



**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

---

**ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Кафедра оптики и спектроскопии**

**Специальный оптический практикум**

**Задача №24**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОМЕНТА ИНЕРЦИИ  
И МЕЖЪЯДЕРНОГО РАССТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ CN**

Методическое пособие  
для студентов физического факультета

В задаче исследуется фиолетовая электронная полоса молекулы CN с кантом  $\lambda=3883\text{\AA}$ , рассчитываются вращательные постоянные верхнего и нижнего электронных состояний и определяется момент инерции и межъядерное расстояние в низшем колебательном состоянии молекулы.

Составитель:  
Доцент Федосеев А.И.

Москва  
1989-2003

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
I. Краткие сведения о структуре молекул и молекулярных спектрах.....	5
§1. Структура вращательных состояний. Вращательный спектр.....	6
§2. Колебательные состояния. Колебательно-вращательные переходы..	8
§3. Электронные уровни.....	11
§4. Электронно-колебательно-вращательные переходы. Правила отбора.....	14
§5. Определение вращательных постоянных.....	17
II. Экспериментальное получение спектра молекулыCN.....	19
§1. Спектрограф СТЭ-1.....	19
§2. Схема освещения щели спектрографа. Выбор ширины щели.....	21
§3. Дуговой источник света.	23
§4. Порядок выполнения работы.	25
Литература.	26

## Введение

Универсальным методом, позволяющим определять качественный и количественный составы вещества, его строение и свойства в различных внешних условиях, является спектроскопия. Оптическая спектроскопия изучает спектры в диапазоне длин волн 0,01-1000 мкм. По изучаемым объектам оптическая спектроскопия подразделяется на атомную и молекулярную. Методами атомной спектроскопии определяются элементы, из которых состоит вещество. При этом само вещество должно быть разложено до атомов. Спектры молекул содержат информацию не только об элементном составе вещества, но и о том, как эти элементы соединены между собой в молекулу. При анализе молекулярных спектров вещество, как правило, остается неизменным. Можно выделить несколько основных направлений применения молекулярной спектроскопии: количественный и структурно-групповой анализ вещества; определение энергетических состояний и различных молекулярных постоянных; кинетические исследования химических реакций; исследование межмолекулярного взаимодействия и т.д.

Молекулярные спектры можно обнаружить в свечении различных видов газового разряда, в излучении флуоресценции. Наблюдаемые с помощью приборов с небольшой дисперсией, молекулярные спектры имеют вид полос. Эти полосы обычно с одной стороны ограничены резким краем – кантом. С другой стороны спектра интенсивность постепенно спадает до нуля. Этот постепенный спад интенсивности называют "оттенением". Различают "красное" и "фиолетовое" оттенки полос в зависимости от его расположения со стороны длинных или коротких волн соответственно. Иногда полосы имеют несколько кантов, в некоторых случаях канты совсем отсутствуют.

Полосы, обладающие рядом общих свойств: одновременное появление, локализация в определенной части спектра, одинаковое оттенение, одинаковое число кантов - объединяются в системы (серии). Таких систем в молекулярном спектре может быть несколько.

Приборами с большой разрешающей силой большинство полос раз решается на отдельные линии, расстояние между которыми постепенно увеличивается по мере удаления от канта.

В молекулах атомы связаны друг с другом силами взаимного притяжения. Различия в природе этих сил положены в основу классификации молекулярных связей. Укажем на два основных вида связи - гомеоплярную и гетероплярную. Последняя имеет место, например, у щелочно-галогидных соединений. Атомы щелочных элементов обладают низким потенциалом ионизации, они легко отдают свой валентный электрон атому галоида, имеющему сильное электронное сродство. Образующиеся таким образом ионы притягиваются друг к другу электростатическими силами. Молекулы этого вида обладают большими электрическими дипольными моментами.

В случае гомеоплярных молекул ( $H_2$ ;  $O_2$ ;  $N_2$ ;  $C_2$ ) большая энергия связи может быть объяснена только с помощью квантовой теории, согласно которой взаимное притяжение двух атомов у таких молекул обусловлено так называемыми обменными силами, не имеющими классического аналога. Для образования гомеоплярной связи обязательным является наличие у атомов электронов с нескомпенсированными спиновыми моментами. При этом устойчивое состояние возникает только при объединении атомов с противоположными спиновыми моментами.

Потенциальная энергия молекулы, рассматриваемая как функция межъядерного расстояния, в случае физически устойчивого состояния обязательно должна иметь минимум. Эту физическую устойчивость следует отличать от химической устойчивости. Например, молекулы CN, CH, OH и ряд других обладают физической устойчивостью, но при обычных температурах долго существовать не могут - они вступают в химические реакции, образуя химически устойчивые соединения. Их существование можно

обнаружить только оптическим методом по характерным для них спектрам. При образовании молекулы из внешних электронных оболочек атомов возникает электронная оболочка молекулы, которая симметрична в случае симметричных молекул ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ) и несимметрична у гетерополярных молекул.

Как известно, полную энергию молекулы  $E$  в первом приближении можно разбить на три независимые типа энергии: 1)  $E_r$  - энергию вращения молекулы как целого вокруг оси, проходящей через центр масс перпендикулярно к прямой, соединяющей ядра, 2)  $E_v$  - энергию колебания ядер атомов, входящих в состав молекулы, около их положения равновесия и 3)  $E_e$  - энергию электронной оболочки молекулы:

$$E = E_r + E_v + E_e$$

Виды энергии, перечисленные выше, квантуются, т.е. могут принимать только дискретные значения. В действительности указанные три типа энергий не независимы, однако приближенное рассмотрение энергий  $E_r$ ,  $E_v$ , и  $E_e$  по отдельности очень полезно для разбора структуры молекулярных спектров.

## I. Краткие сведения о структуре молекул и молекулярных спектрах.

### § 1. Структура вращательных состояний. Вращательный спектр.

Простейшая модель вращающейся молекулы - жесткий ротатор. Результатом решения уравнения Шредингера для этой модели является энергетический спектр\*

$$e_J = BJ(J+1) \quad (1)$$

Здесь  $B = h / 8\pi^2 I$  - вращательная постоянная ( $h$  - постоянная Планка,  $c$  - скорость света,  $I$  - момент инерции молекулы), определяемый как

$$I = r^2 m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = m r^2, \quad (2)$$

где  $r$  - расстояние между ядрами,  $m$  - приведенная масса. Оптические переходы будут наблюдаться только для асимметричных (гетероядерных) молекул, поскольку для гомоядерной молекулы дипольный момент не изменяется при вращении и, следовательно, нет взаимодействия с излучением. Поэтому у молекул типа  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}$  вращательный спектр будет наблюдаться, а у молекул типа  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  - нет.

