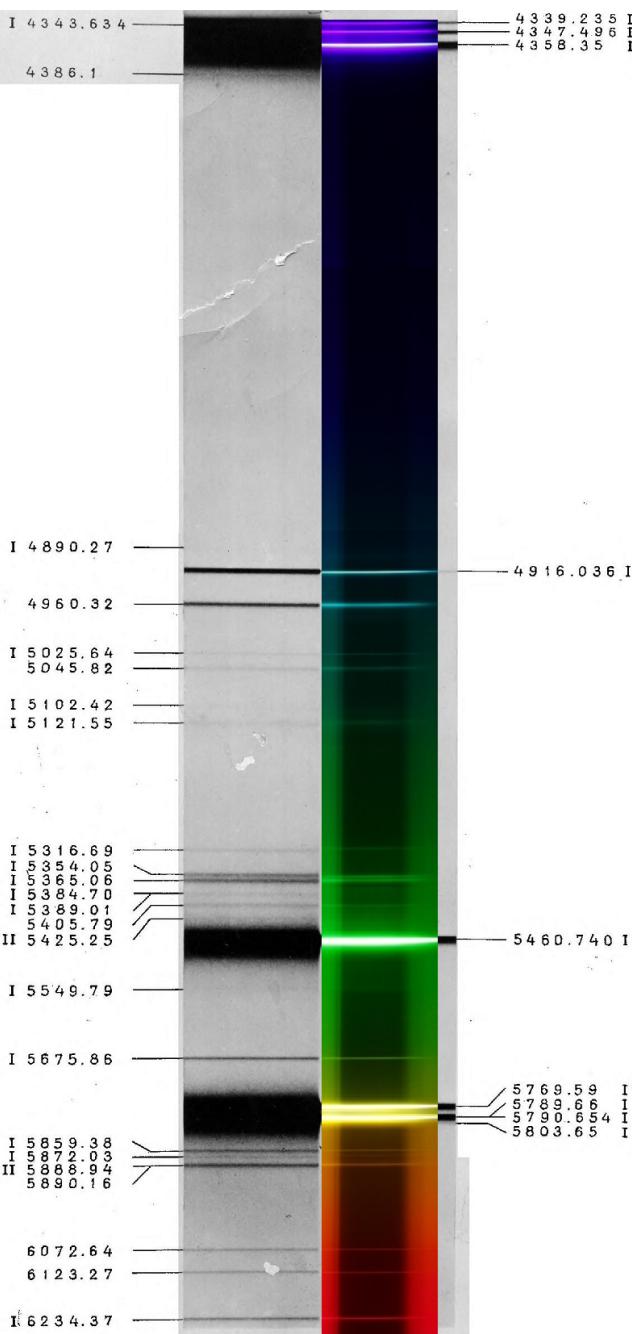


Рис. 14. Спектр линий паров ртути в видимом диапазоне. Лампа ДРШ.