



Лабораторная работа 6.2.3
по курсу «Общая физика»

Исследование спектра поглощения паров йода и брома

Долгопрудный
МФИ
2017

Цель работы: измерить спектры поглощения паров йода (и брома), выделить серии электронно-колебательных переходов, определить параметры потенциала межъядерного взаимодействия в двухатомных молекулах йода (и брома).

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 гав-файлов, газоразрядные ртутная и неоновая лампы, лампа накаливания и герметичные кюветы с парами йода (и брома).

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 положения ядер $\{\vec{R}_i\}$ решение электронной задачи даёт значение энергии электронной подсистемы $-E_n^{el}$, которое, конечно, зависит от положения 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. Различным стационарным энергетическим уровням электронной подсистемы будет 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 $U^{eff}(\rho)$ зависит только от одной переменной ρ . 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 положения одного ядра относительно другого $\vec{\rho}$.³ После разделения переменных и перехода в систему отсчёта связанную с центром масс эта

²Также известно как приближение Борна-Оппенгеймера

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

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]:

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

Это одночастичная задача. Здесь волновая функция $\Psi(\vec{\rho})$ - это часть исходной волновой функции, которая зависит только от расстояния между частицами.

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 оператор Лапласа имеет вид:

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

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 также допускает применение метода разделения переменных:

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

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

⁴здесь предполагается конкретный вид угловой волновой функции: $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos(\theta)) \cdot \exp(i \cdot m\varphi)$, ($l \in \mathbb{Z}$; $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l$), известный как шаровые гармоники - собственные функции угловой части оператора Лапласа в сферических координатах. $P_l^m(\cos(\theta))$ - присоединённые полиномы Лежандра.

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 относительного 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.

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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\chi(\rho)}{\partial\rho^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu\rho^2}\chi(\rho) + U^{eff}(\rho)\chi(\rho) = E\chi(\rho) \quad (8)$$

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:

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

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.

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

1.3. Колебательное движение ядер.

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

$$U^{eff}(\rho) = \frac{\kappa(\rho - \rho_0)^2}{2} + U_0 \quad (10)$$

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:

$$E_n = \hbar\omega_{\text{кол}}(n + \frac{1}{2}) \quad (11)$$

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 квантом 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, вращательным квантом 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 вращательных термов имеет вид:

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} = \omega_{\text{эл}} : \omega_{\text{кол}} : \omega_{\text{вр}} \sim 1 : \sqrt{\frac{m_e}{\mu}} : \frac{m_e}{\mu} \quad (12)$$

Как показывает это соотношение, наибольшее расстояние между реализуется между электронными термами, а наименьшее - между вра-

щательными. 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 вращательных 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. Хорошим модельным приближением для зависимости $U^{eff}(\rho)$, которое позволяет учесть явления ангармонизма колебаний и диссоциации молекулы является, так называемый, потенциал Морзе, который может быть записан в следующем виде:

$$U^{eff}(\rho) = A(e^{-2\alpha(\rho-\rho_0)} - 2e^{-\alpha(\rho-\rho_0)}) + D \quad (13)$$

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

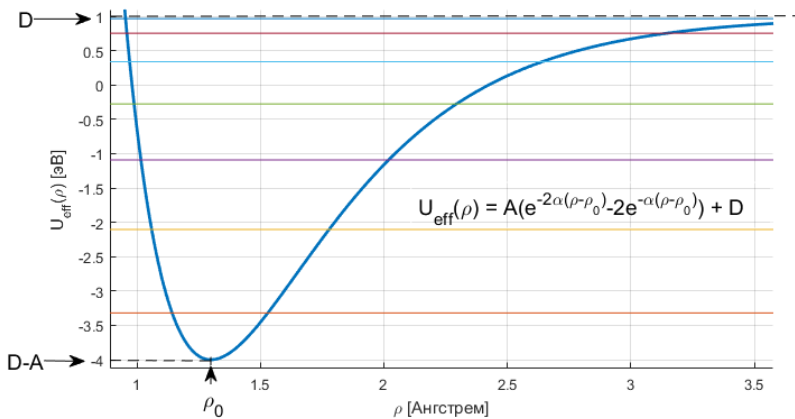


Рис. 1. Вид кривой потенциала Морзе

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 энерге-

тическими уровнями с повышением номера уровня. Выражение для энергетического спектра движения в потенциале Морзе имеет вид:

$$E_n = D - A + \hbar\alpha\sqrt{\frac{2A}{\mu}}\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (14)$$

