

Laserinducerad fluorescens på I₂-molekyl och vibrationsnivåernas sannolikhet för olika dipolövergångar

Oscar Eriksson (oscerik@student.chalmers.se) och
Nils Patriksson (panils@student.chalmers.se)

16 maj 2020

Sammanfattning

I den här studien används en Czerny-Turner-monokromator för undersökning av jodmolekylens vibrationsnivåer genom laserinducerad fluorescens. Vid fluorescens observeras olika vibrationsövergångar mellan ett exciterat elektroniskt tillstånd och grundtillståndet. Jodmolekylens fluorescensspektrum uppmättes i intervallet 605-680 nm och vibrationsnivåerna bestämdes genom att anpassa resultatet till en teoretisk modell för energiskillnaden mellan vibrationsnivåer. Där erhöles den naturliga frekvensen och dissociationsenergin som $\nu_0 = 6,39 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ respektive $D_e = 2,45 \text{ eV}$ för grundtillståndet $\mathbf{X}\Sigma_{\mathbf{g}}$, vilket stämmer ganska väl med tidigare resultat [1] [2]. Vidare har övergångarnas sannolikheter uppskattas med hjälp av Franck-Condon-principen och jämförts med intensiteterna i det observerade spektrumet. Osäkerheter i jodmolekylens karaktäristiska konstanter och vilken vibrationsnivå som exciterats till i $\mathbf{B}^3\Pi_{\mathbf{u}}$ -tillståndet, ledde till svårigheter att matcha uppmätta intensiteter med beräknade Franck-Condon-faktorer (FCF). I resultatet presenteras även ett fåtal mätningar där rotationsnivåer kunde urskiljas.

Innehåll

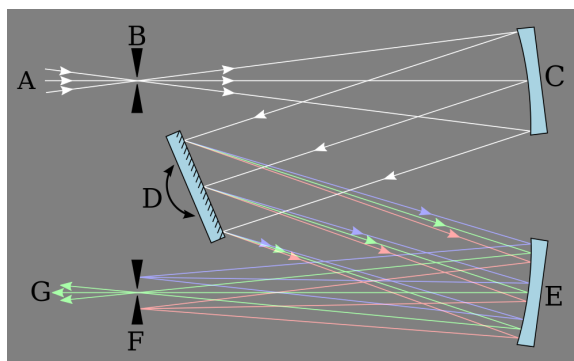
1	Inledning	1
2	Bakgrund och teori	1
2.1	Fluorescensspektrum	2
2.2	Franck-Condon-principen	3
3	Försöksuppställning	3
3.1	Uppställningen för att mäta fluorescensspektrumet	3
4	Utförande	4
4.1	Mätning av fluorescensspektrumet för I ₂	4
4.2	Rotationsnivåernas påverkan på spektrumet	5
4.3	Övergångssannolikheter och Franck-Condon-faktorer	5
5	Resultat	7
5.1	Beräkning av frekvensen v_0 och dissociationsenergin D_e för bestämning av vibrationsnivåerna	7
5.2	Rotationsövergångar och beräkning av FCF	7
6	Diskussion	9
6.1	Felanalys för vibrationsnivåerna	9
6.2	Analys av rotationsnivåerna	9
6.3	Rimligheten i beräknade FCF	10
	Referenser	11
A	Labview	11
B	MATLAB-kod för FCF-koefficienter	13
B.1	Tillhörande funktioner	14
B.1.1	franckCondon.m	14
B.1.2	psi_FC1.m	15
B.1.3	normalizationFactor.m	16

1 Inledning

Jodmolekylen I_2 är en intressant molekyl att studera eftersom den är tung och har många elektroner. Modellering av exciterade tillstånd bygger på observationer på elektronernas olika möjliga tillstånd i molekylen och dess energinivåer. Molekylens energinivåer brukar modelleras med tre olika former av nivåer. Dessa är elektronnivåer, vibrationsnivåer och rotationsnivåer. I den här studien undersöks jodmolekylens vibrationsnivåer genom att observera vibrationsövergångar vid laserinducerad fluorescens. På en utvald vibrationsövergång undersöks även uppsplittring av rotationsnivåer. Vidare analyseras även övergångarnas relativa intensitet genom att beräkna FCF.

2 Bakgrund och teori

Ett sätt att uppmäta ett spektrum är att mäta intensiteten för olika våglängder var för sig. För att dela upp ljuset i separata våglängder kan en gittermonokromator användas. I figur 1 visas en gittermonokromator i Czerny-Turner-konfiguration. Ljuset infaller från en ljuskälla i A och passerar en irisbländare i B. Därefter träffar ljuset spegeln i C som har samma fokallängd som avståndet till irisbländaren. Detta gör att de reflekterade strålarna blir nästan parallella. I D sitter ett reflekterande gitter som reflekterar de olika våglängderna olika vinklar. Spegeln i E fokuserar åter ljuset mot en irisbländare i F. Eftersom varje våglängd fokuseras för sig kommer en förflyttning av irisbländaren i F att släppa igenom ljus av en annan våglängd. Därmed kan ett litet våglängdsintervall selektivt släppas igenom irisbländaren.



Figur 1: Bilden skapad av Feu Renard¹ använd under CC-license².

