

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Фізичний факультет

Кафедра квантової електроніки

Шимон Л.Л., Семенюк Я.М., Дашенко А.Й.,

Скубенич В.В .

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
З СПЕЦІАЛЬНОГО КУРСУ
“ С П Е К Т Р О С К О П І Я ”**

для студентів IV курсу спеціалізації

“квантова електроніка”

Ужгород - 2000

Лабораторна робота №1

РОЗРАХУНОК ТА ЮСТУВАННЯ ПРИЗМАТИЧНОГО СПЕКТРОГРАФА

1. Мета роботи

Навчитись розраховувати, юстувати та експериментально знаходити основні характеристики призматичного спектрографа.

2. Необхідні прилади та матеріали

Ртутна лампа (ПРК-2, ПРК-4), щілина, об'єктиви, призма, екран, лазер (ЛГ-55).

3. Теоретичні відомості

Оптичний прилад, який використовується для дослідження спектрального складу світла будь-якого джерела, називається спектральним приладом. Спектральний прилад дає можливість розділити випромінювання різних частот джерела світла. В цих приладах використовується явище заломлення променів (залежність показника заломлення речовини від довжини хвилі), дифракції або інтерференції світла.

Основною частиною спектрального приладу є диспергуюча частина, в ролі якої може бути використана прозора призма (або декілька призм), дифракційна ґратка або інтерференційний прилад.

Найбільш поширеним типом спектральних приладів є призматичний. Призми для них виготовляють з різних матеріалів в залежності від того, для якої області спектру використовується цей прилад. Для роботи в видимій області спектру служить скло з великою дисперсією (флінт), в приладах для ультрафіолету - кварц або силівін (для $\lambda > 200$ нм) і флюорит (для $\lambda < 200$ нм).

Для роботи в інфрачервоній області використовується кам'яна сіль, силівін, кварц, флюорит та інші спеціальні матеріали. Спектральний прилад, за допомогою якого можна фотографувати спектр, називається спектрографом. Спектрографи характеризуються дисперсією, світлосилою, роздільною здатністю, збільшенням тощо.

Якість спектру в великій мірі залежить від того, наскільки правильно та якісно виконано юстування спектрографа.

3.1. Основні частини спектрографа

Спектрограф складається в основному з п'яти головних частин: щілини S_p , коліматорного об'єктиву O_1 , диспергуючої системи (в нашому випадку призми P), об'єктиву камери O_2 , екрана.

На рис.1 показано хід променів в спектрографі для випадку, коли джерело випромінює три монохроматичні промені з довжинами хвиль λ_1 , λ_2 , λ_3

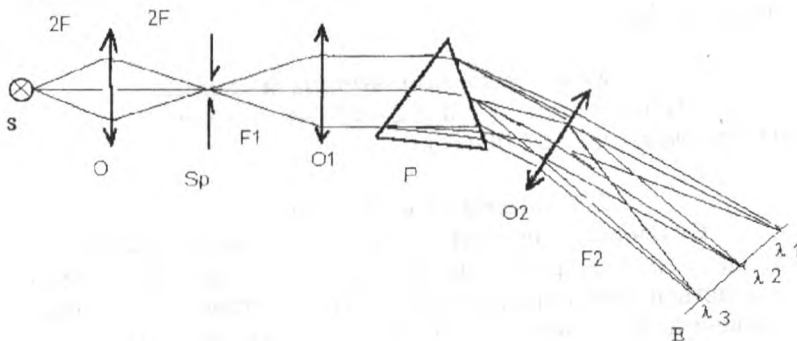


Рис.1. Оптична схема призматичного спектрографа

S - джерело випромінювання, O - лінза освітлювача,
 S_p - щілина, O_1 - лінза коліматора, P - призма,
 O_2 - лінза об'єктива, E - екран

Щілина спектрографа разом з коліматорним об'єктивом складає коліматор. Коліматор використовується для одержання паралельного пучка променів, який направляється на призму. Призма розкладає паралельний пучок променів в ряд паралельних монохроматичних променів різних напрямків. За допомогою об'єктиву камери одержуємо монохроматичні зображення щілини, що і складає спектр.

Крім умови встановлення призми в паралельний пучок променів, її ще необхідно встановити в положення найменшого відхилення променів.

3.2. Хід променів через призму

Під кутом відхилення ми розуміємо кут, складений перетином продовження двох променів, а саме, променя що падає на призму і променя, що виходить із призми (рис.2).

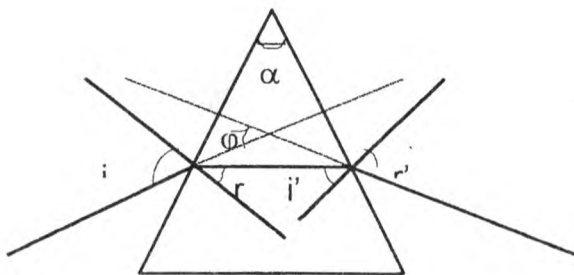


Рис..2. Проходження променів через призму

Легко довести, що кут відхилення може приймати мінімальні значення при деякому значенні кута падіння i (або кута заломлення), тобто що

$$d\varphi/dr = 0, \quad d^2\varphi/dr^2 > 0$$

Виявляється, що ця умова виконується лише у випадку симетричного проходження променів через призму, тобто коли кути r' та r рівні між собою, а також рівні між собою кути i' та i . У випадку рівнобедренної призми промені проходять паралельно основі призми.

З рис.2 видно, що

$$\varphi = (i + r') - (i' + r) = i + r' - \alpha$$

де φ - кут заломлення. Якщо $i = r'$ та $i' = r$, то $r = \alpha/2$. Значить, $\varphi_{\min} = 2i - \alpha$, а кут $i = (\alpha + \varphi_{\min})/2$.

3.3. Кутова та лінійна дисперсія приладу

Кутова дисперсія призми показує зміну кута відхилення φ при зміні довжини хвилі λ , тобто вираз $d\varphi/d\lambda$.

При певному куті падіння i на призму φ залежить від показника заломлення n , а n , в свою чергу, залежить від

$$\text{довжини } d\varphi/d\lambda = d\varphi/dn \cdot dn/d\lambda,$$

де величина $dn/d\lambda$ - дисперсія матеріалу призми. Величину $d\varphi/d\lambda$ можна легко визначити для випадку проходження променів поблизу кута найменшого відхилення, використовуючи зв'язок між цим кутом та показником заломлення:

$$n = \sin i / \sin r = (\sin(\alpha + \varphi_{\min})/2) / \sin \alpha/2$$

звідки

$$\frac{dn}{d\varphi_{\min}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\cos(\alpha + \varphi_{\min})/2}{\sin \alpha/2}, \quad \frac{d\varphi_{\min}}{dn} = \frac{2 \sin \alpha/2}{\cos(\alpha + \varphi_{\min})/2}$$

Оскільки $\varphi_{\min} = 2i - \alpha$; $(\alpha + \varphi_{\min})/2 = i$, то

$$\frac{d\varphi_{\min}}{dn} = \frac{2 \sin \alpha/2}{\cos i} = \frac{2 \sin \alpha/2}{\sqrt{1 - \sin^2 i}}$$

Використовуючи закон заломлення $\sin i = n \cdot \sin i'$, та враховуючи що $i' = \alpha/2$, маємо $\sin i = n \sin \alpha/2$. Тоді

$$\frac{d\varphi_{\min}}{d\lambda} = \frac{2 \sin \alpha/2}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \alpha/2}} \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

З цього виразу видно, що кутова дисперсія призми не залежить від її розмірів, а лише від кута заломлення та від матеріалу призми.

Дисперсія речовини $dn/d\lambda$ визначається за інтерполяційною формулою Гартмана $n = n_0 + c/(\lambda + \lambda_0)^a$, де n , c , λ_0 , a - емпіричні сталі. Знаючи значення n для трьох λ , легко знайти ці сталі величини.

Для більшості сортів скла $a \cong 1$, тоді

$$n = n_0 + c/(\lambda + \lambda_0), \text{ а дисперсія } dn/d\lambda = -c/(\lambda - \lambda_0)^2.$$

В багатьох спектрографах використовується призма з $\alpha = 60^\circ$. Для цього випадку

$$d\varphi_{\min} / d\lambda = 2 / \sqrt{4 - n^2} \cdot dn / d\lambda.$$

Кутова дисперсія декількох послідовно розміщених призм, встановлених під кутом найменшого відхилення, дорівнює алгебраїчній сумі кутових дисперсій окремих призм.

Отже, кутова дисперсія залежить від кількості призм, дисперсії речовини та кута заломлення призми.

Але через велике поглинання світла кількість призм не можна сильно збільшувати, оскільки це може привести до повного внутрішнього відбивання світла.

Знаючи кутову дисперсію та фокусну віддасть об'єктива камери f , можна легко визначити лінійну дисперсію, яка дорівнює

$$dl/d\lambda = f * d\varphi/d\lambda.$$

Лінійна дисперсія є основною характеристикою спектрографа. Вона показує віддасть в мм між двома лініями, що відрізняються на $1 \text{ \AA}$. Практично це показує, скільки $\text{\AA}$ міститься в 1 мм спектру.

Формула справедлива для тих спектрографів, для яких об'єктиви камери є ахроматичними. У випадку неахроматичних об'єктивів площина, в якій одержуємо спектр, буде нахилена під певним кутом до оптичної осі, що приводить до збільшення лінійних дисперсій при даному куті заломлення і фокусній віддасть об'єктива камери. Для такого випадку лінійна дисперсія виражається формулою

$$dl/d\lambda = d\varphi/d\lambda \cdot f_2 / \sin \varepsilon ,$$

де ε - кут нахилу спектру до оптичної осі камери.

Оскільки ахроматичні об'єктиви значно дорожчі, тому в більшості спектрографів в камерах використовуються неахроматичні об'єктиви.

3.4. Роздільна здатність спектрографа

Кожна лінія спектру є дифракційною картиною з головним та побічними максимумами. За критерієм Релея вважають, що два близькі головні максимуми λ_1 та λ_2 , що мають приблизно однакову інтенсивність, можна ще достатньо добре відділити один від другого, якщо головний максимум дифракційної картини для λ_1 співпадає з першим мінімумом дифракційної картини для λ_2 .

Досвід показує, що для розділення двох ліній достатньо, щоб інтенсивність між лініями була не більшою 75% від максимальної. Роздільна здатність виражається співвідношенням $\lambda/\Delta\lambda = R$, де R - безрозмірна величина, яка може змінюватися від декількох сот (для приладів з малими

призмами) до мільйона і більше для великих інтерференційних приладів.

Теорія показує, що гранична роздільна здатність призми пропорційна величині основи призми t та дисперсії речовини призми: $R = t \cdot dn/d\lambda$.

Роздільна здатність декількох однакових призм рівна алгебраїчній сумі роздільних здатностей окремих призм.

$$R = N t \cdot dn/d\lambda ,$$

де N - кількість однакових призм.

Якщо бокова грань призми не освітлена повністю, це приводить до зменшення R . Для такого випадку

$$R = (t_1 - t_2) \cdot dn/d\lambda .$$

Окрім того, практична роздільна здатність завжди менша граничної і залежить від аберації об'єктива, дефектів зернистості фотоемульсії (лінія не різко виражена), оптики, ширини щілини.

Попередні формули для R були одержані в умовах нескінченно вузької щілини, абсолютно монохроматичного світла та чіткого фокусування спектру.

Для кінцевої ширини щілини досягнути цих граничних значень роздільної здатності неможливо. Тому Шустер запропонував наближену формулу, яка дає залежність між теоретичною, інакше кажучи, граничною роздільною здатністю R , та чистотою спектру P , тобто практичною роздільною здатністю для кінцевої ширини щілини, у вигляді

$$P = R \cdot \lambda / (\psi S + \lambda),$$

де S - ширина щілини, а $\psi = d/f_1$ - апертурний кут, під яким з центру щілини видно діаметр d об'єктива коліматора, що має фокусну віддаль f_1 . Якщо $S \rightarrow 0$, то ми знайдемо, що $P \rightarrow R$, тобто чистота спектру рівна його граничній роздільній здатності.

3.5. Світлосила спектрографа

При фотографуванні спектру густина почорніння при інших сталих умовах залежить від кількості променистої енергії, розрахованої на одиницю поверхні, що пройшла через спектрограф. Якщо величину монохроматичного потоку, що падає на одиницю поверхні спектру в середині тілесного кута позначити через E , а величину тілесного кута, під яким енергія збирається на екрані, позначити через w , то мірою світлосили S спектрографа при роботі буде величина освітленості.

Припустимо, що об'єктив коліматора, а також об'єктив камери заповнені, і що їх діаметри D_1 та D_2 рівні, тобто збільшення системи дорівнює одиниці. Повний потік променистої енергії певної довжини хвилі, що проходить через щілину і об'єктив коліматора за одиницю часу, дорівнює

$$E_1 = \varepsilon_1 w_1 l_1 S_1$$

Тут E_1 - кількість променистої енергії, що проходить за одиницю часу через поверхню щілини в середині тілесного кута, рівного одиниці; w_1 - тілесний кут, під яким з центру щілини видно об'єктив коліматора; l_1 та S_1 - відповідно довжина та ширина щілини.