Правила отбора для вращательных переходов  $\Delta J = \pm 1$ . Следовательно, частоты переходов будут равны:

$$\nu_J = e_{J+1} - e_J = 2B(J+1) \quad (3)$$

Вращательный спектр молекулы в принятом приближении жесткого ротатора состоит из ряда равноотстоящих линий, расстояние между которыми в шкале частот равно  $2B$ . На рис.1 показана схема уровней и спектр жесткого ротатора. Вращательные линии наблюдаются в далекой инфракрасной области (длины волн - несколько десятков микрон).

Вращательный спектр может быть использован для определения момента инерции и длины связи молекулы. Можно, например, найти в дальней ИК области частоту перехода  $\nu_0 = e(1) - e(0) = 2B$ , откуда и определить  $I$  и  $r$ .

Однако, как будет ясно из следующих разделов, для практического определения этих величин молекулы  $\text{CN}$  такой путь - далеко не самый простой.

Можно провести оценки величин  $I$  и  $r$ , исходя из того, что для данной молекулы  $2B = 4\text{см}^{-1}$ . Проведите их самостоятельно при подготовке к выполнению данной задачи (примите массы ядер в водородных единицах  $m_c = 12$ ,  $m_n = 14$ , а массу ядра водорода, равной  $m_H = 1,673 \cdot 10^{-24}$  г).

Населенности вращательных уровней определяются распределением Больцмана:

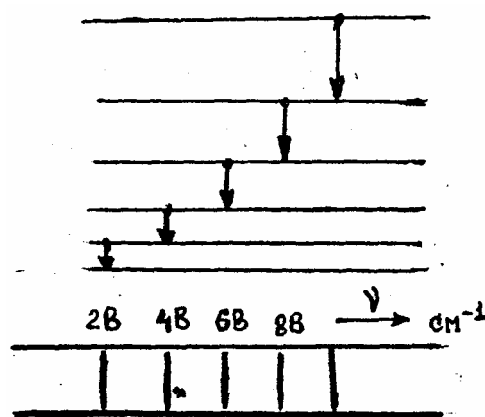


Рис. 1. Схема уровней и спектр жесткого ротатора

\*В практике спектроскопии величины энергий и частот чаще всего представляют в  $\text{см}^{-1}$ :

$e[\text{см}^{-1}] = E[\text{эрг}] / hc$  Такое представление и будет использоваться ниже.

$$N_J = NZ_R^{-1} (2J+1) \exp[-BhcJ(J+1)/kT], \quad (4)$$

где  $N$  - полное число молекул,  $Z_R$  - статистическая сумма по вращательным состояниям ( $Z_R = kT / 2Bhc$ ). Множитель  $(2J+1)$  присутствует здесь потому, что каждый энергетический уровень ротатора вырожден с такой кратностью. Это вырождение связано с тем, что проекция момента количества движения ротатора на ось молекулы может принимать  $2J+1$  целых значений от  $-J$  до  $J$ . Если для каждого значения  $J$  отложить на графике  $N_J$  (т.е. число молекул с энергией  $e_J$ ), получится кривая, имеющая максимум. Анализ (4) показывает, что максимум достигается на целом  $J$ , ближайшем к вычисленному по формуле:

$$J_m = \sqrt{kT / 2Bhc} - 1/2 \quad (5)$$

Модель жесткого ротатора является весьма приближенной, так как в действительности молекула не является жесткой системой. В результате действия центробежной силы длина связи молекулы и момент инерции должны зависеть от частоты её вращения. Так, из уравнения Шредингера для нежесткого ротатора следует

$$e_J = DJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad (6)$$

где  $D$  - постоянная центробежного растяжения, которая равна

$$D = h^3 / 32p^4 I^2 r^2 kc \quad (7)$$

Здесь  $k$  - силовая постоянная, связанная с частотой колебаний молекулы  $\omega [cm^{-1}]$  соотношением  $k = 4p^2 \omega^2 c^2 m$ . Отсюда получается соотношение между  $B$  и  $D$ :  $D = 4B^3 / \omega^2$ . Типичные значения частот колебаний  $\omega \approx 10^3 cm^{-1}$ , а величина  $B \approx 10 cm^{-1}$ . Тогда для  $D$  получаем оценку:  $D \approx 10^{-3} cm^{-1}$ .

Такая оценка показывает, что поправка на нежесткость может играть заметную роль при значениях  $J \geq 10$ . Спектральное проявление нежесткости состоит в том, что расстояния по шкале частот между линиями с большими значениями  $J$  заметно меньше, чем  $2B$ . Это очевидно из формулы для частот переходов:

$$n_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad 8$$

По имеющемуся вращательному спектру в дальней ИК области можно определить значения  $B$ ,  $D$  и  $J$ . Для этого достаточно измерить частоты трех последовательно расположенных линий и решить систему трех уравнений типа (8). Полученные данные можно использовать для приближенного определения частоты колебаний и силовой постоянной  $k$ .

Отметим следующее важное обстоятельство. Величины  $B$  и  $D$  могут заметно отличаться в разных колебательных состояниях молекулы. Их отличие может быть еще более существенным для одинаковых молекул, находящихся в различных электронных состояниях. Характер таких различий будет пояснен ниже.

## § 2. Колебательные состояния. Колебательно-вращательные переходы

Колеблющаяся двухатомная молекула в самом грубом приближении описывается моделью гармонического осциллятора. Потенциальная энергия  $U = (r - r_e)k / 2$ , где  $k$  - силовая постоянная,  $r_e$  - равновесное расстояние между ядрами. Из уравнения Шредингера можно получить

$$e_v = \omega_e(v + 1/2), \quad \omega_e = (1/2\pi c) \sqrt{k/m} \quad (9)$$

Колебания различных молекул всегда в большей или меньшей степени ангармоничны. Для более точного описания колебательных состояний молекул используется потенциал Морзе:

$$U = D_e \{1 - \exp[a(r_e - r)]\}^2. \quad (10)$$

Здесь  $a$  - постоянная, характерная для молекулы,  $D_e$  - энергия диссоциации. В этом случае разрешенными являются следующие энергетические состояния:

$$e_v = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e X_e(v + 1/2)^2, \quad (11)$$

где  $X_e$  - постоянная ангармоничности (по порядку величины в большинстве случаев  $X_e \approx +10^{-2}$ ).