Vilken våglängd som släpps igenom irisbländaren i figur 1 regleras med hjälp av reflektionsgittret i D. Ljuset som reflekteras mot gittret kommer att skapa diffraktionsmönster enligt

$$d(\sin \theta_{ut} - \sin \theta_{in}) = m\lambda, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1)$$

Vid vinklarna θ_{ut} interfererar ljuset konstruktivt och linjer uppstår [3]. θ_{in} är den vinkel ljuset infaller med och d är gitterparametern. Våglängden λ kommer att påverka var ljuset interfererar och därmed får man en uppdelning av spektrat. Genom att vrida på gittret kan man justera med vilken vinkel ljuset interfererar.

Den ljusintensitet som släpps igenom gittermonokromatorn kan vara mycket liten och därmed behöver en ljuskänslig detektor användas för att detektera ljuset. En fotomultiplikator är ett system där svaga ljusdetektioner genom en kaskadprocess förstärks. Utsignalen är en ström vars värde beror av den ljusenergi som strålat in i fotomultiplikatorn. Genom att titta på karaktäristiken för den fotomultiplikator som ska användas kan förhållandet mellan ström och ljusintensitet utrönas. Förhållandet är ofta våglängdsberoende och brukar beskrivas av parametern "Cathode radiant response".

2.1 Fluorescensspektrum

I ett atomärt spektrum observeras tydliga toppar där våglängden vid varje topp kan användas för att beräkna energin som absorberats eller emitterats av atomen. Samma gäller för molekyler men spektrumet blir då mer av en bandstruktur då det finns fler atomer och valenselektroner. Energin för en molekyl delas upp i elektron-, vibrations- och rotationsenergi enligt

$$E = E_e + E_v + E_r, \quad (2)$$

Dessa energier kan beskrivas som

$$E_{nvJ} = -D_e(n) + hv_0(v + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r_0^2} \approx -D_e(n) + hv_0(v + \frac{1}{2}) \quad (3)$$

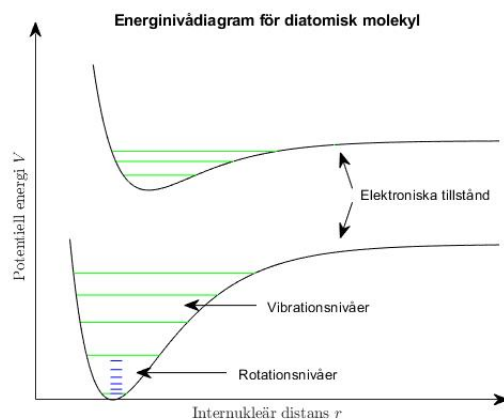
enligt [4] där $D_e(n)$ är disassociationsenergin för en Morse-potential och v_0 är den naturliga frekvensen för just denna molekyl. Energierna illustreras i figur 2.

Vid fluorescens betraktas främst energierna E_e och E_v . Molekylen exciteras då först från grundtillståndet till någon av vibrationsnivåerna i det exciterade tillståndet genom att absorbera en foton. Molekylen återgår sedan till någon vibrationsnivå i grundtillståndet, vilket frigör en foton i processen. Fotonen kommer att ha energin

$$E_f = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda}. \quad (4)$$

En observerad våglängdsförändring $\Delta\lambda$ kommer därmed motsvara en övergångsenergi enligt

$$\Delta E = \frac{hc}{\Delta\lambda}. \quad (5)$$



Figur 2: Energivådiagram för en diatomisk molekyl. Energiernas storleksordning är framhåvd där det gäller att $E_n > E_v > E_r$.

2.2 Franck-Condon-principen

Franck-Condon-principen kan beskriva den relativa intensiteten vid vibrationsövergångar. Intuitivt kan den beskrivas som att tillstånd som ligger nära varandra i rummet med högre sannolikhet övergår till varandra. Om intensiteten från den elektroniska övergången antas konstant och rotationsövergången negleras ges överlappsintegralen mellan vibrationsvågfunktionerna som

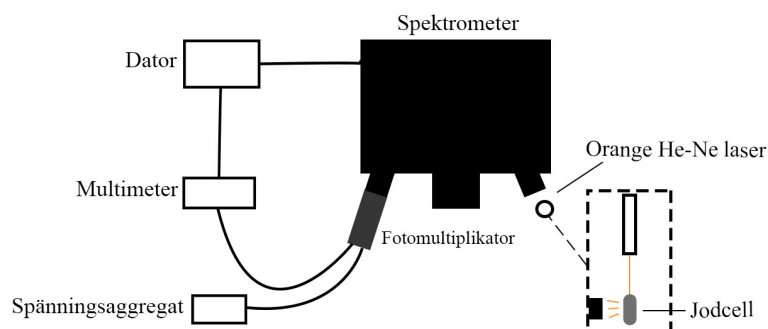
$$I(v', v'') \propto \left| \int_0^\infty \Psi_{v'}(r) \Psi_{v''}(r) dr \right|^2. \quad (6)$$

Integralen i ekvation (6) kallas Franck-Condon-faktorn (FCF) [5]. Här motsvarar v'' och v' grund- och excitationstillståndets respektive vibrationskvanttal. Genom att veta formen på vibrationsvågfunktionerna för grundtillståndet och det exciterade tillståndet kan då FCF beräknas för att förutspå intensitetsmönstret i fluorescensspektrumet.