Якби в середині спектрографа не було втрат на поглинання в матеріалах оптики, або на відбивання від її поверхонь, тоді цей потік повністю дійшов би до екрану. В дійсності величина цього потоку $E = \varepsilon w l s$, де l та S - довжина та ширина зображення щілини, що дорівнює частині α потоку E_1 , тобто $\varepsilon w l s = \alpha \varepsilon_1 w_1 l_1 S_1$ і вираз для світлосили має вигляд:

$$C = \varepsilon w = \alpha \varepsilon_1 w_1 l_1 S_1 / l s$$

Якщо підставити $l = l_1 \cdot f/f_1$ та $S = S_1 \cdot f/f_1$ і скоротити на l_1 та S_1 , одержимо

$$C = \alpha \varepsilon_1 w_1 f_1^2 / f^2 A \varepsilon_1$$

Коли діаметри об'єктивів коліматора та камери однакові і повністю заповнені, тоді величини w та w_1 відносяться обернено пропорційно квадратам відповідних фокусних віддалей $w f^2 = w_1 f_1^2$, звідки кінцевий вираз

$$C = \alpha \varepsilon_1 w = A \varepsilon_1 D^2 / f^2$$

Сталий коефіцієнт включає в себе вказані втрати. Значить, світлосила спектрографа залежить тільки від квадрата діючого отвору камери D/f і не залежить від величини відносного отвору камери. Реальна світлосила залежить від втрат, які визначаються величинами α та A . Деколи ці втрати можуть бути достатньо значними.

4. Юстування спектрографа

Якість спектру в великій мірі залежить від того наскільки правильно виконано юстування спектральної установки. Юстування спектральної установки складається з двох таких

етапів: юстування спектрального приладу та юстування системи "спектральний прилад + освітлювальна система + джерело світла" Юстування спектральної установки слід починати з юстування спектрографа.

При юстуванні спектрографа потрібно щоб:

1. оптичні осі коліматора та об'єктива камери знаходились в площині головного перетину диспергуючої системи;
2. щілина була орієнтована паралельно ребру заломлення призми;
3. коліматор давав паралельний пучок променів, тобто, щоб щілина була розміщена в фокальній площині цього об'єктива;
4. призма була встановлена в положенні найменшого відхилення;
5. екран співпадав з поверхнею, на якій розміщений спектр.

Для попереднього юстування спектральних приладів слід користуватися джерелами світла, які дають лінійчатий спектр.

За допомогою лазера, встановленого замість екрана, необхідно встановити на одну оптичну вісь центр щілини, коліматор, призму, об'єктив, лінзу освітлювача та ртутну лампу.

Насамперед встановлюють вхідну щілину в фокальну площину коліматорного об'єктива. Необхідно відмітити, що ця площа буде єдиною для дзеркального об'єктива (ИСП-22) і об'єктивів із скла, виправлених на хроматичну аберацію для певної ділянки спектру.

Паралельність щілини заломлюючому ребру призми встановлюють спочатку грубо (на око), а потім, для покращення якості спектру, більш точно (коли спектрограф уже зібраний). Для цього діафрагмують щілину так, щоб освітлювалася тільки її центральна частина. На екрані одержимо горизонтальну лінію, яка буде очевидно перпендикулярною заломлюючому ребру. Якщо потім щілину відкрити повністю по висоті, то спектральні лінії повинні бути перпендикулярними вказаній лінії.

В положення найменшого відхилення призму встановлюють спостерігаючи зміщення спектру при повертанні призми, міняючи кут падіння.

Накінець, фокусування камери проводять так. Встановивши об'єктив камери на робоче місце, екран переміщують на невеликі віддалі та повертають навколо своєї осі так, щоб на екрані спостерігався чіткий спектр.

Закінчивши юстування спектрографа, замальовують спектр. В цій роботі використовується самий простий метод

освітлення, а саме - освітлення щілини за допомогою однієї лінзи.

Щоб використати весь об'єктив коліматора необхідно, щоб виконувалось рівняння.

$$D' / d = D / f_1$$

де D' та D - діаметри освітлювальної лінзи і об'єктива O_1 ; d - віддаль L від щілини S ; f_1 - фокусна віддаль об'єктива коліматора.

5. Опис установки та хід виконання роботи

Оптична схема установки зображена на рис.1 (інший варіант - на рис.3). Джерелом світла лінійчатого спектру є ртутна лампа (ПРК-4 або ПРК-2).

Вхідна щілина є стандартною (заводською). Об'єктивами коліматора та камери служать скляні неахроматичні лінзи O_1 та O_2 . Диспергуюча частина спектрографа складається із скляної призми, для якої $n_1 = 1,69$, $n_2 = 1,68$, $n_3 = 1,669$ відповідно для спектральних ліній $\lambda = 404.6$ нм, $\lambda = 435.8$ нм та $\lambda = 486.1$ нм HgI.

Роботу необхідно виконувати в такій послідовності:

1. Розрахувати нормальну та номінальну ширину щілини і граничні значення основних характеристик спектрографа (лінійну дисперсію, світлосилу, роздільну здатність) за допомогою розглянутих вище формул.
2. Провести юстування спектрографа (освітити щілину, поставити щілину в фокальну площину об'єктива коліматора, виставивши призму в положення найменшого відхилення, відфокусувати камеру).
3. Замалювати спектр (щілина при цьому має бути такою, щоб лінії були достатньо вузькими та достатньо інтенсивними). Ідентифікувати (ототожнити) одержані спектральні лінії за таблицею, що додається (див. Додаток 1).
4. Побудувати дисперсійну криву (залежність віддалі між спектральними лініями в залежності від довжин хвиль: $l = f(\lambda)$) і визначити експериментально лінійну дисперсію $\Delta l / \Delta \lambda$.
5. Порівняти одержану експериментально лінійну дисперсію з відповідним значенням, одержаним теоретично.

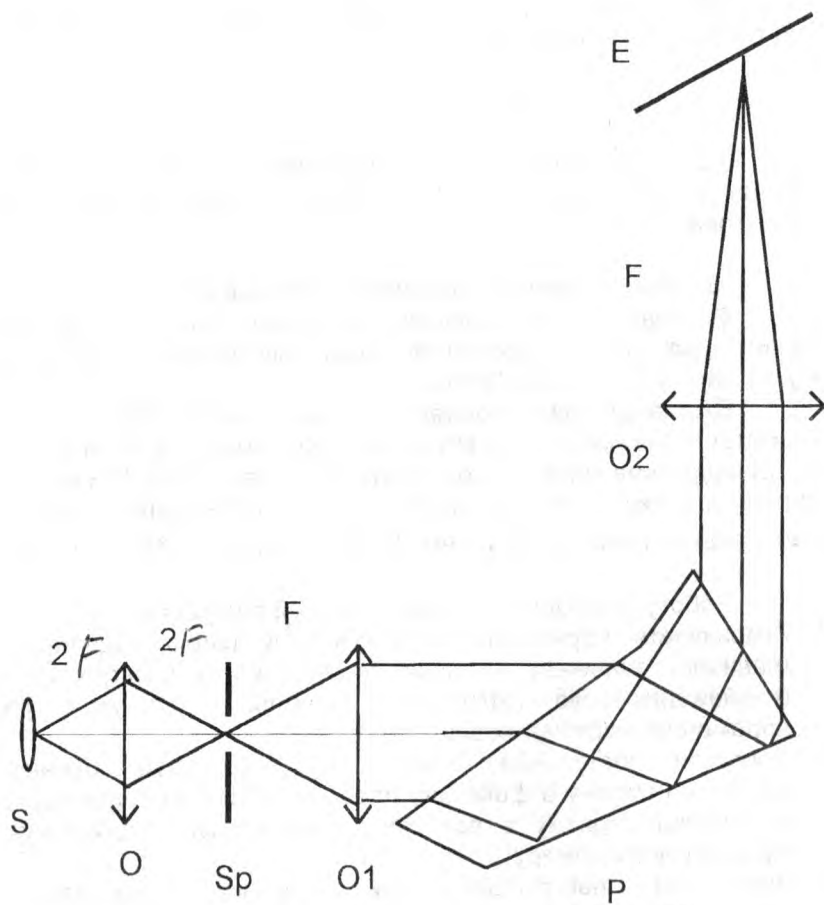


Рис.3. Оптична схема призматичного спектрографа (2 варіант)

6. Контрольні запитання

1. Який оптичний прилад називають спектрографом? Які елементи він включає?
2. Які функції виконують коліматор і об'єктив камери?
3. Призма як диспергуючий елемент. Умови її установки.
4. Характеристики спектрографа: кутова та лінійна дисперсія, роздільна здатність і світлосила, їх взаємозв'язок.
5. Юстування призматичного спектрографа.

Література

1. А.Н.Зайдель, Г.В.Островская, Ю.И.Островская. Техника и практика спектроскопии. - Наука, 1972.
2. А.А.Шишловский. Прикладная физическая оптика. - Физматиздат, 1962.
3. К.И.Тарасов. Спектральные приборы. - Машиностроение, 1977

Додаток 1

Довжини хвиль і частоти деяких спектральних ліній ртуті

Довжина хвилі (в повітрі), Е	Частота см ⁻¹	Інтенсивність	Колір
3650,146	27388,4	500	Ультрафіолетова Ділянка спектру
3654,883	27353,2	200	
3663,276	27290,2	400	
3704,18	26988,9	20	
3801,658	26296,9	2	
3906,41	25591,7	15	
3983,977	25093,4	(400)	
4046,561	24705,4	300	Фіолетовий
4077,811	24516,1	150	
4108,066	24335,5	5	
4339,235	23039,1	20	Синій
4343,634	23015,7	7	
4347,496	22995,3	50	
4358,35	22938,0	500	
4916,036	20335,9	50	Зелено-голубий
4951,9	20188,7	(2)	
4960,32	20154,4	(5)	
4961,89	20148,0		
5460,74	18307,5	2000	Зелений
5769,59	17327,46	1000	Жовтий
5790,654	17264,4	500	Жовтий

Лабораторна робота N 2

РОЗРАХУНОК ТА ЮСТУВАННЯ СПЕКТРОГРАФА З ПЛОСКОЮ ДИФРАКЦІЙНОЮ ГРАТКОЮ

1. Мета роботи

Навчитися розраховувати спектральний прилад з дифракційною ґраткою та дзеркалами, здійснити його юстування, вивчити основні параметри та характеристики такого приладу.

2. Необхідні прилади та матеріали

Дифракційна ґратка (репліка), вгнуті дзеркала, матовий екран, лазер (ЛГ-55 або інший), лінза.

3. Теоретичні відомості

Для одержання спектру того чи іншого джерела світла використовуються спектральні прилади: спектрографи та монохроматори. Диспергуючим елементом в них є скляні (або кварцові) призми або відбиваючі дифракційні ґратки. В залежності від диспергуючого елемента, що використовується, спектральні прилади розділяються на призматичні та дифракційні. В даній роботі використовується дифракційна ґратка. Тому розглянемо основні характеристики дифракційного приладу.

Одержання спектру в дифракційному приладі базується на явищі інтерференції дифрагованих променів світла. Останні одержуються при падінні паралельних променів від коліматора на дифракційну ґратку. Дифракційна картина спостерігається в фокальній площині вихідного об'єктиву (дзеркала), тому тут має місце дифракція Фраунгофера.

Дифракційна ґратка є плоским металічним (алюмінієвим) дзеркалом з великим коефіцієнтом відбивання, на яке нанесена спеціальним різцем велика кількість штрихів (300, 600 або 1200 штрихів на мм). Штрихи мають різну форму (трикутник, пилка та ін.) в залежності від того, для якої ділянки спектру буде використовуватися дана ґратка.

Пучок паралельних променів від вхідного коліматора (див. оптичну схему на рис.1) направляється під деяким кутом до площини дифракційної ґратки. Кут відраховується від перпендикуляра до площини ґратки і називається кутом падіння i .

Дифраговані промені різної довжини хвилі відбиваються під різними кутами φ і називаються кутами дифракції. Монохроматичні промені однакової λ будуть паралельними між собою, тобто відбиваються від різних ділянок ґратки під одним і тим же кутом, тому їх можна зфокусувати в фокальній площині вихідного коліматора (дзеркала).

Умова утворення головних максимумів

$$b \cdot (\sin i + \sin \varphi) = \pm k \lambda, \quad (1)$$

де b - стала ґратки (1/300, 1/600 або 1/1200), k - порядок спектра "+ - додатній, " - " - від'ємний), λ - довжина хвилі.

В випадку $i = -\varphi = \varphi_0$ маємо центральну світлову смугу (спектр нульового порядку). Вліво і вправо від нульового порядку знаходяться додатній та від'ємний порядки спектру. Кутова дисперсія ґратки

$$d\varphi / d\lambda = k / \cos \varphi \quad (2)$$

При малих φ кутова дисперсія є сталою величиною в широкій області довжин хвиль. Ця обставина дає можливість визначити довжини хвиль в спектрі, використавши розрахунки. Для цього достатньо з великою точністю виміряти сталу ґратки (наприклад, електронним мікроскопом).

На відміну від призматичного, де дисперсія змінюється при зміні λ , дифракційний спектр є нормальним, тобто віддаль між лініями з однаковою різницею в довжинах хвиль буде однаковою незалежно від абсолютної величини λ . Це дає можливість значно простіше розшифровувати дифракційні спектри.

Роздільна здатність приладу визначається в основному ґраткою і дорівнює

$$r = kN, \quad (3)$$

де N - повна кількість штрихів ґратки, тобто $N = L/b$, де L - ширина заштрихованої ділянки ґратки.

Лінійна дисперсія визначається рівнянням

$$D = f k / b \cos \varphi \quad [\text{мм} / \text{Е}] \quad (4)$$

де f - фокусна віддаль дзеркала камери (вихідного коліматора), пов'язана з радіусом кривини дзеркала співвідношенням $R = 2f$.