В отличие от гармонического осциллятора, имеющего всего одну частоту перехода  $\omega_e$ , в последнем случае, как следует из (11),

$$\omega_v = \omega_e [1 - X_e(v + 1/2)], \quad (12)$$

т.е. частота переходов в ангармоническом осцилляторе уменьшается с ростом  $v$ . На рис.2 показаны разрешенные уровни колебательной энергии и некоторые переходы в двухатомной молекуле, совершающей ангармонические колебания.

Выполняются следующие правила отбора для переходов:  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ . Однако вероятности переходов с увеличением  $|\Delta v|$  быстро убывают, поэтому интенсивности гармоник оказываются существенно меньшими. В наше дальнейшее рассмотрение переходы с  $|\Delta v| > 1$  входить не будут.

Так как в каждом из колебательных состояний молекула еще вращается, то переходы будут не чисто колебательными, как упрощенно показано на рис.2, а колебательно-вращательными, т.е. при переходах происходят изменения и колебательного, и вращательного состояний молекулы. Для колебательно-вращательных переходов в двухатомных молекулах  $\Delta J = \pm 1$ . На рис. 3 показаны переходы между колебательными состояниями  $0 - 1$ . Те переходы, где нижнее значение  $J$  на единицу больше, образуют  $P$ -ветвь ( $\Delta J = -1$ ), а те, где нижнее значение  $J$  на единицу меньше,  $R$ -ветвь ( $\Delta J = +1$ ). Обозначения отдельных линий, образующих ветвь, приняты по номеру вращательного уровня нижнего из двух колебательных состояний - например  $P(10)$ ,  $R(2)$ ...

Переходы с  $\Delta J = 0$  образуют  $Q$ -ветвь. Отметим, что в двухатомных молекулах колебательно-вращательные переходы с  $\Delta J = 0$  запрещены. Поэтому в двухатомных молекулах  $Q$ -ветвь можно наблюдать только при электронно-колебательных переходах. В многоатомных молекулах такого запрета нет.

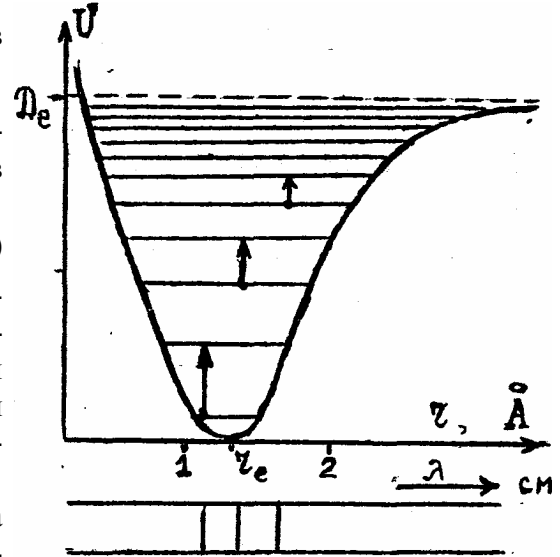


Рис.2. Уровни колебательной энергии ангармонического осциллятора. Сплошная кривая рассчитана по (10)

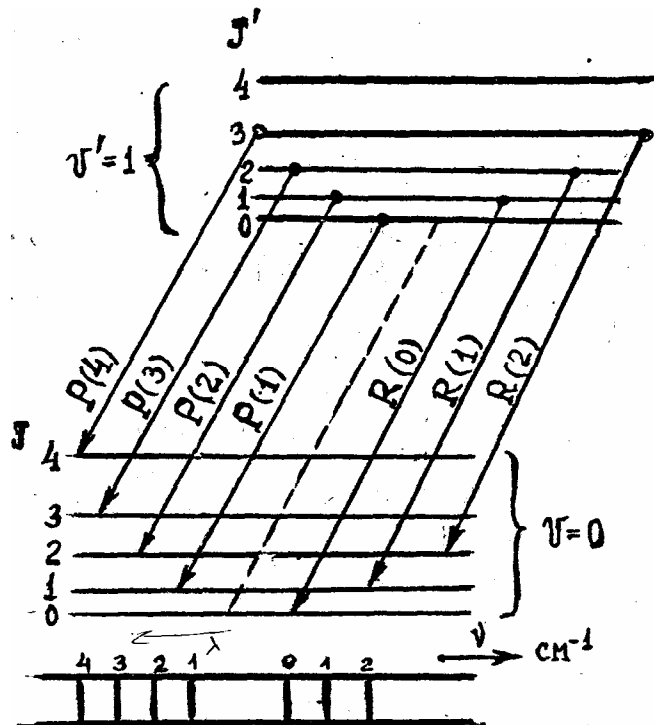


Рис.3. Переходы между двумя колебательными состояниями.

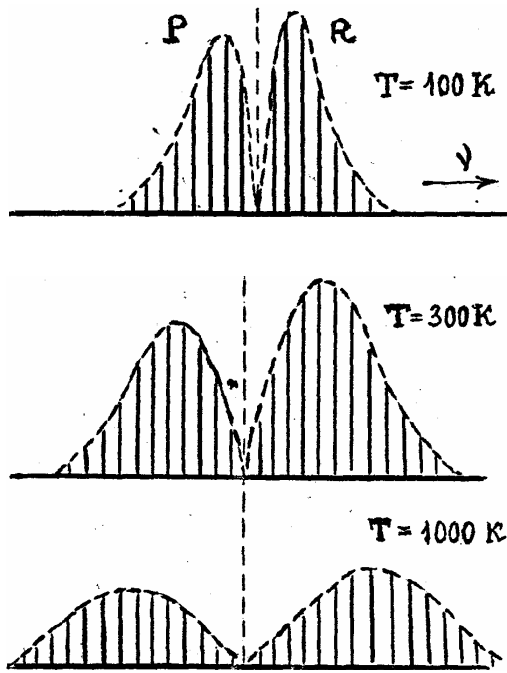


Рис.4. Распределение интенсивности линий вращательной структуры при разных температурах.

Величина  $B$  для каждого колебательного состояния разная, т.к. при колебаниях меняется расстояние между ядрами и, следовательно, меняется момент инерции. С учетом колебаний  $B_v = B_e - b(v + 1/2)$ , где константа  $b \ll B_e$  определяет меру взаимодействия между колебанием и вращением, а величина  $B_e$  соответствует тому неосуществимому состоянию, когда колебание совершенно отсутствует ( $B_e$  определяется в модели жесткого ротатора). При рассмотрении колебательно-вращательных спектров с учетом правил отбора  $\Delta J = 0, \pm 1$  можно приблизительно считать, что величины  $B'_v$  (верхнего колебательного уровня) и  $B_v$  (нижнего) равны:  $B$ . Тогда для частот линий  $P$  и  $R$  ветвей получим простые выражения:

$$\begin{aligned} n_P &= n_0 - 2BJ, \\ n_R &= n_0 + 2B(J + 1), \end{aligned} \quad (13)$$

где  $n_0 = e'_v - e_v$  - величина "чистого колебательного" кванта перехода.