3 Försöksuppställning

3.1 Uppställningen för att mäta fluorescensspektrumet

I figur 3 visas en skiss av uppställningen som användes för att bestämma jodmolekylens fluorescensspektrum. En orange He-Ne laser med våglängd 612 nm användes för att excitera jodmolekylerna som befann sig i gasform i en behållare, en så kallad *jodcell*. Spektrometern var av modell SPEX 270M och hade en inbyggd gittermonokromator enligt Czerny-Turner konfiguration, se figur 1, och kopplades till en dator för att kunna styra gittrets vinkel och bredden på spaltöppningarna. En Hamamatsu R375 [6] fotomultiplika-



Figur 3: Uppställningen för att bestämma jodmolekylens fluorescensspektrum. Jodmolekyler exciteras genom en orange He-Ne laser vid ingången på en spektrometer. Det utkommande ljuset från spektrometern mäts av en multimeter vid olika våglängder med hjälp av en dator som styr gittret i spektrometern. Datorn registrerar även mätvärdena från multimetern.

tor förstärkte intensiteten på det utgående ljuset som sedan mättes av en multimeter.

Gittermonokromatorn kunde styras genom färdiga Labview-program. För att mäta upp spektrum över ett bestämt våglängdsintervall konstruerades ett eget program baserat på dessa färdiga program, se appendix A.

4 Utförande

4.1 Mätning av fluorescensspektrumet för I_2

Ett Labview-program konstruerades först för att möjliggöra mätsekvenser över ett bestämt våglängdsintervall. I programmet valdes mät-specifikationerna start- och slutvåglängd, steglängden $\Delta\lambda$ och antal punkter n för medelvärdesbildning av intensiteten. Vid mätning med programmet gjordes sekvensiella förflyttningar över våglängdsintervallet där varje iteration börjar med att ställa in spektrometern på rätt våglängd. Därefter medelvärdades intensiteten över n mätpunkter och intensiteten plottades i en graf. Vid varje sekvens sparades intensitetsvärdet i en data-fil specifik för den mätningen.

Inför varje ny dag av mätning kalibrerades spektrometern genom att mäta spektrumet från en natriumlampa. Natriumspektrumet är dominerat av en skarp dublett känd som natrium D-linjerna vid våglängderna 588,9950 nm och 589,5924 nm. Vid kalibreringen säkerställdes först att natrium D-linjerna syntes tydligt genom att justera spaltbredden vid in och utgång på spektrometern. Därefter beräknades hur mycket spektrumet behövde förskjutas för att de uppmätta D-linjerna skulle stämma överens med de accepterade värdena. Den högsta upplösningen på spektrometern var $\Delta\lambda = 0,3$ nm, vilket begränsade hur noggrant kalibreringen kunde göras. Det visade sig även att

avstånden mellan Natriumlinjerna inte var samma som i litteraturen. Avståndet sparades så att eventuella korrigeringar kunde utföras i MATLAB.

För jodmolekylens fluorescensspektrum gjordes fem mätningar i intervallet 605 nm-680 nm. Intensiteten medelvärderas över $n = 5$ mätvärden för samtliga mätningar. Spaltöppningarna vid in och utgång på spektrometern varierades i intervallet 0,02 mm-0,5 mm för de fem mätningarna.

4.2 Rotationsnivåernas påverkan på spektrumet

Vid enstaka mätningar med medelvärden över 5 intensitetsmätningar kunde rotationsnivåer urskiljas. För att få dessa användes in-spaltbredden 0,15 mm och ut-spaltbredden 0,5 mm. Resultaten försökte upprepas med likadana inställningar på spektrometern men det lyckades ej och därför finns endast tre mätningar där rotationsnivåer kan urskiljas.

4.3 Övergångssannolikheter och Franck-Condon-faktorer

Att övergångarnas sannolikheter var olika syntes tydligt i mätningarna då intensiteten för olika övergångar skiljde sig. FCF är proportionella mot intensiteten men hänsyn behövde tas till att fotomultiplikatorn (Hamamatsu R375) hade ett våglängdsberoende [6]. I MATLAB subtraherades först "dark current" från spektrat och sedan skalades intensiteten om.

Ungefärliga sannolikheter för övergångarna beräknades med FCF. Först ansattes potentialer för de två elektrontillstånden genom Morse-potentialer på formen

$$V(r) = D_e(e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}). \quad (7)$$

Potentialen visas i figur 2. Lösningarna till Schrödinger-ekvationen i dessa potentialer valdes till

$$\Psi_v(z) = N_v z^{\lambda-v\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}z} L_v^{(2\lambda-2v-1)}(z)$$

där $\lambda = \frac{\sqrt{2mD_e}}{a\hbar}$, $z = 2\lambda e^{-a(r-r_e)}$, $N_v = \left[\frac{v!(2\lambda-2v-1)}{\Gamma(2\lambda-v)} \right]^{\frac{1}{2}}$

och $L_v^\alpha(z)$ är ett generaliserat Laguerrepolytom [7]. Dessa lösningar ger skillnaden mellan två vibrationsnivåer som

$$E_{v+1} - E_v = hv_0 - (v+1) \frac{(hv_0)^2}{2D_e} \quad (8)$$

där v_0 är någon vinkelfrekvens som relaterar till Morsepotentialen [7].