Обернена лінійна дисперсія

$$d = 1/D \quad \text{А/мм} \quad (4a)$$

Світлосила характеризує кількість світлової енергії, що попадає від джерела на вихід приладу. Для дифракційного

приладу величина освітленості ґратки площиною S залежить від віддалі до джерела l , що визначається фокусною віддаллю коліматора. Освітленість поверхні обернено пропорційна квадрату віддалі, тому світлосила дорівнює:

$$\text{Світлосила} = S/f, \quad (5)$$

де S - площа заштрихованої частини ґратки, f - фокусна віддаль дзеркала коліматора.

Відносний отвір визначає світлосилу приладу і пов'язаний з нею так: квадрат відносного отвору дорівнює світлосилі. Тому

$$\text{Відносний отвір} = \sqrt{\text{світлосила}} = \sqrt{S} / f,$$

або

$$\text{Відносний отвір} = 1 / (f_1 \cdot \sqrt{S}) \quad (5a)$$

Ширина і умови освітлення вхідної щілини визначають як інтенсивність спектральних ліній, так і практичну роздільну здатність приладу. Ширина вхідної щілини визначає також форму контура спектральної лінії та поляризацію світла. Слід мати на увазі, що практична роздільна здатність приладу залежить від багатьох факторів, розглянутих в спеціальній літературі.

Ширина геометричного зображення S'_0 вхідної щілини в спектральному приладі залежить від фокусних віддалей використовуваних дзеркал

$$S'_0 = S_0 f_2 / f_1, \quad (6)$$

де f_1 та f_2 - фокусні віддалі відповідно вхідного та вихідного коліматора.

Якщо використані однакові дзеркала $f_1 = f_2$, тоді зображення вхідної щілини не буде потовщеним ($S'_0 = S_0$).

Величина зображення висоти щілини h' визначається співвідношенням, аналогічним (6):

$$h' = f_2 / f_1 h_0 \quad (7)$$

Слід мати на увазі, що вирази (6) та (7) не враховують астигматизму ввігнутих дзеркал, а сферичним дзеркалам властивий значний астигматизм. Для зменшення астигматизму використовуються асферичні поверхні.

Збільшуючи ширину щілини на вході, змінюється контур спектральної лінії. Спочатку освітленість лінії росте, а потім залишається сталою і не залежить від ширини щілини. При цьому змінюється ширина лінії. Збільшити освітленість лінії

можливо лише зменшення фокусної віддалі вхідного коліматора.

Мінімальне значення ширини вхідної щілини, при якому розширення за рахунок дифракції на самій вхідній щілині можна нехтувати, називається "нормальною шириною щілини". Величина S_n залежить від освітленості щілини і дорівнює

$$S_{nk} = 2 \lambda f_1 / D_1 \quad (8)$$

при освітленні вхідної щілини когерентним світлом, або

$$S_{nkk} = \lambda f_1 / D_1 \quad (8a)$$

при освітленні її некогерентним світлом. Нормальна ширина вхідної щілини S_n забезпечує пропускання через вхідне коліматорне дзеркало енергії, що складає приблизно 80% енергії, яка падає на вхідну площину.

На практиці важко здійснити оптимальне освітлення вхідної щілини і повністю використати апертуру приладу. Зокрема важко одержати рівномірне освітлення вхідної щілини від точкового джерела і хорошу роздільну здатність при сильній освітленості ліній в спектрі. Існує багато способів освітлення вхідної щілини при використанні різних джерел. Всі ці способи описані в літературі.

4. Завдання та методика виконання роботи

1. Розрахувати за даними дифракційної ґратки та дзеркал всі параметри спектрографа, зібраного за оптичною схемою, показаною на рис.2. При цьому розраховуються кутова дисперсія, лінійна дисперсія, обернена лінійна дисперсія, відносний отвір, світлосила, нормальна ширина для зеленої лінії $\lambda = 546,1$ нм, роздільна здатність в першому порядку спектру.
2. Побудувати на білому папері кольоровий спектр найбільш інтенсивних ліній ртуті в видимій області (див.Додаток) в масштабі, що відповідає розрахованій лінійній дисперсії та порівняти його з одержаним на екрані.
3. Зібрати макет дифракційного спектрографа за оптичною схемою і провести його юстування.
4. Одержати на матовому екрані спектр ртутної лампи і визначити обернену лінійну дисперсію. Порівняти одержану експериментально величину з розрахованою, використавши побудований теоретично спектр.

5. Методичні вказівки

1. Для розрахунків користуються формулами (2), (3), (4), (4а), (5), (5а), (8а). Всі розраховані величини приводяться в вигляді окремої таблиці з вказаними розмірностями. В цю таблицю слід також внести фокусні віддалі дзеркал та розміри заштрихованої ділянки дифракційної ґратки і кількість штрихів на міліметр.

2. Для побудови спектру використовують таблиці спектральних ліній (див. Додаток 1), листок білого паперу та кольорові олівці. За розрахованою оберненою лінійною дисперсією визначають віддаль між лініями в спектрі і наносять їх на спектр в тому кольорі, який відповідає даній довжині хвилі. На спектр нанести не менше п'яти - шести ліній різного кольору (від синього до червоного).

3. Макет приладу збирається на спеціальних оптичних рейках з використанням рейтерів, на яких закріплені дзеркала, ґратка, щілини, екран, джерело світла, лазер та лінза для освітлення вхідної щілини.

Підбираючи висоту щілини, плоского дзеркала і лазерного променя, добиваються розміщення всіх елементів в одній горизонтальній площині.

Вимірявши висоту над рейкою середини щілини, ставлять на таку саму висоту і центр ґратки. Потім поворотом в горизонтальній та вертикальній площинах вхідного коліматорного дзеркала виводять лазерний промінь на центр ґратки (при цьому вважають, що площина ґратки перпендикулярна рейці). Зараз відповідним поворотом ґратки можна направити лазерний промінь на центр вихідного дзеркала. Відбитий від нього промінь повинен проходити паралельно столу на тій самій висоті від нього, на якій він входить в щілину. В такому випадку всі елементи спектрографа розміщені в одній горизонтальній площині.

УВАГА! Торкатись поверхні ґратки та дзеркал руками або якимись предметами суворо заборонено! ґратка і дзеркала повинні бути закриті кришками, які знімаються тільки на час вимірів та при наладці.

Оскільки вхідний коліматор освітлює ґратку паралельними променями, то віддаль від вхідного дзеркала до ґратки вибирається довільною, але не дуже великою.

4. На рейку перед щілиною ставиться лінза і ртутна лампа і рівномірно (по можливості) освітлюється щілина.

УВАГА! Робота при включеній лампі проводиться лише в скляних світлозахисних окулярах для запобігання опіків ультрафіолетом.

Переміщуючи екран, одержують на ньому найбільш чітке зображення спектру. При цьому можна в невеликих межах переміщати вхідну щілину та екран. Повертаючи ґратку, одержують спектри в різних порядках дифракції. На папері потрібно замалювати зображення спектральних ліній на екрані.

Вимірюючи віддаль між двома яскравими видимими лініями в спектрі ртуті, визначають обернену лінійну дисперсію. Обернену лінійну дисперсію можна також визначити, вимірявши віддаль між нульовим спектром (порядком) і спектральною лінією відомої довжини хвилі.

6. Контрольні запитання.

1. В чому полягає явище інтерференції пучка світла?
2. Дифракційна ґратка як диспергуючий елемент.
3. Основні характеристики дифракційного спектрографа і їх взаємозв'язок.
4. Юстування дифракційного спектрографа.

ЛІТЕРАТУРА

1. А.Н.Зайдель, Г.В.Островский, Ю.И.Островский. Техника и практика спектроскопии. Наука, 1972.
2. А.А.Шишловский. Прикладная физическая оптика. - Физматиздат, 1961.
3. К.И.Тарасов. Спектральные приборы. - Машиностроение, 1977.

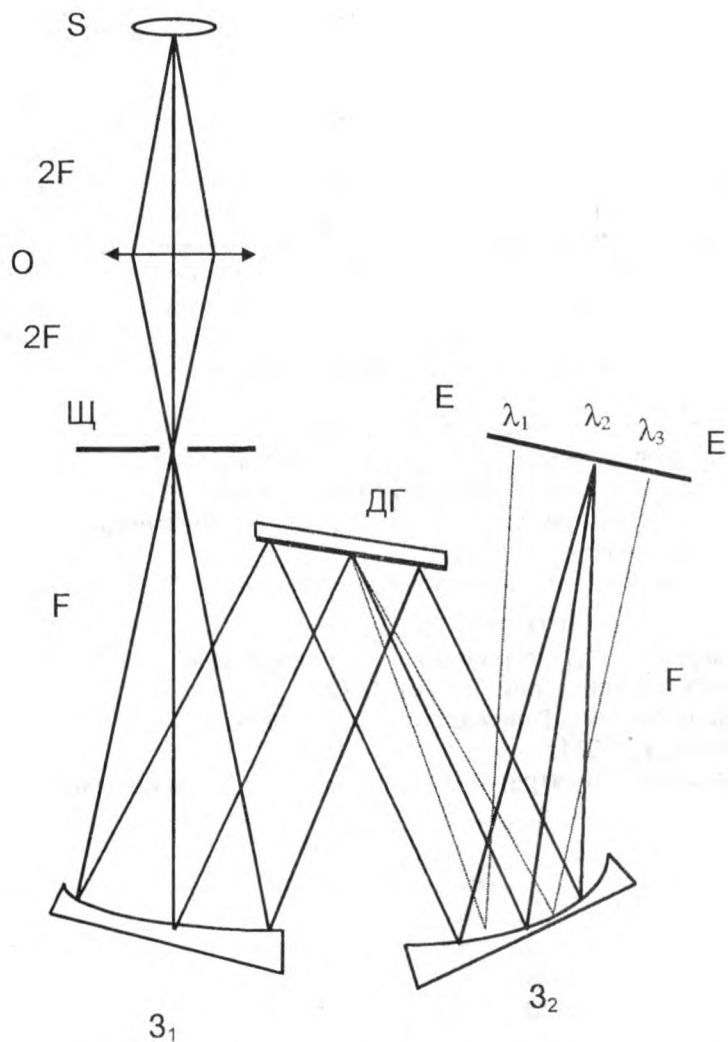


Рис.2. Оптична схема дифракційного спектрографа.
 S - джерело випромінювання, O - лінза освітлювача,
 Щ - щілина, З_1 і З_2 - сферичні дзеркала, ДГ - дифракційна
 ґратка, λ_1 , λ_2 , λ_3 - положення спектральних ліній на екрані

Лабораторна робота N 3

РОЗРАХУНОК СХЕМИ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ І СПЕКТРА АТОМА АБО ІОНА

1. Мета роботи

Навчитися практично розраховувати та систематизувати енергетичний спектр атома або іона.

2. Необхідні прилади і матеріали.

Персональний комп'ютер , програма "SPEKTR".

3. Теоретичні відомості.

Характерний для кожного атома або іона оптичний спектр зумовлений збудженням, як правило, одного з валентних електронів. Тому самими простими будуть спектри атомів з одним валентним електроном, зокрема атомів лужних елементів (розміщені в першій групі періодичної системи). На їх валентний електрон впливає не тільки поле ядра, як в випадку атома водню, але і екрануюче поле електронів атомного остова. Тому рівні атомів лужних металів відрізняються від рівнів атома водню тим сильніше, чим більше Z . Відповідно, в їх спектрах спостерігається декілька серій ліній, найбільш інтенсивні з яких одержали назву головної, різкої (2-га побічна), дифузної (1-ша побічна), та основна фундаментальна). Врахування впливу екранування зовнішнього електрона здійснюється введенням так званого ефективного квантового числа $n^* = n - \Delta$, де n (ціле) - дійсне головне квантове число, Δ - квантовий дефект, який визначається за потенціалом іонізації. При цьому терм записується $T = Rz^2 / (n - \Delta)^2$.

З збільшенням атомного номера лужного металу зростає n найбільш глибокого S терма зовнішнього електрона, а також Δ . Разом з тим, знижується іонізаційний потенціал, внаслідок чого весь спектр зміщується в сторону більших довжин хвиль. Величина Δ (або поправка Рідберга) тим більша, чим більше зовнішній електрон наближається до атомного остатка, тобто вона найбільша для S термів.

3.1. Квантові числа електронів в атомі

Єдиний електрон, що рухається в сферично-

симетричному але не кулонівському полі сил (наприклад, оптичний електрон лужного елемента), завжди може бути охарактеризований двома квантовими числами: головним квантовим числом n та орбітальним квантовим числом l . Згідно квантовій механіці, n можна розглядати як наближену міру довжини області, в якій переважно знаходиться електрон. Різні значення n (1, 2, 3,...) відповідають значенням енергії, які дуже сильно відрізняються. l дає момент кількості руху електрона, який рухається по орбіті, і при заданому значенні n може приймати цілочислені значення від 0 до $n - 1$. Відмінність в енергії між станами з різними l і однаковими n взагалі не настільки велика, як між станами з різними n . Навіть для даних значень n та l можливі декілька різних станів електрона, зумовлених, по-перше, відмінними можливими орієнтаціями вектора l (наприклад, в магнітному полі) і по-друге, спіном електрона $s = 1/2$, який може встановлюватись паралельно або антипаралельно магнітному полю (наприклад, магнітному полю зумовленому l).