На рис.4 показано распределение интенсивностей линий вращательной структуры в колебательно-вращательных спектрах. Оно характерно тем, что с увеличением вращательного квантового числа  $J$  интенсивность линий вращательной структуры в  $P$  и  $R$  ветвях сначала возрастает, а потом постепенно падает. Такое распределение интенсивностей связано главным образом с заселенностью вращательных уровней. При увеличении температуры газа заселенность уровней с большими  $J$  увеличивается и, соответственно, максимумы интенсивностей в  $P$  и  $R$  ветвях смещаются в разные стороны от центра полосы. При этом число колебательных линий вращательной структуры увеличивается, а интенсивность линий в максимуме падает. Квантовое число  $J$ , соответствующее максимуму интенсивности, оценивается по той же формуле, что и для чисто вращательного спектра.

#### § 4. Электронные уровни

Отсутствие сферической симметрии в молекулах приводит к тому, что орбитальный момент количества движения  $\bar{L}$  не сохраняется. В большинстве двухатомных молекул сохраняется проекция момента количества движения на ось молекулы:  $L_z = \hbar M_L$ . Классификация электронных состояний ведется по величине  $L = |M_L|$ , принимающей значения  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Этим значениям  $L$  соответствуют состояния  $U, P, D, G, \dots$

Состояния с  $L \neq 0$  двукратно вырождены, так как энергия электростатического взаимодействия не зависит от направления момента количества движения. Для состояния  $U$  имеется два терма  $U^+$  и  $U^-$ , которые соответствуют двум различным волновым функциям - не изменяющей и изменяющей знак при отражении в плоскости, проходящей через ядра. Для молекул с одинаковыми ядрами ( $H_2, O_2, N_2$  и т.п.) имеется дополнительная характеристика электронного состояния: если волновая функция не меняет свой знак при операции инверсии координат электронов относительно центра



симметрии, то состояние - четное (обозначается  $Y_g, P_g, D_g$  и т.п.), при смене знака - состояние нечетное ( $Y_u, P_u, D_u$  т.п.).

Суммарный спин электронной оболочки молекулы  $\bar{S} = \sum \bar{s}_i$  - сохраняется как вектор. Собственные значения оператора квадрата спина:  $|\bar{S}|^2 = h^2 S(S+1)$ , где  $S$  принимает целые или полуцелые значения. Величина проекции спина  $Y$  на ось молекулы принимает следующие значения:  $Y = S, S-1, S-2 \dots -S$ .

Для большинства молекул (как правило, молекул не с самыми тяжелыми ядрами) электростатическое взаимодействие электронов в молекуле доминирует над всеми другими видами взаимодействий (магнитное взаимодействие и взаимодействие суммарного момента с механическим моментом). В этом случае расстояние между термами с различным  $L$  велико по сравнению с мультиплетным расщеплением и величинами квантов вращательного спектра. Здесь приняты следующие основные обозначения термов:

$${}^c L, \quad \text{где } c = 2S + 1 - \text{мультиплетность} \quad (14)$$

Примеры обозначений:  ${}^1Y, {}^3Y, {}^4P, {}^5D$ , и т.п. При этом в систематике электронных термов в зависимости от соотношения величин связей различают два основных случая:

а) величина энергии спин-орбитального взаимодействия много больше разности вращательных уровней. В этом случае существует квантовое число  $\Omega$ , соответствующее сумме проекций  $\bar{L}$ , и  $\bar{S}$  на ось молекулы:  $\Omega = L + Y$ . Величина  $\Omega$  пробегает значения:  $L + Y, L + Y - 1, \dots, L - Y$ . От величины  $\Omega$  зависит энергия состояния, которое обозначается  ${}^c L_{\Omega}$ .

Рис.5 иллюстрирует правило сложения моментов. Вектора  $\bar{L}_z$  и  $\bar{S}_z$  дают результирующий момент  $\bar{\Omega}$ , который затем складывается с вращательным моментом  $\bar{N}$ . Результирующий полный момент количества движения  $\bar{J}$  определяется по величине соответствующим квантовым числом

$$J : \quad |\bar{J}|^2 = h^2 J(J+1), \quad \text{где}$$

$$J = \Omega, \Omega \pm 1, \dots$$

Величина вращательной энергии молекулы  $e_r = B[J(J+1) - \Omega^2]$ .

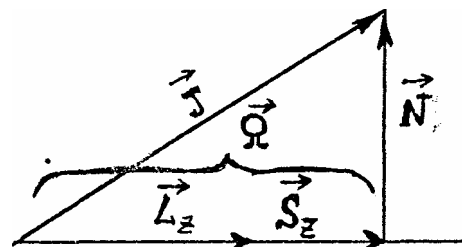


Рис.5. Правило сложения моментов для типа связи а).

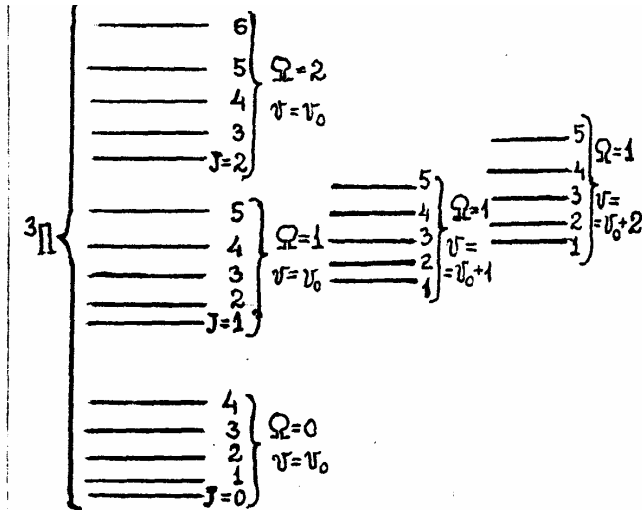


Рис.6. Пример расщепления состояния  $^3P$  для типа связи а).

На рис.6 показан пример расщепления состояния  $^3P$  на ряд состояний, отличающихся величинами  $\Omega$  и  $J$ . Отметим, что каждое состояние с данным  $\Omega$  имеет еще целый ряд уровней, различающихся колебательными квантовыми числами  $v$  (на рисунке показаны еще два колебательных уровня для  $\Omega = 1$ ). Колебательный квант существенно больше расщепления по  $J$  (приблизительно на порядок) и сравним с расстоянием между состояниями с разным  $\Omega$ .