Vågfunktionerna definierades som funktioner i MATLAB och $|\Psi_v(r)|^2$ plottades för några v för utvärdera deras rimlighet. Därefter beräknades energinivåer i de två Morsepotentialerna. För att förutse från vilket energinivå övergångarna skett adderades fotonenergin motsvarande laserns våglängd till

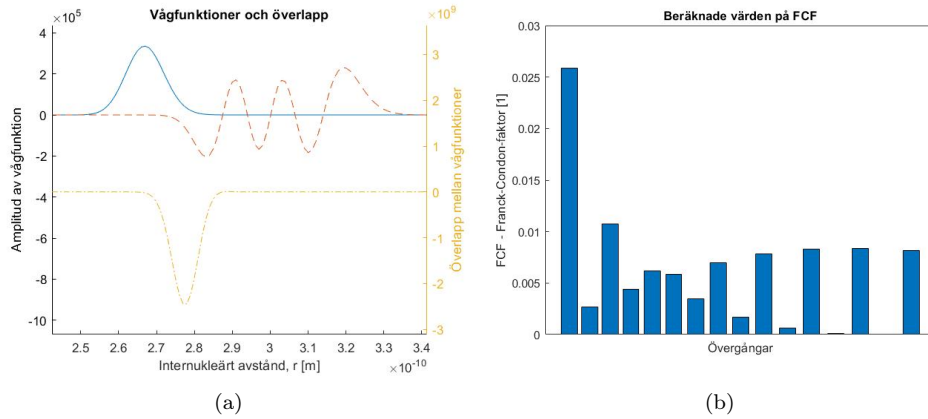
grundtillståndets energi. Enligt modellen presenterad ovan borde lasern excitera till $v' = 5$ i det första exciterade elektrontillståndet $\mathbf{B}^3\Pi_u$. Skillnaden mellan övergångsenergin och fotonenergin från lasern är enligt denna beräkning cirka $2,7 \times 10^{-3}$ eV. Även andra energinivåer testades för att utvärdera FCF:s utseende. Om lasern exciterar från $v'' = 1$ så passar våglängden med $v' = 7$ och motsvarande skillnad mellan övergångsenergi och fotonenergi är $3,9 \times 10^{-4}$ eV.

FCF beräknades sedan genom att beräkna integralen i ekvation 6 med MATLAB-funktionen “integral”. För att undvika “underflow” och “overflow” i MATLAB valdes integralgränserna så att integralen endast går över cirka 3 Å. För Morse-potentialen användes värden från tabell 1. Ett exempel på

Parameter	Grundelektrontillstånd	Första exiterade elektrontillstånd
m	63,4522 u	63,4522 u
r_e	2,6660 Å	2,971 Å
D_e	1,51806 eV	0,50982 eV
a	1,87 Å ⁻¹	1,998 Å ⁻¹

Tabell 1: Värden som använts i beräkning av FCF, från [2].

två vågfunktioner visas överst i figur 4a och nedanför visas deras överlapp. När FCF beräknas görs en integral över överlappet för de vågfunktioner som är aktuella. Koefficienterna för ett fall med en 532 nm (övergång från $v' = 32$ till $v'' = 0$) beräknades som en verifikation och det överensstämde väl med [1] [5] se figur 4b.



Figur 4: I figur (a) visas överst vågfunktionerna för $\mathbf{X}\Sigma_g$, $v = 0$ i heldraget och $\mathbf{B}^3\Pi_u$, $v = 5$ i streckat. Deras överlapp visas nedan i streckat. I figur (b) visas FCF för övergångar från $v' = 32$ till $v'' = 0 - 15$. Dessa FCF stämmer väl med litteraturen [1] [5].

5 Resultat

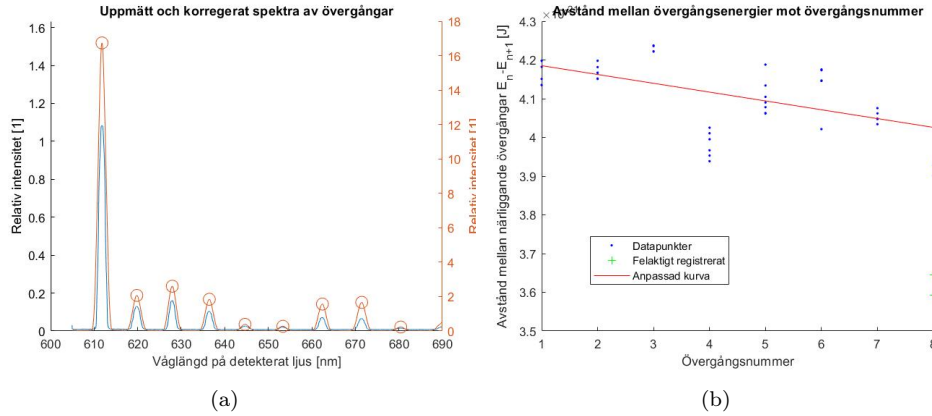
5.1 Beräkning av frekvensen ν_0 och dissociationsenergin D_e för bestämning av vibrationsnivåerna

Datan från mätningarna har anpassats till modellen för energiskillnaden mellan övergångarna enligt ekvation (8). En Morsepotential som given i ekvation (7) har erhållits och därtill energinivåer för vibrationstillstånd. Energinivåerna i elektrontillståndet $\mathbf{X}\Sigma_g$ erhöles

$$E_n = h\nu_0(n + 1/2) - \frac{(h\nu_0(n + 1/2))^2}{4D_e} \quad (9)$$

$$\text{där} \quad \nu_0 = 6,39 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}, 2,45 \text{ eV}. \quad (10)$$