3.2. Принцип Паулі

Щоб зрозуміти побудову періодичної системи і періодичність в властивостях атомів і їх схемах енергетичних рівнів, ми повинні ввести нове припущення. Це - принцип заборони Паулі, який перешкоджає заповненню різних оболонок довільними кількостями електронів. Принцип Паулі стверджує: в одному і тому ж атомі не може бути двох електронів, які мають однакову сукупність чотирьох квантових чисел: n, l, m_l, m_s . Крім того, замість цієї четвірки чисел можна також застосовувати квантові числа n, l, m_l та j , де j - повний момент кількості руху окремого електрона (тобто $j = l \pm 1/2$), а m - величина, що відповідає j по напрямку поля ($m_j = j, j-1, \dots, -j$).

Кожна з підгруп з даними n та l підрозділяються в свою чергу в відповідності з значеннями m_s , (данні n, l та m_l) повинно бути ще розподілено на дві підгрупи з $m_s = + 1/2$ і $m_s = - 1/2$.

Число електронів в підгрупі (n, l) дається в вигляді показника при символі, що показує підгрупу. Наприклад, $(2p)^2$ або $2p^2$ представляє 2 р-електрона. Максимальне число електронів, які можуть мати однакові n та l , не вступаючи в протиріччя з принципом Паулі, дорівнює $2(2l + 1)$, оскільки $2l + 1$ - число можливих значень m_l для даного l . Якщо підгрупа або

оболонка містить максимальне число електронів, то вона називається заповненою оболонкою.

Основним станом атома є такий стан, в якому всі електрони знаходяться в самих низьких можливих енергетичних станах. Це такий стан, в якому всі самі глибокі оболонки заповнені лиш настільки, наскільки це дозволено принципом Паулі. Отже, в основному стані не всі електрони є еквівалентними, їх можна розділити на внутрішні та зовнішні електрони. Збуджений стан атомів одержується, як правило, коли самий зовнішній, найменше зв'язаний, електрон переходить на одну з більш високих орбіт (рівнів з великим n). Бувають також збуджені стани, в яких два або більше зовнішніх електронів знаходяться одночасно на більш високих орбітах або в яких один з внутрішніх електронів переходить на зовнішню орбіту. Подібні стани спостерігаються порівняно рідко в оптичних лінійчатих спектрах легких атомів, спостерігаючись частіше в спектрах більш важких елементів, і називаються надзбудженими.

3.3. Зв'язок Рассель-Саундерса

В більшості випадків існує припущення про зв'язок Рассель-Саундерса. Це припущення полягає в тому, що при наявності в атомі декількох електронів, кожний з яких має певні l_i та $s_i = 1/2$, окремі вектори l_i настільки сильно пов'язані один з другим, що стани з різними результуючими L мають сильно відмінні енергії. Дальше припускається, що окремі вектори s_i настільки сильно пов'язані один з другим, що стани з різними результуючими S мають значну відмінність в енергії. Вектори, сильно пов'язані один з другим, завжди необхідно складати в першу чергу. В випадку зв'язку Рассел-Саундерса результуючі L та S пов'язані один з другим не так сильно, створюючи результуючий J . Кожне допустиме значення L може комбінувати з любым можливим S , тобто для кожного стану, що характеризується певним значенням L , спіни можуть мати любі орієнтації, допустимі в квантовій теорії. Взаємодія між L та S дає мультиплетне розщеплення кожного терма, який без цієї взаємодії був би простим.

3.4. Правила відбору для дипольного випромінювання атомів

В випадку електричного дипольного випромінювання строгі правила відбору мають наступний вигляд:

1. $\Delta j = 0, \pm 1$ але перехід $j_1 = 0 \rightarrow j_2 = 0$ заборонений;
 2. $\Delta m_j = 0, \pm 1$, де m_j - магнітне квантове число;
 3. Парність $P = (-1)^{\sum l_i}$ змінюється (вона позначається в вигляді верхнього індекса "о" для непарних термів).
Існують також три наближені правила відбору:
 4. Можливий перехід лише одного електрона, при цьому L змінюється на одиницю $\Delta L = \pm 1$;
 5. $\Delta S = 0$, якщо не можна нехтувати спін-орбітальним зв'язком (як у випадку важких атомів);
 6. $\Delta L = 0, \pm 1$, але перехід $0 \rightarrow 0$ заборонений. Це правило не строге: із збільшенням ΔL переходи поступово слабшають.
- Вказані правила відбору можуть порушуватися внаслідок ядерних збурень, зовнішніх збурень або в випадку двоквантових переходів.

3.5. Одиниці вимірювань

В інфрачервоній ділянці довжини хвиль звичайно вимірюються в мікрометрах. В звичайній оптичній ділянці довжини хвиль вимірюються в нанометрах або в ангстремах. Для дослідження закономірностей в спектрах та зв'язку їх з будовою атома можна замість довжини хвилі спектральної лінії користуватися частотою або величиною пропорційною частоті. Частота (число коливань в секунду) рівна

$$\nu = c_{\text{пов.}} / \lambda_{\text{пов.}} = c_{\text{вак.}} / \lambda_{\text{вак.}},$$

де c - швидкість світла. Таким чином, частота ν звичайно виражається дуже великим числом (для $\lambda_{\text{вак.}} = 100 \text{ нм}$ $\nu = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$). Завдяки цьому, а також внаслідок того, що точність визначення λ може бути значно більшою ніж точність, з якою відомо c , в спектроскопії часто застосовується хвильове число

$$\nu' = \nu / c_{\text{вак.}} = 1 / \lambda_{\text{вак.}} = 1 / n_{\text{пов.}} \cdot \lambda_{\text{пов.}},$$

де $n_{\text{пов.}}$ - коефіцієнт заломлення для даної довжини хвилі в повітрі. Хвильове число ν' є величина, обернена довжині хвилі в вакуумі (розмірність - см^{-1}). Наприклад, $\lambda_{\text{вак.}} = 100 \text{ нм}$, $\nu' = 10000 \text{ см}^{-1}$.

На закінчення слід згадати про електрон-вольт, який дуже широко застосовується в атомній фізиці. Один електрон-вольт рівний енергії електрона, прискореного різницею потенціалів в 1 вольт.

Кінетична енергія, яку здобуває електрон з зарядом e , при проходженні різниці потенціалів V , рівна eV . Тобто один

електрон-вольт еквівалентний $1,6020 \cdot 10^{-19}$ Дж, що відповідає $8066,0 \text{ см}^{-1}$ ($1 \text{ см}^{-1} = 1,2395 \text{ eV}$).

Таким чином, на основі співвідношень

$$E = h \nu (\text{с}^{-1}) = hc\nu' (\text{см}^{-1}) = \text{eV (ев)} = kT (\text{град})$$

можна одержати перехідні коефіцієнти для шкал ν , ν' , E .

4. Методика виконання роботи

1. До початку роботи повторити загальну векторну схему атомів, типи зв'язку, правила відбору і основи систематики спектрів. Оформити теоретичну частину роботи.
2. Користуючись принципом Паулі, записати електронну конфігурацію для основного стану атомів Li I, Na I та K I.
3. Перерахувати енергетичний спектр (в eV) за відомими термами із таблиць Ш.Мур (див. додаток -таблицю енергій станів атомів).
4. Розрахувати довжини хвиль дозволених переходів на основний і самі низькі збуджені рівні для 4-х спектральних серій атомів Li I, Na I, K I.
5. Побудувати схему енергетичних рівнів і розрахованих переходів з використанням спектроскопічної символіки.
6. Оформити звіт, зробити висновки.

ПРИМІТКА. Для виконання пунктів 3, 4 і 5 завдання роботи використовується персональний комп'ютер (IBM286 або інший) та програма "SPEKTR". При цьому необхідно:

- Увімкнути живлення комп'ютера та відео монітора.
- Після завантаження оболонки "NORTON" знайти файл "spektr.bas" і запустити його на виконання
- Виконувати подальші інструкції по роботі з програмою, що виводяться на монітор в міру виконання завдань.
- Закінчивши роботу вийти з програми і вимкнути живлення комп'ютера.

5. Контрольні запитання

1. Спектри атомів з одним валентним електроном.
2. Квантові числа електронів в атомі, принцип Паулі.
3. Заповнення електронних оболонок атомів.
4. Зв'язок Рассель-Саундерса, умови його застосування.

ЛІТЕРАТУРА

1. С.Э.Фриш. Оптические спектры атомов. - М., 1963.
2. S.Morres. Atomic energy levels. - NBS, 1968.

Додаток

Таблиця енергій станів атомів Li I, Na I, K I (в см^{-1})Li I. Основний стан $2s^2S_{1/2}$; потенціал іонізації 5,39 eV

Терм \ n=	2	3	4	5
ns $^2S_{1/2}$	0	27206	35012	38299
np $^2P_{1/2,3/2}$	14903 / 14904	30925	36469	39015
nd $^2D_{3/2,5/2}$		31283,08 / 31283,12	36623	39094
nf $^2F_{5/2,7/2}$			36630	39104

Na I. Основний стан $3s^2S_{1/2}$; потенціал іонізації 5,14 eV

Терм \ n=	3	4	5	6
ns $^2S_{1/2}$	0	29739	33201	36373
np $^2P_{1/2,3/2}$	16956 / 16973	30266 / 30272	35040 / 35042	37296 / 37297
nd $^2D_{3/2,5/2}$	29172,85 / 29172,90	34548	37036	38387
nf $^2F_{5/2,7/2}$		34588	37057	38400

K I. Основний стан $4s^2S_{1/2}$; потенціал іонізації 4,34 eV

Терм \ n=	4	5	6	7
ns $^2S_{1/2}$	0	21026	27450	30274
np $^2P_{1/2,3/2}$	12985 / 13042	24701 / 24720	28999 / 29007	31069 / 31074
nd $^2D_{3/2,5/2}$	27397 / 27398	30185,18 / 30185,69	31695	32500*
nf $^2F_{5/2,7/2}$	28127	30605	31953	32500*

Примітка : дані, відмічені знаком (*), фіктивні

Лабораторна робота N 4

ЗАПИС ТА РОЗШИФРОВКА СПЕКТРІВ АТОМІВ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ

1. Мета роботи

Ознайомитися з теорією атомів з замкнутими зовнішніми оболонками. Одержати спектри атомів одного з інертних газів, провести їх ототожнення. Побудувати діаграми рівнів енергії, нанести на них з врахуванням правил відбору переходи, що спостерігаються, та пояснити їх.

2. Необхідні прилади та матеріали

Джерела збудження спектрів та блоки їх живлення, спектральний прилад (монохроматор), фотоелектрична система реєстрації випромінювання (ФЕП в поєднанні з підсилювачем), самопишучий прилад, блок живлення фотопомножувача.

3. Теоретичні відомості

Якщо атом має два і більше оптичних електронів, то внаслідок їх взаємодії між собою схема енергетичних рівнів ускладнюється. Строго кажучи, стани системи електронів і ядра, що утворюють атомну частинку, можна розглядати лише в цілому. Однак, як наближену до найбільш застосовуваної моделі реального атома як правило використовується так зване наближення центрального або самоузгодженого поля. В цьому наближенні приймається, що кожний з електронів атома рухається в деякому ефективному потенціальному полі, створюваному ядром та іншими електронами. Причому це поле носить центрально-симетричний характер і однакове для всіх електронів (в силу їх тотожності).

Атоми інертних газів. Атоми інертних газів (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) характеризуються замкнутою оболонкою, що складається з двох s та шести p - електронів. Цій замкнутій оболонці s^2p^6 відповідає рівність нулю всіх трьох квантових чисел L, S, j . Таким чином, єдиний стан, що відповідає електронній конфігурації s^2p^6 - це стан $^1S_0$, який і є нормальним для всіх інертних газів. На відміну від атомів з заповненою ns^2 - оболонкою, електрони якої порівняно легко збуджуються (наприклад, He, Hg) для збудження одного з p -електронів заповненої оболонки потрібна значна затрата енергії - від 21,56 еВ для неона до .

10,74 eV для радона, тобто оболонка pr^6 володіє особливою стійкістю, що і зумовлює хімічну неактивність даних елементів і їх газоподібний стан при звичайних температурах.

Спектр атома інертного газу по своєму характеру є двоелектронним спектром, оскільки оболонка pr^5 , в якій не хватає одного р-електрона до повного заповнення, дає дублетний терм $^2P^0$, як і один р-електрон. Однак розташування рівнів різко відрізняється від розташування рівнів для двоелектронної системи при наявності нормального зв'язку. Спін-орбітальна взаємодія спінового моменту S' та орбітального моменту L' остова настільки значна, що їх складання в повний момент остова j' не змінюється взаємодією з зовнішнім електроном. Тому не має змісту складати момент L' остову з моментом L зовнішнього електрона в повний момент L згідно до схеми нормального зв'язку. Тут має місце так званий $j-j$ зв'язок.

При цьому втрачають фізичний зміст квантові числа L та S , фізичний зміст зберігає лише повний момент електронної оболонки атома j і відповідне йому квантове число j . Наприклад, для двох електронів

$$j_1 = l_1 + s_1, \dots, l_1 - s_1; j_2 = l_2 + s_2, \dots, l_2 - s_2; j = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|.$$

Строгими правилами відбору для спектральних переходів в цьому випадку будуть

$$a) \Delta j = 0, \pm 1 \text{ (крім } j_1 = 0 \rightarrow j_2 = 0);$$

б) парні терми комбінують з непарними (парність терма визначається за $\sum_i l_i$ всіх і електронів, що утворюють електронну конфігурацію даного терма).