б) вращательное расщепление значительно превышает спин-орбитальное. В этом случае проекция  $\vec{S}$  на ось не сохраняется

и число  $\Omega$  теряет смысл. Вектор  $\vec{L}_z$  складывается с  $\vec{N}$  (см. рис.7), образуя вектор  $\vec{K}$ , величина которого определяется по правилу:

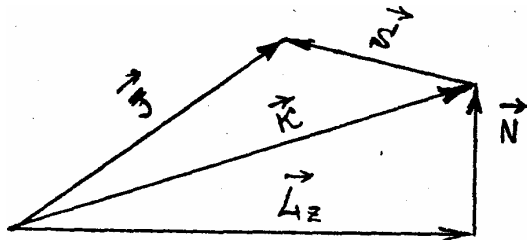


Рис.7. Правило сложения моментов для типа связи б).

$$|\vec{K}|^2 = h^2 K(K+1),$$

$$K = L, L+1, L+2, \dots$$

Сохраняется полный момент количества движения  $\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}$ . Соответствующее квантовое число  $J$  изменяется следующим образом:

$J = K + S, K + S - 1, \dots, |K - S|$ . Пример образования состояний для данного типа связи показан на рис.8. Обозначение термина в этом случае  $^4L$ . Энергия вращательного движения молекулы  $e_r = B[K(K+1) - J^2]$ .

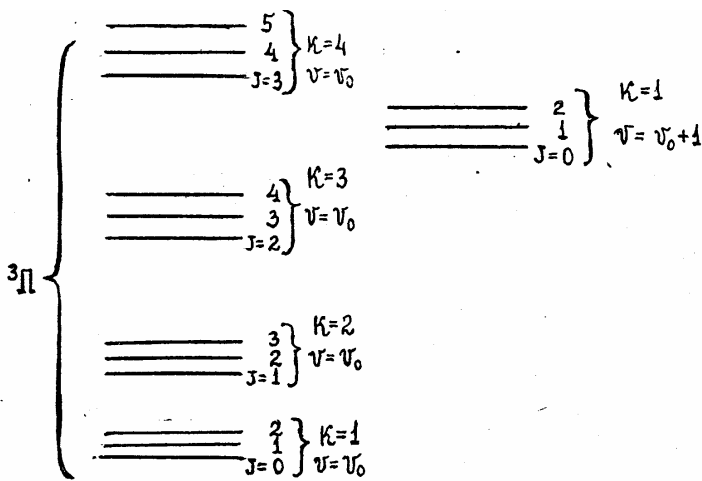


Рис.8. Пример расщепления состояния  $^3P$  для типа связи б)

Данный пример показан для состояния  $^3P$  с определенным колебательным квантовым числом  $\nu_0$ . Аналогичная картина получается для  $\nu_0 + 1, \nu_0 + 2, \dots$ . При этом колебательный квант существенно больше величины расщепления по  $K$  (приблизительно на порядок), но значительно меньше расстояния между электронными термами (например  $^3P$  и  $^1P$ ,  $^3P$  и  $^3D$ ).

### § 5. Электронно-колебательно-вращательные переходы. Правила отбора

В общем виде спектр молекулы является электронно-колебательно-вращательным, т.е. переходы осуществляются между вращательными состояниями различных колебательных уровней, принадлежащих разным электронным термам. Частоты таких переходов соответствуют, как правило, видимой или ультрафиолетовой областям спектра:

$$\nu[\text{см}^{-1}] = (e'_e - e_e) + (e'_v - e_v) + (e'_r - e_r) \quad (15)$$

Для установления правил отбора требуется рассмотреть матричный элемент дипольного момента перехода

$$\langle m \rangle = \int \psi_1^* m \psi_2 d\phi, \quad (16)$$

где  $\psi_1$  и  $\psi_2$  - волновые функции начального и конечного состояний,  $m$  - оператор дипольного момента,  $\phi$  - совокупность электронных и ядерных координат. Переходы возможны между такими состояниями, для которых интеграл (16) отличен от 0. Волновые функции в рассматриваемом нами приближении допускают их представление в виде произведений, состоящих из электронных, колебательных и вращательных волновых функций:  $\psi = \psi_e \psi_v \psi_r$ . При этом каждая волновая функция либо четная, либо нечетная. Функция оператора дипольного момента - нечетная. Для того, чтобы интеграл (16) был отличен от 0, подинтегрируемое выражение должно быть четной функцией ее координат. Отсюда и определяется набор электронно-колебательно-вращательных состояний,

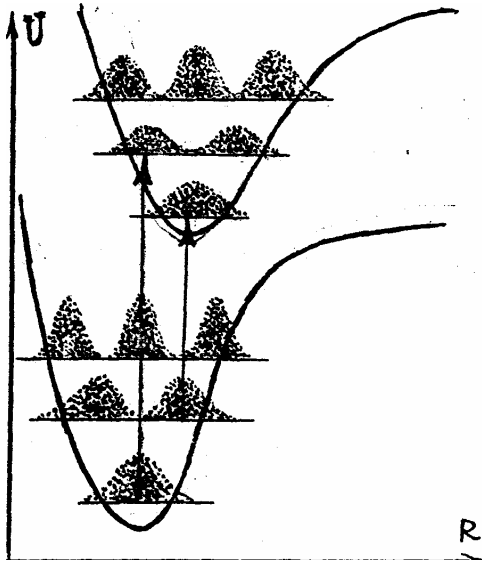


Рис.9. Иллюстрация принципа Франка - Кондона.

между которыми возможны переходы. Выпишем основные правила отбора:

1.  $\Delta L = 0, \pm 1$ ;  $\Delta S = 0$ ;  $Y^+ \leftrightarrow Y^+$ ;  $Y^- \leftrightarrow Y^-$ ;  $g \leftrightarrow u$ .
2. Для связи типа а):  $\Delta \Sigma \neq 0, \pm 1$ ;  $\Delta J = 0, \pm 1$ ; переход с  $\Delta J = 0$  запрещен для  $Y \leftrightarrow Y$ . Для связи типа б):  $\Delta K = 0, \pm 1$ ; переход с  $\Delta K = 0$  запрещен для  $Y \leftrightarrow Y$ .
3. С учетом правил отбора для электронных переходов, возможны любые комбинации между колебательными состояниями двух электронных термов.

Кроме свойств симметрии, которые определяют правила отбора для любого перехода, важную роль играет степень пространственного перекрытия колебательных волновых функций начального и конечного состояний. Если эти функции перекрываются слабо, то вероятность разрешенного электронно-колебательного перехода будет очень мала. Вероятность такого перехода определяется величиной фактора Франка - Кондона

$$W = \int \psi_v^* \psi_v dR \quad (17)$$

где  $R$  - координаты ядер молекулы. Рис.9 наглядно иллюстрирует принцип Франка - Кондона: вероятными являются только переходы без изменения координат ядер (вертикальные стрелки).