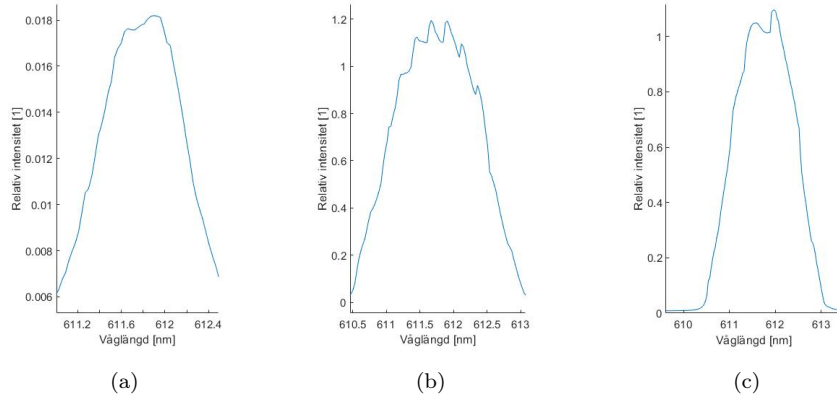
I figur 5b visas mätvärden med övergångsnummer på horisontalaxeln. Avståndet mellan de toppen vid 612 nm och 620 nm i figur 5a motsvarar övergångsnummer 1 och så vidare. Eftersom flertalet mätningar utfördes så syns att mätvärdena avviker något mellan mätningarna. Den anpassade kurvan har $R^2 = 0.2842$. De exkluderade värdena är på grund av att MATLAB-scriptet detekterade punkter som inte var toppar.



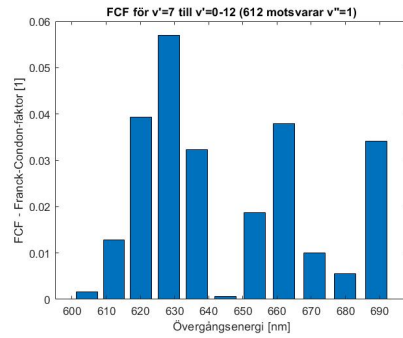
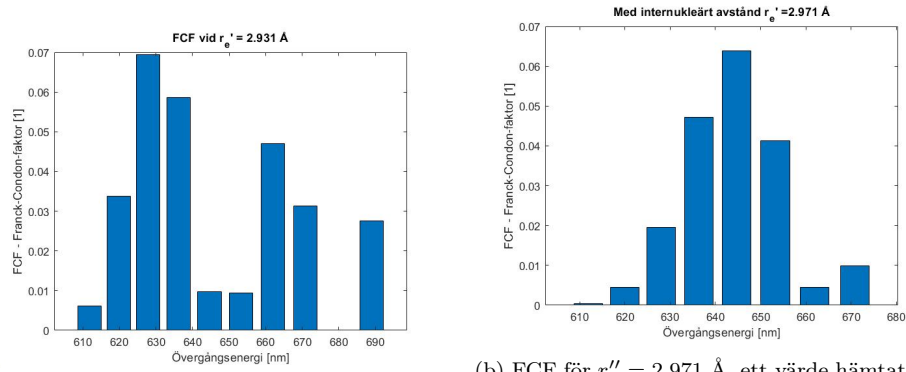
Figur 5: I figur a) visas ett av de spektrum som matats in i scriptet som korregerar datan och hittar intensitetstoppar. I figur b) visas resultaten från de samlade mätningarna. Trenden beror på anakromaciteten hos energinivåerna i Morsepotentialen. Observera den stora osäkerheten i kurvans lutning.

5.2 Rotationsövergångar och beräkning av FCF

Uppspliftringar som liknar rotationsövergångar visas i figur 6. De tre delfigurerna är tre olika mätningar som gav olika synliga övergångar. Observera att i både (b) och (c) verkar toppen delas på mitten. Beräknas energiskillnaden mellan övergångarna fås en separering på $\Delta E_r \approx 0,0013 \text{ eV}$ mellan rotationsnivåerna.



Figur 6: Efter ett antal försök lyckades något som liknar rotationsnivåer lösas upp i spektrumet. På grund av urvalregler skall de vanliga övergångarna delas upp i endast två toppar.



Figur 7: I figurerna visas FCF för de aktuella övergångarna från $\mathbf{B}^3\Pi_u$ till $\mathbf{X}^1\Sigma_g$ och olika v'' . Övergångsenergierna är från det exciterade tillstånd som tillhör varje figur.

Intensiteten kunde matchas ungefärligt med FCF. Ett exempel på överlappsberäkning ges i figur 4a där överst de två vågfunktionerna är plottade och underst deras överlapp. För konstanterna hämtade från litteratur erhöles FCF i figur 7b. För andra liknande värden på det internukleära avståndet fås helt andra koefficienter. FCF för $r'_e = 2,931 \text{ Å}$ visas i figur 7a vilket kan jämföras med amplituden på topparna i spektrumet i figur 5a.