Перехід від $[L-S]$ -зв'язку до $[j-j]$ -зв'язку відбувається при зростанні атомного номера z і з ростом головного квантового числа n , тобто спочатку для високозбуджених станів, коли збуджений електрон пов'язаний з другими електронами порівняно слабо. Тому, в результаті взаємодії повного моменту електронів остова j з орбітальним моментом збудженого електрона l , виникає ряд станів $j' + l, \dots, j' - l$. В кінцевому рахунку враховуються і дві можливі орієнтації спінового моменту збудженого електрона $S = \pm 1/2$. Таким чином, коли в атомі можна виділити взаємодіючі між собою підгрупи електронів, здійснюється проміжковий тип зв'язку - $|(j, l) S|$ - зв'язок.

Суттєво відмітити, що число станів атома, що відповідають певній конфігурації, не залежить від типу зв'язку,

хоча при зміні типу зв'язку порушується правило інтервалів змінюється відносна інтенсивність ліній в мультиплеті.

У інертних газів здійснюється підгрупа на п'яти пр-електронах, з якою взаємодіє шостий nL -електрон. Підгрупа із п'яти еквівалентних пр-електронів може знаходитися в двох станах: $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$, тобто характеризуватися значеннями квантового числа $j' = 1/2$ та $3/2$ (штрих означає, що воно відноситься не до атома в цілому, а лише до певної пігрупи електронів). В випадку проміжкового типу зв'язку можлива взаємодія моменту j' , що відповідає цьому квантовому числу j' , з орбітальним моментом шостого електрона l' , в результаті чого виникає ряд станів, що характеризуються квантовим числом j'' , відмінним один від одного на одиницю і заключених між $j' + l'$ та $j' - l'$.

$$j' + l' + j''$$

І на кінець, потрібно прийняти до відома можливість двох різних орієнтацій спінового моменту електрона $n'l'$. Це приводить до того, що кожний із станів ($j' + l'$) розпадається на два, які характеризуються значеннями квантового числа $j = j'' + S$.

Розглянемо, як приклад, символічне позначення рівня, який відповідає електронній конфігурації $3S3p^54s$ збудженого атома Ar.

Ar знаходиться в станах $^2P_{1/2,3/2}$

$$\begin{aligned} \text{а) } j' &= 1/2; j'' = j' \pm l' = 1/2 \pm 0 = 1/2; \\ &\quad \left\{ \begin{array}{l} 0 - \text{символіка } Ar^*I \ 4s'[1/2]_0^0, \\ j = j'' + S = \left\{ \begin{array}{l} 1 - \text{символіка } Ar^*I \ 4s'[1/2]_1^0; \end{array} \right. \end{array} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{б) } j' &= 3/2; j'' = j' \pm l' = 3/2 \pm 0 = 3/2 \\ &\quad \left\{ \begin{array}{l} 1 - \text{символіка } Ar^*I \ 4s[3/2], \\ j = j'' + S = \left\{ \begin{array}{l} 2 - \text{символіка } Ar^*I \ 4s[3/2]. \end{array} \right. \end{array} \right. \end{aligned}$$

В загальному вигляді символічне позначення рівня збудженого атома інертного газу $|(j, l)s|$ - зв'язку записується наступним чином:

$$Ar^*I (... ns^2np^5)n'L[j'']_{\text{парність}},$$

де L записується зі штрихом L'' , якщо даний рівень прямує до $^2P_{1/2}^0$ і без штриха - L , якщо даний рівень прямує до $^2P_{3/2}^0$.

4. Опис експериментальної установки

В даній роботі використовується експериментальна установка, яка складається із джерела збудження спектрів, спектрального приладу та фотоелектричної системи реєстрації випромінювання. Блок-схема установки приведена на рис.1.

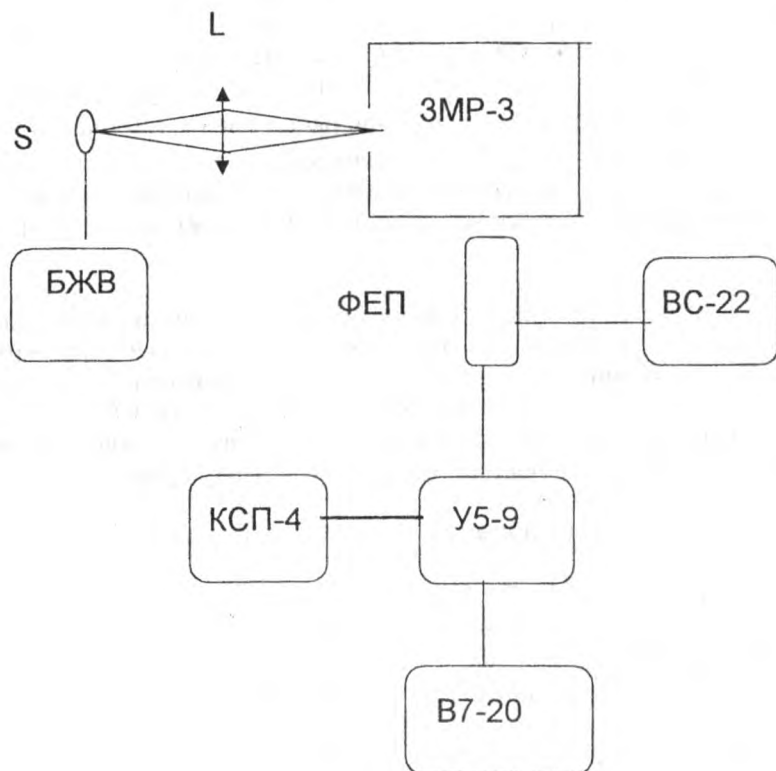


Рис.1. Блок - схема установки для запису спектрів випромінювання.

Джерелами збудження спектрів служать спектральні трубки наповнені інертними газами. Живлення їх здійснюється за допомогою блока живлення Б5-50. Світло від джерела направляється за допомогою лінзи L на вхідну щілину

спектрального приладу, яким служить призматичний монохроматор з дзеркальною оптикою ЗМР-3. Призма в приладі змінна - кварцева або скляна з заломлюючим кутом 56° і основою 64 мм. Фокусуючою оптикою служить параболічне алюмінієве дзеркало з фокусною віддаллю 270 мм. Плоске дзеркало повертається гвинтом, обладнаним барабаном зі шкалою. Таким чином проходить зміна довжини хвилі, що попадає на вихідну щілину монохроматора. На барабані нанесені поділки в нанометрах, так що прилад не потребує додаткового градування. Робоча ділянка спектру монохроматора ЗМР-3 складає 0,22 - 2,5 мкм.

Реєстрація випромінювання здійснюється за допомогою фотопомножувача ФЕУ-106 і підсилювача У5-9. Живлення фотопомножувача здійснюється за допомогою високовольтного стабілізатора типу ВС-22. Сигнал з виходу підсилювача може подаватися на вольтметр В7-20 і самопишучий прилад КСП-4 (самописець), де на діаграмній смужці одержується реєстрограма досліджуваного спектру.

5. Методика виконання роботи

1. Ознайомитися з будовою та правилами експлуатації окремих приладів і привести установку до робочого стану. Для цього:

- включити підсилювач і дати йому прогрітись 10-15 хвилин.
- включити живлення газорозрядної трубки. За допомогою конденсорної лінзи добитися рівномірного освітлення вхідної щілини спектрального приладу.
- встановити ширини вхідної і вихідної щілин монохроматора рівними 0,05-0,08 мм.
- включити блок живлення ВС-22 фотоелектронного помножувача, встановивши попередньо напругу до 1000 В. Вивести із зціплення шестерні приводу обертаючого барабан монохроматора ЗМР-3 і, обертаючи барабан вручну, сумістити візир, який показує довжину хвилі на відмітці біля 450 мм. Відновити зціплення шестерен. включити самописець КСП-4.
- на підсилювачі постійного струму за допомогою "0" вивести перо самописця на нуль.
- включити протяжку стрічки самописця та мотор, що обертає барабан спектрального приладу.

2. Провести почергово фотоелектричне записування спектру одного з інертних газів (за вказівкою викладача). При записуванні спектрів старанно фіксувати всі моменти

проходження довжин хвиль, відповідаючих максимумам інтенсивності спектральних ліній.

3. За допомогою таблиць спектральних ліній, наявних в лабораторії, провести ототожнення і порівняння емісій, що спостерігаються, з табличними даними.

4. Визначити лінійну дисперсію спектрограми на основі результатів її розшифровки.

5. Дати пояснення виникненню спостережуваних переходів.

6. В звіті представити діаграми енергетичних рівнів досліджуваних атомів з позначенням на них спостережуваних переходів. Використовуючи символіку рівнів атомів, що відповідає $[(j, l)s]$ - зв'язку, результати представити також в таблиці за наступною схемою

Атом	Довжина хвилі, нм	Перехід	Енергія рівнів
------	-------------------	---------	----------------

6. Контрольні запитання

1. Принцип Паулі, заповнення електронних оболонок атомів.
2. В чому полягає значення приближення центрального поля?
3. Що називається електронною конфігурацією атома?
4. Які типи зв'язків електронів в атомі ви знаєте?
5. На чому основана класифікація енергетичних станів атома?
6. Зформулюйте правила відбору для оптичних переходів і їх фізичний зміст.
7. Від яких факторів залежить інтенсивність спектральної лінії?

ЛІТЕРАТУРА

1. 1.С.Э.Фриш. Оптические спектры атомов.-М.-Л., ФМ, 1963. Гл.1,13-14 (стр.65-74); Гл.1У. 52 (стр.253-263).
2. 2.И.И.Кондиленко, П.А.Коротков. Введение в атомную спектроскопию. Киев, Вища школа, 1976. Гл.У1, 1-3 (стр.119-130); 7-9 (стр.146-153).
3. 3.А.Н.Зайдель и др. Таблицы спектральных линий. -М., Изд.Наука, 1977. Часть 2, стр.517-519; 579-586.
4. А.Р.Стриганов, Г.А.Одинцова. Таблицы спектральных линий атомов и ионов. -М., Энергоиздат, 1988, с.125-138.

Лабораторна робота N 5

ВИВЧЕННЯ ЕЛЕКТРОННО-КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ ДВОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ

1. Мета і завдання роботи

Переконалися в тому, що молекулярні спектри є більш складними ніж спектри атомів і зумовлені особливостями побудови та рухом частинок, що їх складають. Фотоелектричним методом отримати емісійний спектр молекул, що входять в склад повітря і провести його ототожнення.

2. Необхідні прилади та обладнання

Газорозрядна трубка з блоком живлення, спектральний прилад, фотоелектрична система реєстрації (фотоелектронний помножувач, підсилювач постійного струму, реєстраційний прилад).

3. Теоретичні відомості

1. Види рухів в молекулах і типи молекулярних спектрів.

Молекулярні спектри відрізняються від атомних за зовнішнім виглядом (це так звані смугасті спектри), іншим проявленням спектральних закономірностей, і на кінець, характерним розміщенням спектрів в трьох різних діапазонах довжин хвиль : в видимій і ультрафіолетовій області, в інфрачервоній (мікронній) області і далекій інфрачервоній (міліметровій і навіть радіочастотній) області.

В видимій і ультрафіолетовій області молекулярний спектр складається з окремих більше чи менше широких смуг, які займають інтервал в десятки ангстрем. При достатній дисперсії спектрального приладу смуги можуть бути розділені на окремі, близько та закономірно розташовані лінії. Смуги звичайно мають різкий край, який називається кантом смуги, з тієї сторони де її інтенсивність різко падає до нуля, тоді як на іншій стороні смуги інтенсивність спадає монотонно. В відповідності до того чи спостерігається це поступове падіння інтенсивності в сторону менших чи більших довжин хвиль, говорять, що смуги "відтінені" в сторону менших чи більших довжин хвиль (фіолетове або червоне відтінення смуги). Смуги в молекулярних спектрах об'єднуються в групи закономірно розміщених смуг, які одержали назву систем смуг.

Розглянуті вище спектри молекул в видимій і ультрафіолетовій областях одержали назву електронних спектрів або точніше - електронно-коливально-обертальних спектрів.

В близькій інфрачервоній області спектру (1-10 мкм) молекули характерні коливальними (або коливально-обертальними) спектрами, які складаються з окремих закономірно розташованих смуг. Ці смуги при великій дисперсії можуть бути розділені на близько розміщені лінії, які в кожній смузі також розміщені цілком закономірно.

В області довжин хвиль 0,1-1 мм і більше лежать обертальні спектри, які складаються з окремих спектральних ліній.

З викладеного витікає, що молекулярні спектри суттєво відрізняються від атомарних, а отже, не можна припустити, що вони зумовлені лише електронним рухом, тобто переходами електронів з одних квантових станів (рівнів) на інші, як це мало місце в випадку спектрів атомів. Всі особливості молекулярних спектрів, що спостерігаються, визначаються тим, що молекула більш складне утворення, ніж атом, і рух складових частин молекули є більш складним. Поява нових (в порівнянні з атомом) ступенів вільності руху частинок молекули відбивається на структурі її енергетичних рівнів і відповідно на характері її спектра. У молекули крім руху електронів навколо ядер її атомів, можливі ще два види руху, які не мали місце в атомі: ядра молекули можуть коливатися відносно положення рівноваги - коливальний рух молекули і молекула може обертатися як одне ціле навколо її центру ваги - обертальний рух молекули.

Цим трьома видами руху в молекулі - електронному, коливальному та обертальному - відповідають три типи квантових станів і рівнів енергії, переходи між якими приводять до появи трьох описаних вище типів молекулярних спектрів: електронних, коливальних та обертальних.