Рассмотрим подробно вращательную структуру перехода между двумя колебательными состояниями разных электронных термов:

$$\nu[\text{см}^{-1}] = \nu_0 + B'_v [J'(J'+1) - \Sigma'^2] - B_v [J(J+1) - \Sigma^2] \quad 18$$

Здесь  $n_0 = (e'_e - e_e) + (e'_v - e_v)$  - частота "электронно-колебательного" перехода (штрихованные величины, как и ранее, относятся к верхнему состоянию, нештрихованные - к нижнему).

Полагая  $\Delta J \neq 0$ , получим три серии линий или три ветви для  $\Delta J = -1, 0, +1$  совершенно аналогично тому, как это получалось для колебательно-вращательных переходов. Однако теперь  $B'$  и  $B$  относятся к разным электронным состояниям и могут заметно отличаться. Выражения для частот линий соответствующих ветвей будут следующие:

$$\begin{aligned} P\text{-ветвь } (\Delta J = -1): \quad n &= n_0 + (B'_v - B_v)J^2 - (B'_v + B_v)J \\ Q\text{-ветвь } (\Delta J = 0): \quad n &= n_0 + (B'_v - B_v)J^2 - (B'_v - B_v)J \\ R\text{-ветвь } (\Delta J = +1): \quad n &= n_0 + (B'_v - B_v)(J+1)^2 + (B'_v + B_v)(J+1) \end{aligned} \quad (19)$$

Частоты ветвей  $P$  и  $R$  можно представить одной формулой:

$$n = n_0 + (B'_v - B_v)m^2 + (B'_v + B_v)m \quad (20)$$

где  $m = -J$  для  $P$ -ветви и  $m = J+1$  для  $R$ -ветви. Таким образом, если  $Q$ -ветвь отсутствует ( $Y-U$  переходы), то имеется простая серия линий, расстояние между которыми закономерно меняется. Зависимость положения линий вращательной структуры от величины  $|m|$  отражается графически на диаграмме, которая носит название диаграммы Фортра. Эта зависимость представляет собой параболу. Если  $B'_v - B_v > 0$ , то кант полосы (сгущение линий в вершине параболы) образуют линии  $P$ -ветви. Этот случай показан на рис. 10-а. Если же  $B'_v - B_v < 0$ , кант полосы образуют линии  $R$ -ветви (рис. 10-б).

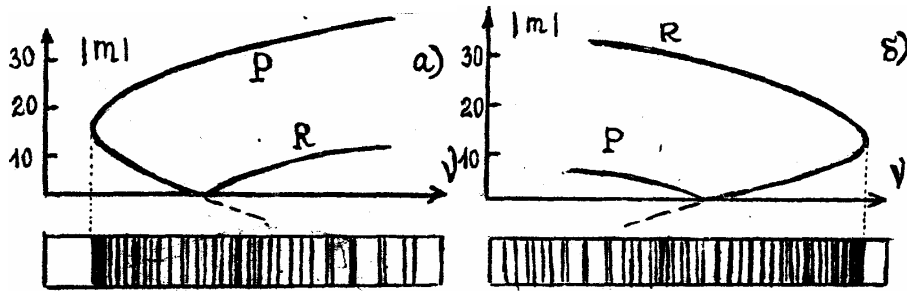


Рис. 10. Вид диаграмм Фортра.

Квантовое число вершины параболы Фортра (канта полосы) легко получить, приравняв нулю производную  $dv/dm$ . Получаем:

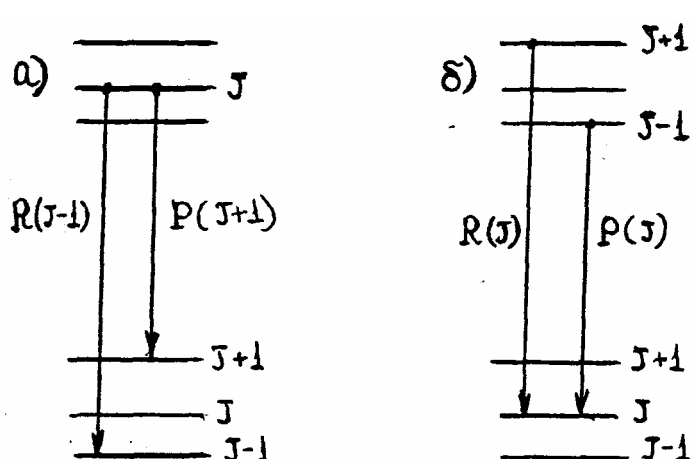
$$m_{\text{канта}} = - \frac{B'_v + B_v}{2(B'_v - B_v)} \quad (21)$$

Отсюда можно также найти частоту, соответствующую канту полосы ( $\nu_{\text{канта}}$ ) и расстояние между кантом и нулевой линией:

$$\nu_{\text{канта}} - \nu_0 = - \frac{(B'_v + B_v)^2}{4(B'_v - B_v)} \quad (22)$$

### § 6. Определение вращательных постоянных

На практике для определения вращательных констант пользуются приемом, основанным на применении комбинационных разностей. Рассмотрим электронно-колебательно-вращательные переходы, изображенные на рис. 11. В случае а) два пере-



хода имеют общий верхний вращательный уровень, в случае б) - нижний. Поэтому разность частот переходов в случае а) будет зависеть только от вращательной постоянной нижнего состояния  $B_v$ . Соответствующие разности частот легко получить из (13):

Рис.11. Переходы с общим верхним (а) и нижним (б) уровнями.

$$\Delta\nu_a = R(J-1) - P(J+1) = B_v(4J+2) \quad (23)$$

$$\Delta\nu_b = R(J) - P(J) = B'_v(4J+2)$$

В данной задаче для определения вращательных постоянных выбрана полоса циана ( $\nu' = 0 \rightarrow \nu = 0$ ) с кантом  $\lambda = 3883,4 \text{ \AA}$ .

Это сделано по следующим причинам. Здесь и верхнее и нижнее электронные состояния  $^2\Sigma$ , следовательно полоса не имеет Q-ветви и задача идентификации линий существенно упрощается. Полоса имеет значительную интенсивность и не накладывается на другие интенсивные полосы.

Процедура нахождения вращательных постоянных  $B'_v$  и  $B_v$  верхнего и нижнего электронных состояний, нулевой полосы ( $\lambda = 3883,4 \text{ \AA}$ ) состоит из следующих этапов:

1. По спектру сравнения находят кант полосы и выясняют, какой из ветвей (Р или R) он образован. В качестве спектра сравнения в данной задаче используется спектр железа.