6 Diskussion

6.1 Felanalys för vibrationsnivåerna

Noggrannheten i vibrationsnivåerna bestäms till största del av spektrometers positionssäkerhet för gittret för att ställa in på den våglängd som ska mätas. Enligt manualen stämmer den inställda våglängden med en noggrannhet på $\pm 1 \text{ nm}$ [8]. Vidare uppstår även en osäkerhet med steglängden $\Delta\lambda$ som användes vid mätningarna. Steglängden användes som lägsta möjliga enligt spektrometers specifikationer på $0,03 \text{ nm}$. Det betyder att varje mätning har ytterligare en felmarginal på $\pm 0,03 \text{ nm}$ och det fortplantade felet från dessa bidrag blir då $\delta\lambda = 0,13 \text{ nm}$. Med den första vibrationsnivån vid lasers våglängd på $\lambda = 612 \text{ nm}$ kan vi då uppskatta den maximala felet ΔE för vibrationsnivåerna enligt

$$\Delta E_{\pm} = \frac{hc}{\lambda - \delta\lambda} - \frac{hc}{\lambda + \delta\lambda} \approx 8,6 \times 10^{-4} \text{ eV} \quad (11)$$

De beräknade vibrationsnivåerna finns i ekvation (10). Från figur 5b syns att osäkerheterna är stora och den anpassade kurvan har ett R^2 -värde på endast 0,28. Det syns även i figuren att vissa mätvärden har låg spridning men ändå passar dåligt med modellen. Exempelvis för övergång 2 då mätvärdena ligger ovanför kurvan men värden från alla 6 mätningar ligger på ungefär samma värde. Detta skulle kunna tyda på ett systematiskt fel i uppställningen.

Ett annat möjligt fel som upptäcktes i kalibreringen av utrustningen var att Na-topparna inte hade rätt avstånd mellan varandra. Topparna låg med cirka $0,03 \text{ nm}$ fel avstånd mellan varandra. Eftersom felet är mindre än minsta steglängden på $0,1 \text{ nm}$ kan felet lika gärna ha uppstått vid kalibreringen endast och har inte korrigerats för.

6.2 Analys av rotationsnivåerna

De rotationsnivåer som anses ha detekterats i spektrumet visas i figur 6. På grund av urvalsreglerna så är $J'' = J' \pm 1$ (i ekvation (3)) och därför kommer varje övergång splittras upp i två energinivåer separerade av $2 \cdot \Delta E_r = 4 \cdot \hbar^2 / (2\mu r_e^2) \cdot (J+1)$. I detta fallet borde det därmed vara till rotationsnivåerna $J'' = 138$ och $J'' = 140$ som uppsplittringen sker till.

6.3 Rimligheten i beräknade FCF

De beräknade FCF återger inte de uppmätta intensitetstopparna särskilt bra. Detta kan bero på flertalet orsaker. Exempelvis kan det vara fel i koden som beräknar faktorerna. Detta är inte troligt då FCF från litteraturen går att återskapa med MATLAB-koden.

Något annat som kan ge felaktiga FCF är att de är beräknade för fel övergångar. Det första antagandet var att lasern exciterar I_2 -molekylerna från sitt första elektrontillstånd $\mathbf{X}\Sigma_g$ och första vibrationsnivå ($v'' = 0$) till andra elektrontillstånd $\mathbf{B}^3\Pi_u$ och ($v' = 5$) eftersom det stämde med ungefärligt med laservåglängden. FCF för denna situationen passar mycket dåligt på det observerade spektrat vilket visas i figur 7b och 5a. En möjlig förklaring är att I_2 -molekylerna från början inte är i grundtillståndet ($v'' = 0$) utan istället är något exciterade. Vibrationer i diatomiska gasmolekyler har ungefär en frihetsgrad. Detta gör att vibrationernas medelenergi kan beskrivas som $\langle E \rangle = k_B T / 2$. Om vibrationsnivåerna ligger som $E_n = h\nu_0(v'' + 1/2)$ motsvarar medelenergin $v'' + 1/2 \approx 0,51$ vid temperaturen 317°C och $\nu_0 = 6,395\text{ THz}$. Eventuellt så skulle det kunna finnas elektroner som är exciterade till $v'' = 1$ och FCF för de övergångarna har också beräknats. Att excitera från $v'' = 1$ till $v' = 7$ har övergångsenergi på $2,0263\text{ eV}$ vilket är nära laserfotonenergin. Alla excitationsnivåer $v' = 4 - 20$ testades men sammantaget passar $v' = 7$ in bäst på erhållen data.