В відповідності до сказаного повна енергія молекули може бути представлена як сума енергій електронного, коливального та обертального рухів, тобто

$$E = E_{ел} + E_{кол} + E_{об} \quad (1.1)$$

Частини в молекулі дуже відрізняються за масами. Тому рух ядер (коливальний та обертальний) в молекулі повільніший порівняно з рухом електронів. Це зумовлює різний порядок величин енергій руху, а саме: електронна енергія, яка має той самий порядок величини що і в атомі, набагато більша

коливальної енергії, а коливальна енергія, в свою чергу, набагато більша оберальної енергії:

$$E_{ел} \gg E_{кол} \gg E_{об} \quad (1.2)$$

Розрахунок показує, що відношення вказаних величин енергії складають

$$E_{ел} : E_{кол} : E_{об} \approx 1 : \sqrt{m_e / M} : m_e / M, \quad (1.3)$$

де m_e - маса електрона, M - величина порядку маси ядер (приведена маса молекули). Величина електронної енергії прийнята за одиницю.

Оцінимо порядок величини кожної з енергій. енергія електронів в молекулі $E_{ел}$ складає декілька електронвольт (енергія збудження, іонізації). Оскільки $m_e / M \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ еВ, то з (1.3) витікає, що $E_{кол} \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ еВ, а $E_{об} \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ еВ. Якраз відмінність в порядку величини електронної, коливальної та оберальної енергій приводить до того, що електронні, коливальні та оберальні спектри молекул відрізняються за діапазонами довжин хвиль і частот.

Система енергетичних рівнів молекули повинна складатися з сукупності віддалених один від одного (як і в випадку атома) електронних рівнів енергії (відмінні $E_{ел}$, при $E_{кол} = E_{об} = 0$), більш близьких один до одного коливальних рівнів (фіксоване значення $E_{ел}$, відмінні значення $E_{кол}$, а $E_{об} = 0$) і ще більш близьких один до одного оберальних рівнів (фіксовані значення $E_{ел}$ та $E_{кол}$, відмінні значення $E_{об}$), тобто повинна мати вигляд, зображений на рис.1. Горизонтальними лініями зображені рівні енергії для двох (А і В) електронних станів двоатомної молекули. Енергія електронних рівнів верхнього та нижнього станів позначені відповідно через $E'_{ел}$ та $E''_{ел}$. Коливальні рівні позначені буквами ν (ν - коливальне квантове число, яке приймає значення 0,1,2,3,...); а оберальні рівні - буквами j (j - оберальне квантове число, яке приймає значення 0,1,2,3,...). На рис.1. зображені тільки по три коливальні рівні кожного з станів ($\nu = 0, 1$ та 2) і по чотири оберальні рівні ($j=0,1,2,3$) кожного з коливальних рівнів. При цьому відрахунок енергії для обох станів ведеться від нульового коливального рівня ($\nu = 0$). Тому енергія електронних рівнів $E'_{ел}$ та $E''_{ел}$ співпадає з енергіями їх нульових коливальних рівнів.

Можливі квантові переходи в системі рівнів, показаних на рис.1, представлені вертикальними стрілками.

Перейдемо до більш детального описання енергетичних станів молекул і молекулярних спектрів. Почнемо розгляд з самого простого випадку - обертальних рівнів енергії і обертальних спектрів.

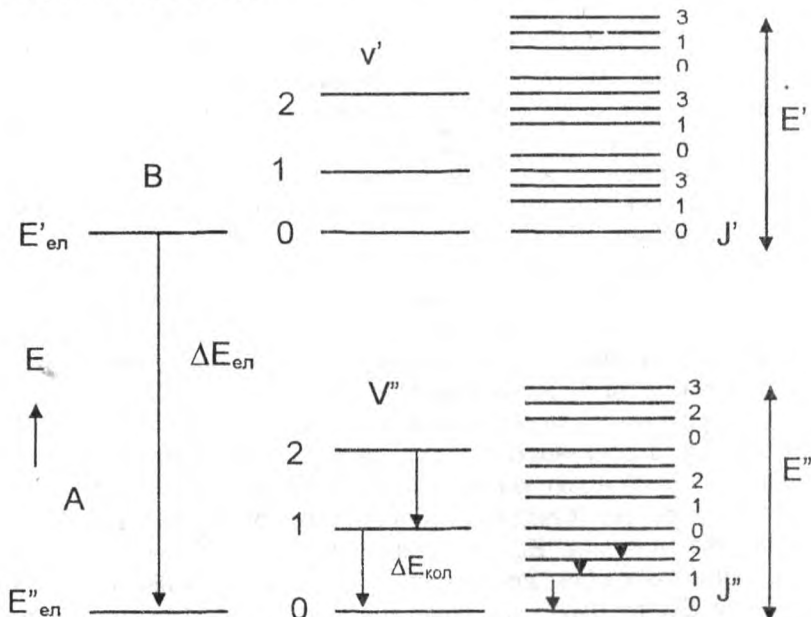


Рис.1. Схема енергетичних рівнів двоатомної молекули.

2. Обертальні рівні енергії і обертальні спектри.

Основною моделлю, за допомогою якої проводиться розгляд обертового руху двоатомних молекул, є модель жорсткого ротатора (гантельна модель), яка представляє собою дві маси атомів m_1 та m_2 , що знаходяться один від одного на фіксованій віддалі (рівноважна між'ядерна віддаль (див.рис.2)). Така система обертається навколо осі OO' , що проходить через центр її мас. Оскільки ротатор жорсткий, то його потенціальна енергія дорівнює нулю.

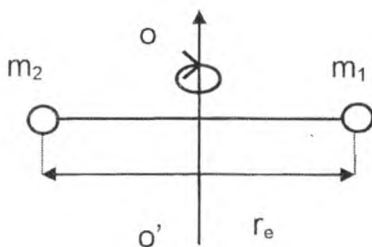


Рис.2. Модель жорсткого ротатора

Щоб визначити можливі значення енергії жорсткого ротатора, необхідно рішення рівняння Шредінгера.

$$\Delta\psi + 8\pi^2\mu E\psi / h^2 = 0 \quad (2.1)$$

Рішення цього рівняння задовольняють стандартним умовам, що накладаються на хвильову функцію, тільки при певних значеннях енергії, а саме,

$$E_j = h^2 j(j+1) / 8\pi^2\mu r_e^2 = h^2 j(j+1) / 8\pi^2 J, \quad (2.2)$$

де j - обертальне квантове число, яке приймає значення $0, 1, 2, 3, \dots$.

Вводячи величину $B = h^2 / 8\pi^2 J$, яка називається обертальною постійною для енергії обертальних рівнів, одержимо вираз.

$$E_{об} = hB j(j+1) \quad (2.3)$$

В цій формулі $J = \mu r_e^2$ - момент інерції молекули.

Декілька енергетичних рівнів жорсткого ротатора представлені на рис.3. Вони представляють собою систему нерівностоячих рівнів, віддалей між якими зростає з ростом квантового числа j . Згідно з квантовою механікою між цими рівнями можливі радіаційні переходи, які задовольняють наступним правилам відбору $\Delta j = \pm 1$. Загальний вираз для частот вказаних переходів має вигляд.

$$\nu_{об} = E_{j'} - E_{j''} = B [j'(j' + 1) - j''(j'' + 1)] \quad (2.4)$$

Аналіз виразу (2.4) з врахуванням правил відбору $\Delta j = \pm 1$ показує, що обертальні спектри двоатомних молекул мають

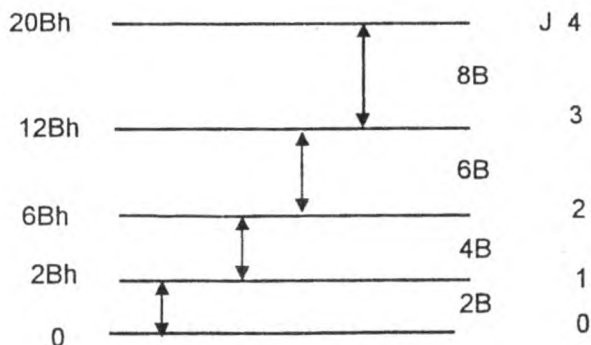


Рис.3. Енергетичні рівні жорсткого ротатора і переходи між ними

цікаву властивість - індивідуальні обертальні лінії в них відстають одна від одної на однаковій віддалі, рівній

$$\Delta\nu_{об} = 2B. \quad (2.5)$$

Відповідні переходи (в випромінюванні та поглинанні) показані на рис.3. При цьому відносна інтенсивність вказаних ліній, яка визначається перед усім розподілом молекул на обертальних підрівнях, задається відомим законом Максвелла-Больцмана. Характерний вигляд обертального спектра ("обертальної" смуги) показаний на рис.4.



Рис.4. Схематичний вигляд чисто обертального спектру

Необхідно підкреслити, що реальні молекули не є жорсткими ротаторами. Дійсно, по-перше на ядра при обертанні діють центробіжні сили, які змінюють міжядерну відстань, а отже і момент інерції. Крім того, в процесі обертання в молекулі можуть відбуватися коливання ядер (коливальний рух молекули). В цьому випадку потенціальна енергія системи уже не рівна нулю і її необхідно враховувати в рівнянні Шредінгера. Врахування цих факторів, тобто перехід до моделі нежорсткого ротатора (атома з'єднані не жорстким стержнем, а пружиною) приводить до наступного більш строгого виразу для оберտальної енергії

$$E_j = h^2 j(j+1) / 8 \pi^2 J - C j^2(j+1)^2 \quad (2.6)$$

де C - стала величина, причому $C \ll B$. Рівні енергії нежорсткого ротатора (особливо при великих значеннях j) будуть лежати дещо нижче порівняно з рівнями жорсткого ротатора. Практично другий член в цьому виразі набагато менший за перший і ним в більшості випадків нехтують, розглядаючи задачу в наближенні жорсткого ротатора.

В заключення необхідно відмітити, що чисто обертальними спектрами випромінювання та поглинання володіють не всі двоатомні молекули. Як показує теорія і експеримент, такі спектри характерні тільки для молекул, що мають електричний дипольний момент. В зв'язку з цим у гомоядерних симетричних бездипольних молекул типу H_2 , O_2 , N_2 та інших переходи між обертальними рівнями заборонені і можуть спостерігатися в спеціальних умовах (наприклад, при великих тисках газу, що приводить до появи індукваного моменту, зумовленого міжмолекулярними взаємодіями).

3. Коливальні рівні енергії і коливальні спектри.

При розгляді коливального руху молекули в спектроскопії широко застосовується поняття про криві потенціальної енергії $U(r)$. Слід підкреслити в зв'язку з цим, що для коливального руху ядер роль потенціальної енергії грає повна (тобто потенціальна і кінетична) енергія електронів. Має зміст говорити про енергії молекули в кожному момент при певному розташуванні ядер в цей момент - про електронну енергію

для миттєвої конфігурації ядер і розглядати зміну електронної енергії з зміною віддалей r між ядрами. Ми переходимо до поняття про електронну енергію молекули як функції відносних координат ядер. Дійсно, при зміщенні ядер із положення рівноваги r_e сили хімічного зв'язку стараються вернути їх в це положення. Оскільки хімічний зв'язок визначається рухом електронів, натурально, що оберտальна сила виникає за рахунок зміни повної енергії, зумовленої зміною взаємного положення ядер, для якої в свою чергу вказана енергія має поняття потенціальної енергії $U(r)$.

Питання про аналітичний вигляд потенціальних кривих двоатомних молекул в широких межах значень r досить складний. Разом з тим відомо, що криві для стійких молекул приймають мінімум при $r = r_e$. Тому незалежно від вигляду функції $U(r)$ її можна розкласти в ряд навколо точки r_e (рівновісна міжядерна відстань) по малому параметру $g = r - r_e$. При цьому одержимо

$$U(r) = U(r_e) + (dU/dr)_{r=r_e}(r - r_e) + 1/2 (d^2U/dr^2)_{r=r_e}(r - r_e)^2 \quad (3.1)$$

При $r = r_e$ коливання відсутні і в силу умови мінімуму функції $U(r)$ перша похідна перетворюється в нуль. Тоді

$$U(r) = K (r - r_e)^2 / 2, \text{ де } K = (d^2U/dr^2)_{r=r_e}.$$

Квантова механіка, а саме рішення рівняння Шредінгера

$$d^2\psi/dr^2 + (8\pi^2 m / h^2) [E - k(r - r_e)^2 / 2] \psi = 0 \quad (3.2)$$

дає для енергії гармонічного осцилятора формулу,

$$E_v = h\nu_0 (v + 1/2), \quad (3.3)$$

де v - коливальне квантове число, рівне 0,1,2,... . Виразу відповідає система рівностоячих рівнів, відстань між якими складає $h\nu_0$ (див.рис.5). Правило відбору між вказаними рівнями $\Delta v = \pm 1$, тобто спектр гармонічного осцилятора складається з одної лінії (смуги) на частоті ν_0 і таким чином результати квантової і класичної теорії співпадають.