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

$$E_n = D - A + \hbar\omega_{\text{кол}}\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{4A}\left(\hbar\omega_{\text{кол}}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right)^2 \quad (15)$$

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

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

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

$$\Delta^2 E_n = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{\mu} \quad (17)$$

Для случая потенциала Морзе, значение вторых разностей одинаково для всего спектра, не зависит от номера n . Используя выражения (14)-(17) 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 характерна для переходов сопровождающихся изменением электрического дипольного момента системы. Как известно из курса классической электродинамики, мощность P_{dp} электронного дипольного \mathbf{d} излучения определяется выражением:

$$P_{dp} = \frac{2\ddot{\mathbf{d}}^2}{3c^3} \quad (18)$$

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:

$$\begin{aligned}\Psi_1(\vec{r}, t) &= \psi_1(\vec{r}) \cdot \exp\left(-i\frac{E_1}{\hbar}t\right) \\ \Psi_2(\vec{r}, t) &= \psi_2(\vec{r}) \cdot \exp\left(-i\frac{E_2}{\hbar}t\right)\end{aligned}\tag{19}$$

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:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \alpha\Psi_1(\vec{r}, t) + \beta\Psi_2(\vec{r}, t)\tag{20}$$

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

$$\mathbf{d} = e \cdot \mathbf{r} = e \cdot \int \Psi(\vec{r}, t)^* \hat{\mathbf{r}} \Psi(\vec{r}, t) d^3\mathbf{r}\tag{21}$$

Интеграл в этом выражении можно преобразовать с учётом (20):

$$\begin{aligned}\mathbf{d} &= e \cdot \int \Psi(\vec{r}, t)^* \hat{\mathbf{r}} \Psi(\vec{r}, t) d^3\mathbf{r} = \\ &= e \cdot \int (\alpha'\Psi_1(\vec{r}, t)^* + \beta'\Psi_2(\vec{r}, t)^*) \hat{\mathbf{r}} (\alpha\Psi_1(\vec{r}, t) + \beta\Psi_2(\vec{r}, t)) d^3\mathbf{r} = \\ &= |\alpha|^2 \cdot \mathbf{d}_1 + \beta'\alpha \cdot \mathbf{d}_{21} + \alpha'\beta \cdot \mathbf{d}_{12} + |\beta|^2 \cdot \mathbf{d}_2\end{aligned}\tag{22}$$

Здесь приняты обозначения для дипольных моментов:

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

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 (19) можно установить, что эти значения комплексно-сопряжённые друг к другу: $\mathbf{d}_{12} = \mathbf{d}'_{21}$.

$$\begin{aligned}
\mathbf{d}_{12} &= e \cdot \exp\left(-i\frac{E_2 - E_1}{\hbar}t\right) \int \psi_1(\vec{r})^* \hat{\mathbf{r}} \psi_2(\vec{r}) d^3\mathbf{r} = |\mathbf{d}_{12}| \cdot e^{(-i\omega_{12}t + i\varphi)} \\
\mathbf{d}_{21} &= e \cdot \exp\left(-i\frac{E_1 - E_2}{\hbar}t\right) \int \psi_2(\vec{r})^* \hat{\mathbf{r}} \psi_1(\vec{r}) d^3\mathbf{r} = |\mathbf{d}_{12}| \cdot e^{(i\omega_{12}t - i\varphi)}
\end{aligned} \tag{24}$$

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 Шрёдингера 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 выражение для второй производной дипольного момента:

$$\begin{aligned}
\ddot{\mathbf{d}} &= \beta' \alpha \cdot \ddot{\mathbf{d}}_{21} + \alpha' \beta \cdot \ddot{\mathbf{d}}_{12} = 2 \operatorname{Re} \left(\alpha' \beta \cdot \frac{d^2 \mathbf{d}_{12}}{dt^2} \right) = \\
&= -2 |\mathbf{d}_{12}| \omega_{12}^2 \operatorname{Re}(\alpha' \beta) \cdot \cos(\omega_{12}t + \varphi)
\end{aligned} \tag{25}$$

И для мощности дипольного излучения:

$$P_{dp} = \frac{2\ddot{\mathbf{d}}^2}{3c^3} = \frac{8|\mathbf{d}_{12}|^2 \operatorname{Re}^2(\alpha' \beta)}{3c^3} \omega_{12}^4 \cdot \cos^2(\omega_{12}t + \varphi) \tag{26}$$

Из этого выражения видно, что мощность дипольного излучения зависит от произведения коэффициентов α и β , и от квадрата модуля матричного элемента оператора дипольного момента $|\mathbf{d}_{12}|^2$.