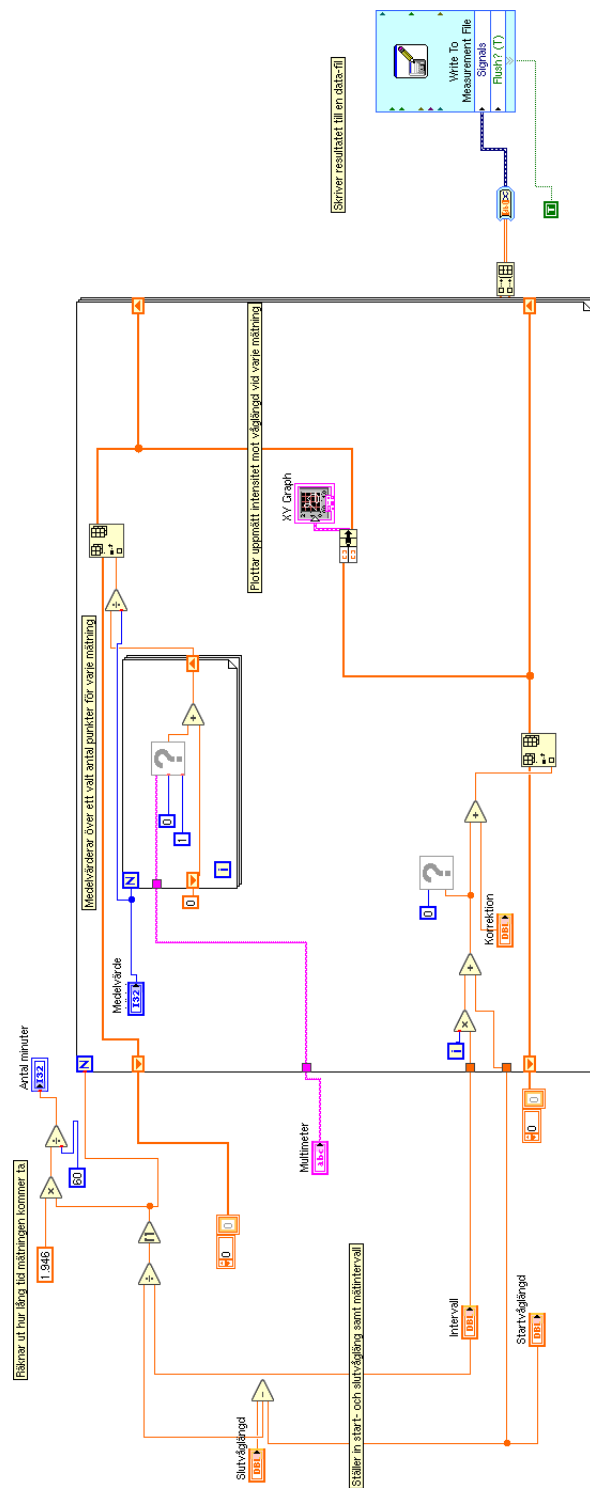
Intensiteten på den första övergången är avsevärt mycket högre än de andra intensiteterna i figur 5a. I figur 4a visas överst hur vågfunktionerna för $v'' = 0$ och $v' = 5$ överlappar. Att den första övergången är hög betyder antingen att både v' och v'' är höga, eller att någon av de är det, som exempelvis i fallet $v' = 32$ (se figur 4b). Dock som tidigare beräknats så är vibrationsenergin i gasen relativt låg och därför borde även v'' vara det. Då kommer laservåglängden att excitera till ett lågt tillstånd även i $\mathbf{B}^3\Pi_u$ och därmed fås inget stort överlapp för den övergången. Varför övergången vid 612 nm har så hög intensitet beror förmodligen på något fel. Exempelvis skulle laserljuset kunna ha reflekteras in i monokromatorn från den metallhållare som jod-cellen placerades i. På plats syntes att metallhållaren reflekterade mycket ljus som inte bara kom från fluorescensen.

Ett annat problem med FCF var de parametrar som användes till Morsepotentialen (se tabell 1). Ett antal rapporter har gått igenom för att hitta bra parametrar ([5] [1] [2] [9]) men värdena varierade. En ändring av exempelvis det internukleära avståndet för $\mathbf{B}^3\Pi_u$ ger annorlunda FCF, se figur 7a. Ett något annorlunda internukleärt avstånd påverkar alltså FCF och 7a passar bra med det observerade spektrumet. I vidare arbeten hade det varit intressant att se hur andra parametrar påverkar FCF och om det är skillnad mellan I_2 -molekyler på grund av exempelvis isotopeffekter [10].

Referenser

- [1] S. B. Bayram och M. V. Freamat, “A Spectral Analysis of Laser Induced Fluorescence of Diatomic Iodine”, s. 8–11, 2015. DOI: 10.1119/bfy.2015.pr.002. arXiv: 1507.02600.
- [2] I. J. McNaught, “The electronic spectrum of iodine revisited”, *Journal of Chemical Education*, årg. 57, nr 2, s. 99–101, 1980, ISSN: 00219584. DOI: 10.1021/ed057p101.
- [3] C. Nordling och J. Österman, *Physics handbook : elementary constants and units, tables, formulae and diagrams and mathematical formulae*. Studentlitteratur, 1987, ISBN: 91-44-16574-9.
- [4] C. t. h. Institutionerna för Teknisk fysik och Fundamental fysik, *Kompendium i KVANTFYSIK DEL 2*, online access, Kurs: Tillämpad kvantmekanik 2019, 2010.
- [5] J. Tellinghuisen, “Laser-induced molecular fluorescence - A physical chemistry experiment”, *Journal of Chemical Education*, årg. 58, nr 5, s. 438–441, 1981, ISSN: 00219584. DOI: 10.1021/ed058p438.
- [6] *PHOTOMULTIPLIER TUBE R375*, HAMAMATSU PHOTONICS K.K., 2010.
- [7] J. P. Dahl och M. Springborg, “The Morse oscillator in position space, momentum space, and phase space”, *The Journal of Chemical Physics*, årg. 88, nr 7, s. 4535–4547, 1988, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.453761.
- [8] *270M Rapid Scanning Imaging Spectrograph/Monochromator*, SPEX, nov. 1992.
- [9] K. King och C. Arnold, “Absorption and Fluorescence of Molecular Iodine”, *Phys. Chem. Lab.*, årg. 1, s. 1–8, 2010.
- [10] M. G. L. Ser, “Identification of Hyperfine Structure Components”, årg. 54, nr 6, s. 335–342, 1985.