При значних амплітудах коливань уже не можна апроксимувати двоатомну молекулу гармонічним осцилятором. Коливання реальних молекул завжди ангармонічні. Натурально, що в цих умовах необхідно розглядати загальний вигляд

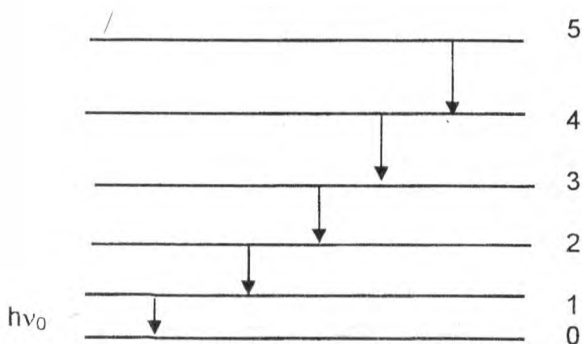


Рис.5. Рівні енергії та переходи гармонічного осцилятора

функції $U(r)$ для широкої ділянки значень r . Потенціальна енергія молекули не може зростати до нескінченості як у випадку гармонічного осцилятора (парабола) і на великих відстанях між ядрами повинна прямувати до сталого значення. В виразі (3.1) необхідно враховувати члени з великими значеннями $r - r_e$, тобто члени з $(r - r_e)^3$, $(r - r_e)^4$ і т.д. До даного часу запропонована велика кількість різних виразів, які дають можливість описувати реальні криві $U(r)$. Одним з найбільш відомих виразів такого роду є функція Морзе

$$U(r - r_e) = D_e [1 - e^{-a(r - r_e)}]^2, \quad (3.4)$$

де D_e - енергія дисоціації, a - стала, що характеризує форму кривої. Легко побачити, що при $r \rightarrow \infty$ $U(r - r_e) \rightarrow D_e$. Якщо рішити рівняння Шредінгера з потенціальною енергією типу (3.4), то для коливальної енергії ангармонічного осцилятора одержимо

$$E_v = h\nu_0(v + 1/2) - (h^2\nu_0^2 / 4D_e)(v + 1/2)^2 \quad (3.5)$$

Величина $X_e = h\nu_0 / 4D_e$ називається константою ангармонічності. Аналіз виразу (3.5) показує, що коливальні рівні енергії уже не розміщуються на однакових відстанях один від одного, як у випадку гармонічного осцилятора, а утворюють систему рівнів, які з збільшенням v поступово

зближуються і на кінець зливаються при $E_v \rightarrow D_e$. Ці рівні разом з виглядом потенціальної кривої ангармонічного осцилятора зображені на рис.6. Частоти переходів при $\Delta v = 1$ не співпадають. На рис.6 зображені чисто коливальні переходи, тобто коли не враховується та обставина, що кожний коливальний рівень молекули характеризується своєю системою обертальних рівнів.

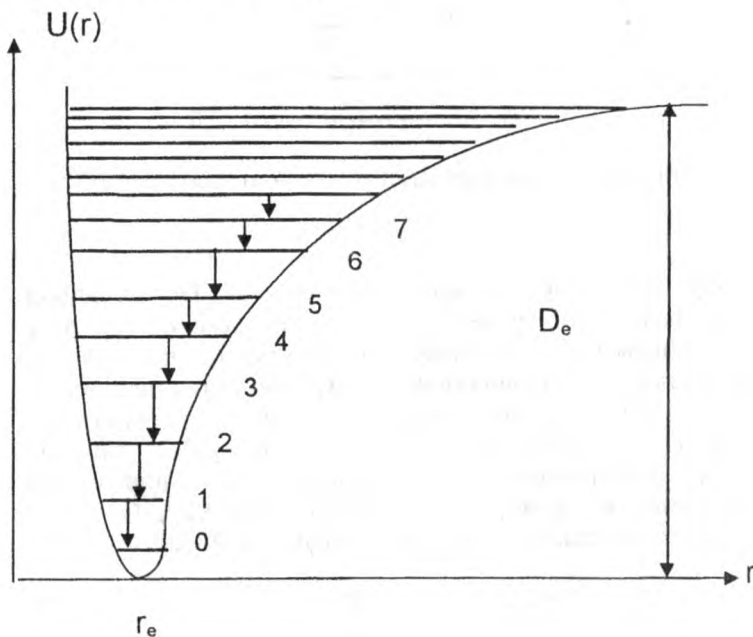


Рис.6. Рівні енергії та переходи ангармонічного осцилятора

В загальному випадку положення енергетичних рівнів двоатомної молекули, яка здійснює одночасно коливальні та обертальні рухи, визначається виразом (при нехтуванні квадратичними членами)

$$E_{v,j} = h\nu_0(v + 1/2) + (h^2 / 8\pi^2 J) j(j+1) \quad (3.6).$$

В результаті переходів між системами обертальних підрівнів двох сусідніх коливних рівнів утворюється коливально

- обертальний спектр, характерний рядом особливостей, які можна пояснити на прикладі переходу $v' = 1 \rightarrow v'' = 0$. Схема можливих переходів, для яких реалізується правило відбору за обертальним квантовим числом, показана на рис.7. Як витікає з цього правила, чисто коливальний перехід ($\Delta j = 0$) є забороненим (пунктирна стрілка на рис.7). Разом з тим згідно з правилами відбору для j в даній системі рівнів можливі дві групи переходів, які супроводжуються або збільшенням ($\Delta j = +1$), або зменшенням ($\Delta j = -1$) обертального квантового числа на одиницю. Переходи, для яких $\Delta j = +1$ утворюють так звану R-вітку коливально-обертального спектру, а переходи для яких $\Delta j = -1$ утворюють P-вітку цього спектру.

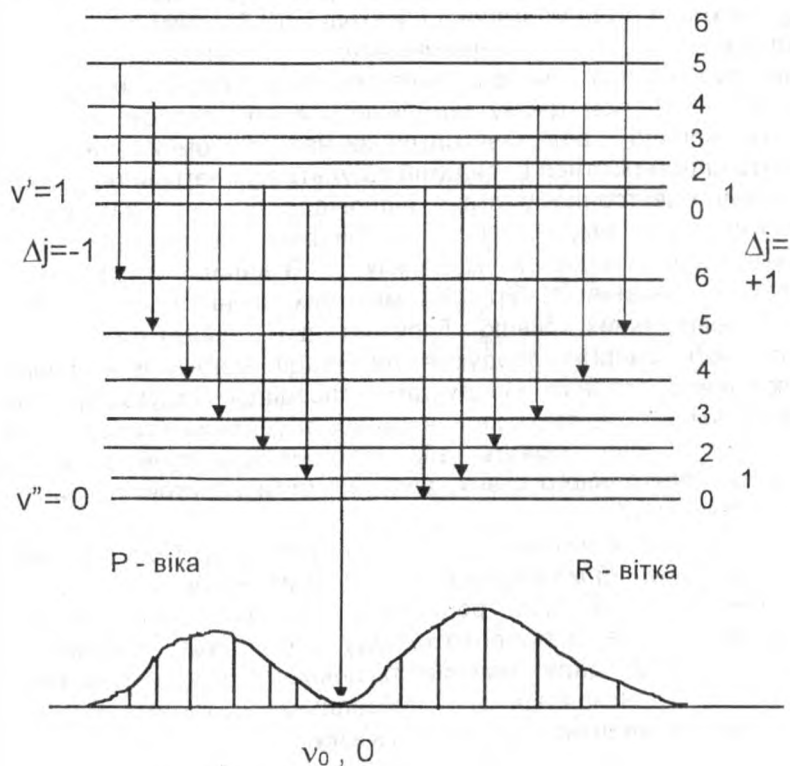


Рис.7. Схематичне зображення коливально-обертальних переходів і спектрів двоатомних молекул

До цього часу ми розглядали випадок, коли переходи відбуваються між коливальними рівнями, які належать одному і тому же електронному стану молекули з збереженням при цьому правила відбору $\Delta v = 1$. Коли ж коливальні рівні належать різним електронним станам, то між ними можливі переходи з якою б зміною Δv . Перейдемо тепер до розгляду електронних станів молекул і електронних переходів.

4. Електронні рівні (стати) молекул і електронні спектри.

При розгляді обертальних і коливальних переходів, які проявляються в інфрачервоних спектрах молекул, вважалось, що електронний стан молекули не змінюється. Оскільки молекула, подібно до атома, має ряд збуджених станів, які відрізняються станом (змінюю) електронної оболонки, то процеси поглинання і випромінювання світла можуть супроводжуватися зміною електронного стану молекули. Частоти, які при цьому поглинаються або випромінюються, мають порядок величини оптичних частот атомних спектрів і можуть спостерігатися в видимій та ультрафіолетовій областях. Кожному електронному стану відповідає певна залежність електронної енергії від конфігурації (розташування) атомів, що складають молекулу. В випадку двоатомної молекули наявний набір різноманітних функцій $E(r)$, тобто ряд потенціальних кривих. Горизонтальні асимптоти кривих визначають енергію продуктів дисоціації молекули в даних електронних станах. Продуктами дисоціації можуть бути як нейтральні атоми, так і іони в різних збуджених станах. Самі потенціальні криві можуть або мати мінімум, який вказує на стійкість електронного стану, або ж бути відштовхувального (нестійкого) типу.

Вперше кількісна теорія розрахунку енергії електронних станів на прикладі молекули водню була розроблена Гайтлером і Лондоном в 1927 році на основі квантовомеханічних представлень за допомогою методу теорії збурень. Разом з тим ця теорія дала можливість пояснити фундаментальний факт хімії - притягнення між нейтральними атомами водню і утворення ковалентного хімічного зв'язку.

Перейдемо тепер до розгляду переходів між електронними станами молекул, які приводять до виникнення електронних спектрів. Кожному електронному стану молекули відповідає своя система коливальних рівнів $E_{\text{кол}1}$, $E_{\text{кол}2}$, ..., $E_{\text{кол}V}$, а

кожному коливальному рівні ν - своя система обертальних підрівнів E_{061} , E_{062} , ..., E_{06J} . Очевидно, що повне значення енергії E в загальному випадку відповідає деякому електронно-коливально-обертальному стану молекули. При переході молекули з одного електронного стану в інший змінюються її коливальні та обертальні стани. В наближенні незалежності трьох видів рухів молекули (електронного, коливального та обертального) частоти окремих ліній електронного спектру запишуться формулою ,

$$\nu = [(E'_{ел} + E'_{кол} + E'_{об} - (E''_{ел} + E''_{кол} + E''_{об}))] / h = \nu_{ел} + \nu_{кол} + \nu_{об} , \quad (4.1)$$

де один штрих відповідає верхнім електронним, коливальним та обертальним станам, а два штрихи - нижнім станам. При цьому

$$\nu_{ел} = (E'_{ел} - E''_{ел}) / h, \quad \nu_{кол} = (E'_{кол} - E''_{кол}) / h, \quad \nu_{об} = (E'_{об} - E''_{об}) / h \quad (4.2).$$

В співвідношенні (4.2) частота $\nu_{кол}$ характеризує коливальну (смукасту) структуру спектру, $\nu_{об}$ - обертальну (тонку) структуру смуг. Частота $\nu_{ел}$ визначає зміну енергії при електронному переході.

Розглянемо квантові переходи в системі рівнів, представлених на рис.8, обмежившись для простоти тільки основним і першим збудженим електронними станами. На малюнку показане виникнення чисто обертального спектру, коливально-обертального спектру та двох електронно-коливально-обертальних смуг (смуки 0,0 та 1,0). Замітимо, що в цих смугах поряд з Р та R - вітками спостерігається і Q-вітка, оскільки тут дозволені обертальні переходи не тільки з зміною обертальних чисел на ± 1 , але і з $\Delta j = 0$. Число смуг при електронному переході може бути дуже великим, оскільки в цьому випадку можливі переходи з любою зміною коливальних квантових чисел верхнього та нижнього електронних станів. Це приводить до виникнення цілої системи смуг.

5. Принцип Франка-Кондона.

Для того, щоб встановити, які з комбінацій коливальних станів найбільш ймовірні при електронних переходах, вперше Франк і майже одночасно з ним Кондон в 1926 році на основі напівкласичної ідеї сформулювали положення, в відповідності

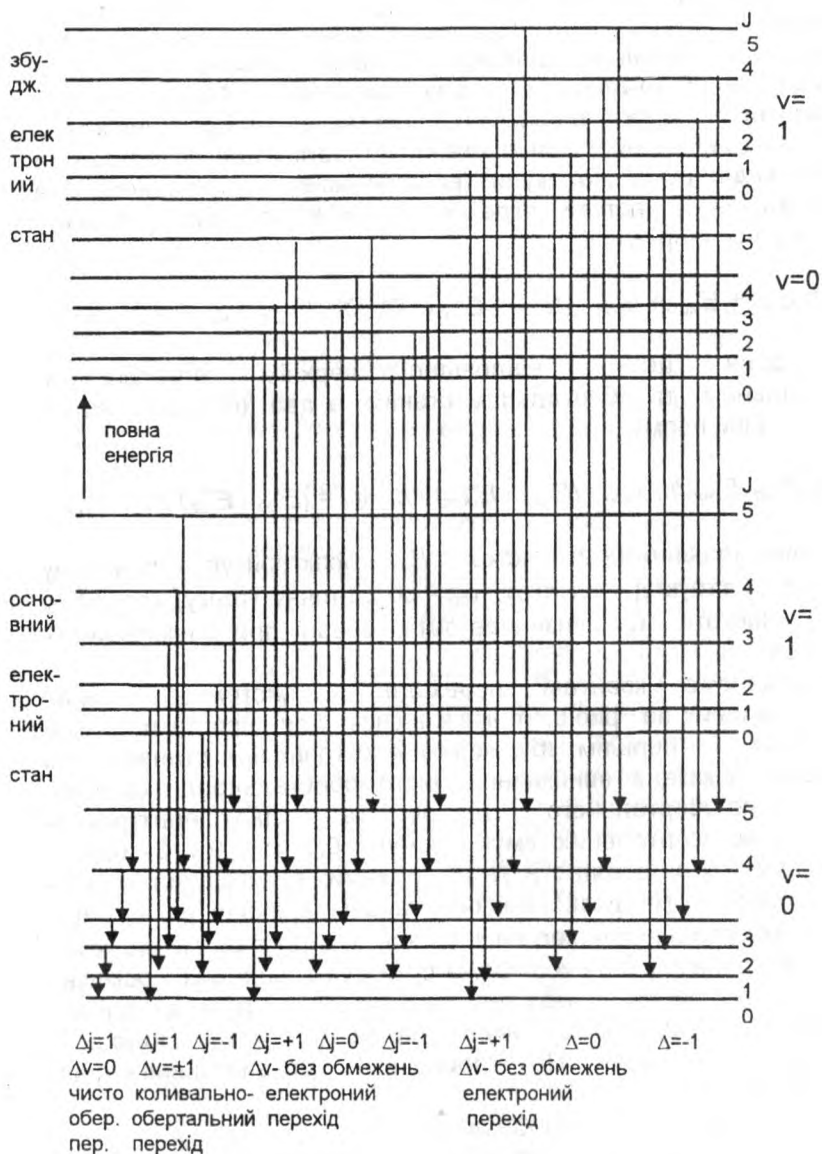


Рис.8. Схема можливих квантових переходів для двоатомної молекули

до якого перебудова електронної оболонки при електронному переході з поглинанням або випромінюванням фотона проходить настільки швидко, що за цей час не встигають змінитися ні положення ядер, ні їх кінетична енергія. Іншими словами, стверджувалось, що електронно-коливальний перехід в нижній або верхній стан здійснюється при незмінній міжядерній відстані, тобто головним чином "по вертикалях", проведених з поворотних точок, якщо звернутися до розгляду діаграм потенціальної енергії молекули. Це положення стало відомим під назвою принципу Франка-Кондона і широко використовувалось для якісного пояснення різних випадків розподілу інтенсивності в електронно-коливальних спектрах.