2. Находят положение несуществующей линии с частотой  $\nu_0$ , т.е. промежуток между первыми линиями Р и R. ветвей. Трудность здесь состоит в том, что в этот промежуток попадает одна из тех линий, которые соответствуют обратной ветви, образующей кант. Эти линии имеют несколько меньшую интенсивность. Если качество полученной спектрограммы достаточно высокое, нахождение промежутка не вызывает значительных трудностей. (Если идентификация всё же вызывает сомнения, проверьте расстояние от канта до центра промежутка - оно должно быть  $54 \text{ см}^{-1}$ ).

3. Проводят идентификацию отдельных линий ветвей, начиная от промежутка: Р(1), Р(2), Р(3), ... R(0), R(1), R(2) ... и, исходя из спектра сравнения, определяют их длины волн и частоты.

4. Составляют несколько комбинационных разностей типов а) и б) (обычно не менее трех) для различных J и находят усредненные значения  $B'_v$  и  $B_v$ .

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЕКТРА CN

### § 7. Спектрограф СТЭ-1

СТЭ-1 является спектральным прибором высокой дисперсии с плоской дифракционной решеткой. Решетка работает в высоких порядках дифракции (третьем-пятом).

Угол дифракции  $\varphi$  (см.рис.12) связан с углом падения  $\psi$  света на решетку, периодом решетки  $d$  и длиной волны  $\lambda$  соотношением

$$D(\sin\lambda + \sin\varphi) = q\lambda \quad 24$$

где  $q$  - целое число, называемое порядком спектра. Из (24) видно, что длины волн  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  спектров разных порядков  $q_1, q_2, \dots$  будут налагаться друг на друга, если  $q_1\lambda_1 = q_2\lambda_2 = \dots$ . Для того, чтобы избежать такого наложения, применен дополнительный диспергирующий элемент - призма - делитель с очень острым углом преломления. Дифракционная решетка разворачивает спектр в горизонтальную строку, призма-делитель из этой строки образует несколько наклонных строчек, каждая из которых соответствует определенному дифракционному порядку.

Оптическая схема спектрографа СТЭ-1 показана на рис.13. Свет поступает в прибор через входную щель 1, проходит через цилиндрическую линзу 2, предназначенную для компенсации астигматизма коллиматора и камеры, после отражения от коллиматорного зеркала 3 параллельным пучком идет в направлении дифракционной решетки. Для работы в области спектра 220 - 450 нм используется решетка 600 штрих/мм с углом блеска  $\delta = 21^\circ$ . Пучок, пройдя призму-делитель из кварца 4 и отразившись от решетки 5, попадает на плоское зеркало 6, затем на вогнутое зеркало камеры 7, далее фокусируется на фокальной поверхности. Фокальная поверхность имеет сферическую форму. Для того, чтобы сфотографировать спектр на плоской фотопластинке, необходимо сделать фокальную поверхность тоже плоской. Для этого применена плоско-выпуклая линза 8, расположенная непосредственно перед фотопластинкой и называемая полевой.

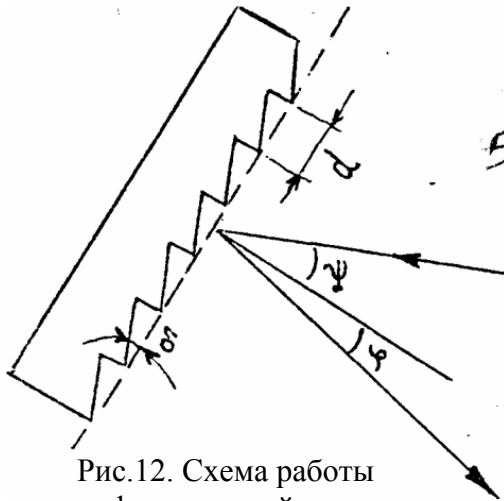


Рис.12. Схема работы дифракционной решетки.

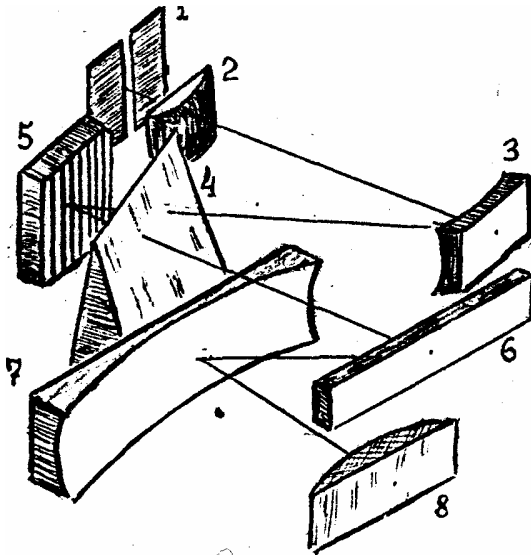


Рис.13. Оптическая схема СТЭ-1.

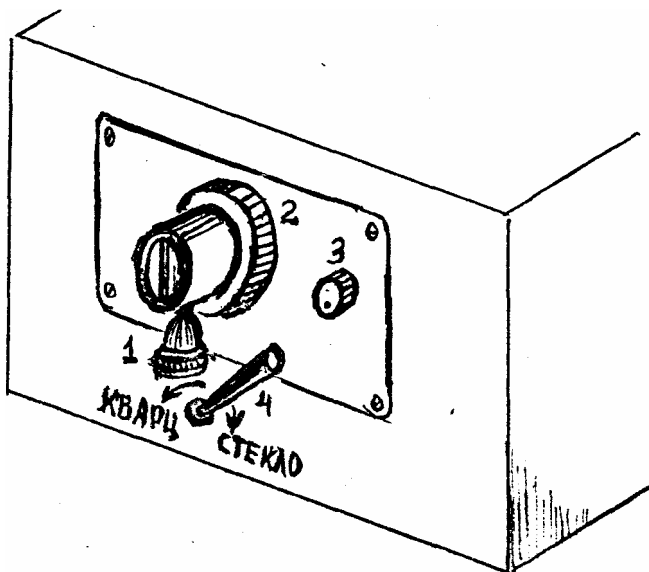


Рис.14. Вид СТЭ-1 со стороны щели.

Рабочий порядок спектра в данной задаче - третий. На фотопластинку

выводится область спектра 336 - 450 нм с обратной линейной дисперсией 0,64 нм/мм. Для того, чтобы на спектр третьего порядка не наложился спектр четвертого порядка, нужно ограничить входную щель по высоте (не более 4 мм). Для этого служит левая часть фигурного выреза гартмановской диафрагмы.