A Labview



Figur 8: Labviewkoden som användes för att styra spektrometern.

B MATLAB-kod för FCF-koefficienter

Nedan följer de script och funktioner som använts under projektet.

```
1 %% FRANCK-CONDON-faktorer
2 clc;clear;
3
4 % Fundamental constants:
5 u = 1.660539066e-27; %kg
6 hbar = 1.05457148e-34; %JMM
7 h = hbar*2*pi;
8 c = 2.9998e8;
9 eV = 1.602176634e-19; %joule
10
11 i=0;
12 for r_e = 2.971e-10
13 FCF=[];
14 nm = [];
15 for n=0:15
16     FCF = [FCF franckCondon(1,n,2,32,r_e)];
17     nm = [nm h*c/((energylevel(2,6)-energylevel(1,n))*
18             eV)];
19 end
20 figure(1000+i)
21 bar(nm*1e9,FCF)
22 xlabel('vrigsenergi [nm]')
23 ylabel('FCF - Franck-Condon-faktor [1]')
24 i=i+1;
25 end
26
27
28
29 %% Plottar
30 clf;clc;
31 r = 2.3e-10:1e-12:5e-10;
32
33
34
35
36 hold on
37
38 for el = [1 2]
39     plot(r,morsePotential(el,r))
```

```

40
41     for n = 0:70
42         yline(energylevel(el,n));
43         if abs(energylevel(el,n)- energylevel(1,0) -
44             2.02589) < 0.01
45             el , n
46             abs(energylevel(el,n)- energylevel(1,0) -
47                 2.02589)
48         end
49     end
50
51
52
53 hold off
54
55 %%
56
57 hold on
58 for el = [1 2]
59     plot(r,morsePotential(el,r)+energylevel(el,0))
60
61 end
62
63 yline(energylevel(1,0));
64 yline(energylevel(2,5));

```

B.1 Tillhörande funktioner

B.1.1 franckCondon.m

```

1 function coeff = franckCondon(elec2,n2,elec1,n1,r_e)
2
3 normFactor1 = normalizationFactor(elec1,n1,r_e);
4 normFactor2 = normalizationFactor(elec2,n2,r_e);
5
6 fun = @(rad) (normFactor2.*psi_FC1(elec2,n2,rad,r_e).*
7     normFactor1.*psi_FC1(elec1,n1,rad,r_e));
8
9 coeff = (integral(fun,2.3e-10,5e-10,'AbsTol',1e-12,'
10     RelTol',1e-9,'Waypoints',[2e-10 2.5e-10 3e-10])).^2;

```



```

11 clf;
12 hold on
13 r = 2.3e-10:1e-12:5e-10;
14 plot(r,normFactor2.*psi_FC1(elec2,n2,r,r_e))
15 plot(r,normFactor1.*psi_FC1(elec1,n1,r,r_e),'—')
16 ylabel('Amplitud av v?gfunktion','Interpreter','latex')
17 yyaxis right
18 plot(r,fun(r),'-.')
19 xlabel('Internukle?rt avst?nd, r [m]','Interpreter','
    latex')
20 ylabel('Amplitud av ?verlapp','Interpreter','latex')
21 hold off

```

B.1.2 psi_FC1.m

```

1 function Psi = psi_FC1(elec,n,r,r_e)
2
3 % Fundamental constants:
4 u = 1.660539066e-27; %kg
5 hbar = 1.05457148e-34; %JMM
6 eV = 1.602176634e-19; %joule
7
8 % Constants of iodine -2:
9 D_eIodine = [1.51806*eV 0.50982*eV];
10 betaIodine = [1.87e10 1.998e10]; % per meter
11 r_eIodine = [2.6660e-10 r_e];
12 m = 126.9044*u/2;
13
14 % Selection of constants for this state:
15 D_e = D_eIodine(elec);
16 beta = betaIodine(elec);
17 r_e = r_eIodine(elec);
18
19 % New variables for wavefunction estimation:
20 lambda = (sqrt(2.*m.*D_e))./(beta.*hbar);
21 x = beta.*r;
22 x_e = beta.*r_e;
23 z = 2.*lambda.*exp(-(x-x_e));
24 alpha = 2.*lambda - 2.*n - 1;
25
26 % Parts of wavefunction:
27 N = sqrt((factorial(n).*alpha)./(gamma(lambda-n) ));
28 L = laguerreL(n,alpha,z);
29

```

```

30 % Expression of wavefunction:
31 Psi = N.*z.^(alpha/2).*exp(-z/2).*L;

```

B.1.3 normalizationFactor.m

```

1 function normFact = normalizationFactor(elec,n,r_e)
2
3 %r = 1e-10:1e-13:10e-10;
4
5 size = integral(@(r) psi_FC1(elec,n,r,r_e).^2,2.3e-10,5
   e-10,'AbsTol',1e-12,'RelTol',1e-9);
6 normFact = 1/sqrt(size);

```