Дійсно, з класичної точки зору цей принцип обґрунтовується достатньо переконливо. Легко показати, що тривалість електронного переходу (тривалість перебудови електронної оболонки) визначається часом, на протязі якого електрон подолає віддаль порядку розмірів молекули:

$$\tau_{\text{ел}} = \sigma / v_e \approx 10^{-8} \text{ см} / 10^8 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} = 10^{-16} \text{ с},$$

де σ - порядок розміру молекули, v_e - швидкість електрона. Віддаль же між ядрами помітно змінюється за час порядку періода коливань, тобто за час

$$\tau_{\text{кол}} \approx 1/\nu \approx 1/(w_e \text{ с}) \approx 1/(10^3 \text{ см}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}) \approx 10^{-14} \text{ с}$$

Тут ν - частота коливань в с^{-1} , w_e - 10^{-3} см^{-1} відповідає частоті коливань легких молекул; в важких молекулах w_e менше і, відповідно, $\tau_{\text{кол}}$ ще більше. Таким чином, зміна властивостей електронної оболонки при поглинанні або випромінюванні квантів світла здійснюється так швидко, що швидкості і положення ядер при цьому змінитися не встигають. Іншими словами, в процесі електронно-коливальних переходів молекула виявляється в іншому, збудженому стані при тому же значенні міжядерної відстані r , в якому її застав акт поглинання (випромінювання).

З приведеного міркування витікає, що на діаграмі кривих потенціальної енергії квантові переходи між різними електронними станами двоатомної молекули повинні зображатися переважно вертикальними стрілками, які відповідають умовно незмінності міжядерної відстані в процесі переходу. Більше того, оскільки при коливальному русі ядра проводять найбільше часу в областях, близьких до потенціальної кривої (в цих точках проходить зміна напрямку їх руху, тобто швидкості ядер дуже малі), найбільш ймовірними є

ті переходи, які починаються якраз в указаних областях. Виняток складають лише незбуджені коливальні рівні ($v = 0$), в яких молекула знаходиться переважно при значеннях r , близьких до рівноважної між'ядерної відстані r_e . На основі принципу Франка-Кондона може бути розглянуто декілька характерних випадків, що ілюструють залежність електронно-коливального спектра двоатомної молекули від взаємного розташування потенціальних кривих комбінуючих електронних станів. На практиці найчастіше зустрічаються молекули, у яких $r''_e < r'_e$; рідше реалізується умова $r''_e \approx r'_e$; та рідко зустрічаються ситуації коли або $r''_e > r'_e$.

В своїй останній роботі в 1928 році Кондон в рамках наближення Борна-Оппенгеймера обґрунтував принцип Франка-Кондона за допомогою квантової механіки. Загальна формулювання цього принципу полягає в визначенні інтегралу перекриття коливальних хвильових функцій ψ_v двох комбінуючих електронно-коливальних станів.

$$q_{v'v} = \int \psi'_{v'} \psi''_v dr \quad (5.1).$$

За допомогою цього інтегралу вираховуються так звані фактори Франка-Кондона. Чим більша величина інтегралу, тим імовірніший даний електронно-коливальний перехід і, отже, вища інтенсивність відповідної електронної смуги.

Відмітимо, що із квантово-механічного визначення принципу Франка-Кондона не витікають вимоги ні "вертикальних" переходів, ні обов'язково малої порівняно з періодом ядерних коливань тривалості електронного переходу.

Для кількісної інтерпретації інтенсивностей коливальних смуг електронного переходу необхідні числові розрахунки факторів Франка-Кондона. Для цього потрібно вибрати потенціал $U(r)$, розв'язати коливальне рівняння Шредінгера

$$d^2 \psi_v(r) / dr^2 + (8 \pi^2 \mu / h^2) [E_v - U(r)] \psi_v(r) = 0 \quad (5.2)$$

і після цього порахувати інтеграл перекриття в (5.1). В цьому інтегралі хвильові функції належать різним електронним станам, тому фактор Франка-Кондона відмінний від нуля для любых комбінацій Δv і для коливальних переходів не існує правил відбору. Якби коливання були строго гармонічними і стани рівноваги для обох електронних станів не змінювалися, то

інтеграл (5.1) був би рівний нулю в силу ортогональності для всіх $v' \neq v$.

6. Класифікація електронних станів двоатомних молекул та правила відбору.

Можна сказати, що електронні терми двоатомних молекул подібні до термів "з'єднаного" атома, який виникає при суміщенні обох ядер молекули в сильному електричному полі, направленому вздовж лінії, що з'єднує ядра. Для з'єднаного атома в випадку зв'язку Рассел-Саундерса сильне електричне поле приведе до результуючого орбітального моменту електронів, визначеного квантовим числом L . Цей момент орієнтується по відношенню до поля так, що енергія визначається квантовим числом M_L , яке приймає значення $L, L-1, \dots, -L$. Звідси витікає, що в нехтуванні взаємодією з молекулярним обертанням терми з рівними і тими, що мають протилежні знаки значеннями M_L , мають одну й ту саму енергію. Тому M_L фактично приймає лише значення $L, L-1, \dots, 0$, причому терми з $M_L > 0$ складаються з двох співпадаючих термів з одною і тою ж енергією. Для молекули квантове число L замінюється квантовим числом Λ . Воно є самим важливим при визначенні типу молекулярного стану і аналогічно атомному азимутальному квантовому числу L , але не тотожне йому. Квантове число Λ оператора проекції орбітального моменту електронів використовують для характеристики електронних станів і їх хвильових функцій. Молекулярні терми з $\Lambda = 0, 1, 2, 3$ і т.д. позначаються відповідними грецькими буквами $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ і т.д. Результуючий спін S з'єднаного атома розщеплюється полем на компоненти з $M_S = S, S-1, \dots, -S$. Для молекули це квантове число M замінюється квантовим числом. Мультиплетність як і в випадку атома дорівнює $\chi = 2\Sigma + 1$. Це є число підрівнів, на які терм може бути розщеплений дякуючи спіну. Для того, щоб не путати різні Σ -стани, Π -стани і т.д., перед ними ставлять латинські букви X (основний стан), A, B, C і т.д. по мірі зростання енергій станів.

Подібно зв'язку Рассел-Саундерса для атома, в молекулі квантове число Λ , яке є результуючим квантовим (орбітальним) моментом відносно осі ядер, і квантове число компоненти спіна S відносно тої же осі, комбінують між собою, утворюючи результуюче квантове число. Воно позначається через Ω ,

аналогічно атомному J , і приймає значення $\Omega = 1A + \sum I_0$. Мультиплетність, рівну $2\sum+1$, відмічають числом зверху зліва від грецької букви, яка позначає величину A , а значення Ω пишеться знизу справа від тої же букви.

Крім квантових чисел в класифікації електронних станів велику роль відіграють властивості симетрії їх хвильових функцій. Електронні стани, хвильові функції яких при відображенні в будь-якій площині, що проходить через міжядерну вісь змінює знак, називаються від'ємними, наприклад Σ^- . Якщо знак хвильової функції не змінюється, то електронний стан називається додатнім, наприклад Σ^+ .

Молекули з однаковими ядрами володіють додатковим елементом симетрії - центром симетрії. В залежності від того, залишається незмінною чи змінює знак хвильова функція при відображенні в центрі симетрії, електронний стан класифікується як парний або непарний. Парність або непарність електронного стану позначається додаванням до самого символу терма справа внизу індекса g або u . Наприклад, стан Σ_g - парний, а стан Σ_u - непарний.

4. Опис експериментальної установки

Для вивчення електронно-коливальних спектрів молекул використовується установка, зібрана на базі спектрографа ИСП-51, блок-схема якої приведена на рис.9.

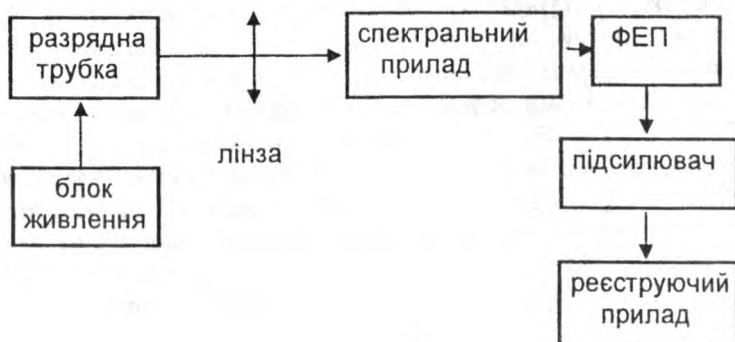


Рис.9. Блок-схема експериментальної установки

5. Методика проведення досліджень

1. Включити вакуумну систему (форвакуумний насос) і домогтися в розрядній трубці вакууму порядку 10^{-1} мм рт.ст., вимірюючи його за допомогою вакуумметра ВІТ-1А.
2. Включити блок живлення розрядної трубки і домогтися рівномірного горіння розряду.
3. За допомогою лінзи зфокусувати світіння розрядної трубки на вхідну щілину спектрального приладу.
4. Повільно обертаючи барабан спектрального приладу, зафіксувати за допомогою реєструючого приладу всі максимальні відхилення, що будуть відповідати положенням молекулярних смуг, і відповідні значення показів барабана.
5. За допомогою градуовальної (дисперсійної) кривої визначити довжини хвиль спостережуваних в спектрі емісій (приблизно).
6. За допомогою таблиць спектральних смуг, що є в лабораторії, визначити точні значення довжин хвиль молекулярних смуг.
7. Графічно побудувати залежність інтенсивностей (максимальних відхилень) від довжини хвилі.
8. В таблиці привести всі спостережувані емісії по системах смуг, з показом коливальних і електронних переходів.

6. Завдання на самостійну роботу

1. Вивчити коливальні і обертальні спектри молекул.
2. Вивчити електронні спектри молекул.
3. Вивчити систематику електронних термів молекул.
4. Вивчити електронно-коливальні спектри молекул, принцип Франка-Кондона, правила відбору.

7. Контрольні запитання

1. Як виражається повна енергія молекули?
2. Пояснити походження потенціальних кривих молекул.
3. Які квантові числа характеризують молекулярні рівні енергії?
4. Як проявляється принцип Паулі при утворенні молекули із атома?
5. Пояснити принцип Франка-Кондона.
6. Як виражається обертальна та коливальна енергії молекул?
7. На основі чого проводиться систематика електронних станів молекули?
8. Зформулювати правила відбору для молекулярних переходів.

ЛІТЕРАТУРА

1. М.А.Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. ГИФМЛ, Москва, 1962.
2. М.Б.Волкенштейн. Строение и физические свойства молекул. Изд. Москва- Ленинград, 1965.
3. З.А.Н.Зайдель, Г.В.Островская, И.Ю.Островский. Техника и практика спектроскопии. "Наука", М., 1970.
4. В.Н.Кондратьев. Структура атомов и молекул, М., 1959.
5. М.У.Белый, Б.А.Охрименко. Атомная физика, Киев, Вища школа, 1984 (глава 9, (9.2, 9.3, стр.166-184).

З М І С Т

	стор
<i>Лабораторна робота №1.</i>	3
Розрахунок та юстування призматичного спектрографа	
<i>Лабораторна робота №2.</i>	15
Розрахунок та юстування спектрографа з плоскою дифракційною ґраткою	
<i>Лабораторна робота №3.</i>	23
Розрахунок схеми енергетичних рівнів і спектра атома або іона з використанням персонального комп'ютера	
<i>Лабораторна робота №4.</i>	29
Запис та розшифровка спектрів атомів інертних газів	
<i>Лабораторна робота №5.</i>	35
Вивчення електронно-коливальних спектрів двоатомних молекул	

Підписано до друку 16.12.02р. Формат 60х84/16
Умовн. друк. арк. 3,25 Облік.-вид.арк.
Тираж 100 3,05

Офсетний друк
Замовлення № 471
Безкоштовно

Видавництво Ужгородського національного університету
м.Ужгород, вул.Капітульна, 18.