1.6. Принцип Франка-Кондона

Как отмечено выше, различные состояния электронной подсистемы соответствуют различным электронным термам молекулы. Переходы

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.

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 матричного элемента \mathbf{d}_{12} дипольного момента двухатомной молекулы:⁸

$$\mathbf{d}_{21} = e \cdot \int \Psi_2(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_1(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) d^{3n}\{\mathbf{r}\} d^6\{\mathbf{R}\} \quad (27)$$

где n - количество электронов в двухатомной молекуле. Здесь опущен осциллирующий во времени множитель. Используя, в соответствии с (1) запись волновой функции молекулы в виде произведения волновых функций ядерной и электронной подсистем, получим:

$$\begin{aligned} e \cdot \int \Phi_2(\vec{R}_1, \vec{R}_2)^* \Phi_1(\vec{R}_1, \vec{R}_2) d^3\mathbf{R}_1 d^3\mathbf{R}_2 \cdot \int \psi_2(\{\vec{r}\})^* \hat{\mathbf{r}} \psi_1(\{\vec{r}\}) d^{3n}\{\mathbf{r}\} = \\ \int \Psi_2^{nuc}(\vec{\rho})^* \Psi_1^{nuc}(\vec{\rho}) d^3\vec{\rho} \cdot \mathbf{d}_{21}^{el} = \\ \int \psi_2^{nuc}(\rho)^* \psi_1^{nuc}(\rho) d\rho \int Y_{l_2, m_2}^{nuc}(\theta, \varphi)^* Y_{l_1, m_1}^{nuc}(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi \cdot \mathbf{d}_{21}^{el} = \\ \int \psi_2^{nuc}(\rho)^* \psi_1^{nuc}(\rho) d\rho \cdot \delta_{m_1, m_2} \delta_{l_1, l_2} \cdot \mathbf{d}_{21}^{el} \end{aligned} \quad (28)$$

Для пояснения этого принципа 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 ($n' - n$).

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

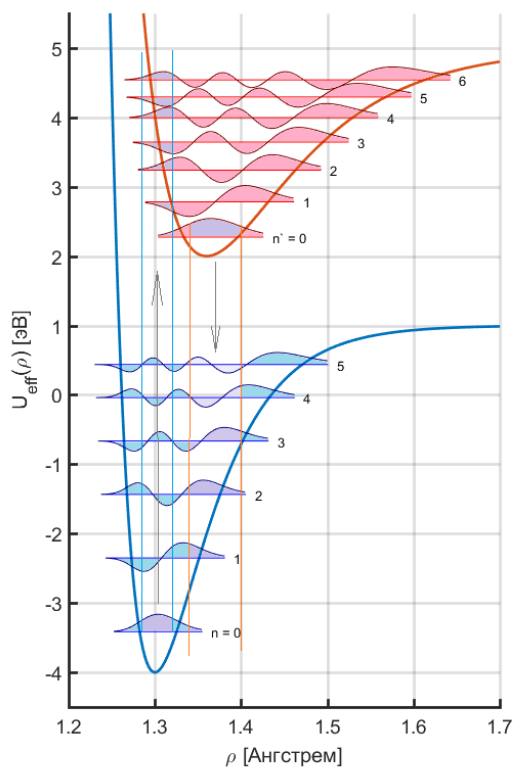


Рис. 2. Электронно-колебательные термы и переходы

В наиболее простой формулировке принцип Франка-Кондона 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 неосциллирующий 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. Устройство цифрового оптического спектрометра

2.2. Схема экспериментальной установки

3. Ход работы

3.1. Калибровка и спектральные измерения

3.2. Обработка спектров поглощения

3.3. Определение параметров межъядерного потенциала взаимодействия двухатомной молекулы