Входную щель можно изменять по ширине от 0 до 0,4 мм с помощью барабана I (см.рис.14). Кольцо 2 служит для перемещения щели по оптической оси прибора. В данной задаче оно должно быть установлено, да делении 5,8. За щелью установлен затвор, который открывается ручкой 3. Рукоятка 4 служит для смены решетки и призмы при переходе в видимую рабочую область спектра (450--900 нм), где используется решетка 300 штрих/мм и призма из стекла.

### § 8. Схема освещения щели спектрографа. Выбор ширины щели

Назначение системы освещения щели - направить наибольшую долю светового потока от источника в конус с вершиной в центре щели и коллиматорным объективом в качестве основания. Для количественных измерений требуется также равномерность освещения щели по высоте.

В данной задаче рекомендуется трехлинзовая осветительная система, которая позволяет равномерно осветить щель по высоте и обеспечить заполнение коллиматора светом. Схема такой системы показана на рис.15. Изображение источника фокусируется линзой 1 на линзу 2, снабженную диафрагмой, отрезающей изображение раскаленных электродов (если используется дуговой источник). Линза 2 направляет излучение на щель. Расстояние до щели указано на рис.15 таким, что коллиматорный объектив полностью освещен. Перед щелью в оправе, надетой на щель - помещена третья линза (антивиньетированная), устраняющая виньетирование - экранирование краевых лучей оправой объективов прибора.

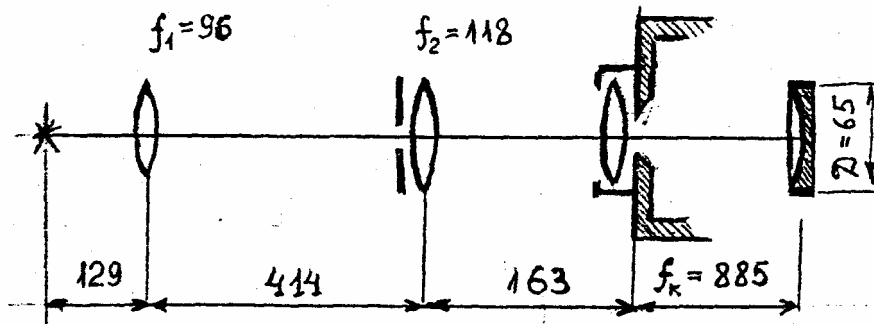


Рис.15. Схема трехлинзовой осветительной системы.

Угловая дифракционная расходимость излучения, прошедшего щель, тем больше, чем меньше ширина щели:  $\Delta\varphi = \lambda/S$ , где  $\lambda$ -рабочая длина волны,  $S$  - ширина щели.

При очень малой ширине щели коллиматорный объектив освещен широким дифракционным конусом. Объектив полностью заполнен светом при любом телесном угле попадающего на щель светового потока. При этом на выходе прибора в фокальной плоскости получают узкие спектральные линии (разрешающая способность прибора номинальная), однако интенсивность этих линий невелика. В том случае, если угловая ширина основного дифракционного максимума ( $\lambda/S$ ) равна углу, под которым виден коллиматорный объектив ( $D/f_k$ ), то интенсивность линий будет близка к максимальной. Ширина же линий при этом увеличится незначительно. Соответствующая ширина щели называется нормальной:

$$S_n = \frac{\lambda f_k}{D} \quad (25)$$

С увеличением щели при  $S > S_n$  спектральные линии всё более уширяются, а их интенсивность практически не растет. Поэтому с целью получения спектров с тонкими

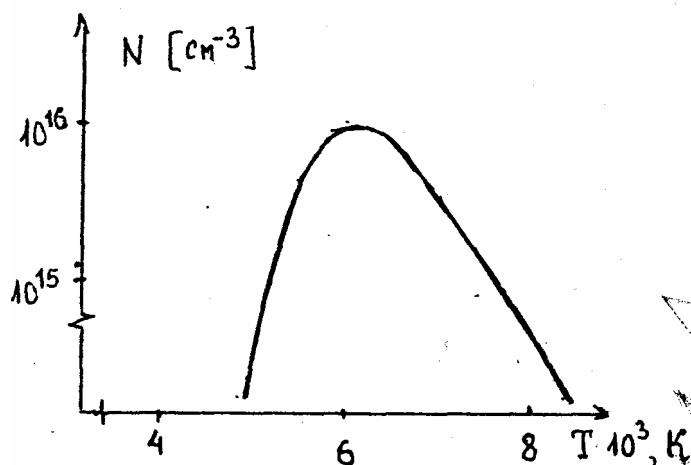


Рис.16. Концентрация молекул CN в зависимости от температуры.

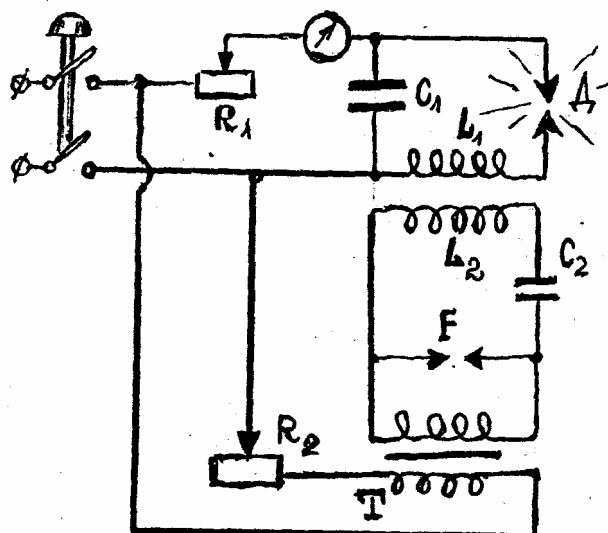


Рис.17. Схема электропитания дугового источника.

линиями достаточно хорошей интенсивности рекомендуется работать при ширине щели.  $S \sim (1 \div 2)S_n$ . Именно это и требуется в данной задаче.

### § 9. Луговой источник света

Молекулы CN образуются в электрической дуге, горящей между угольными электродами. Концентрация этих молекул в дуге сильно зависит от температуры (см. рис.16).

Оптические переходы молекул

CN происходят с возбужденных электронно-колебательно-вращательных состояний. Эти состояния заселяются в дуговом разряде в основном при столкновениях молекул с электронами.

В данной задаче используется дуга переменного тока, имеющая дополнительную схему поджига. Схема поджига обеспечивает ионизацию дугового промежутка слабым высокочастотным разрядом. Схема электрического питания дугового источника показана на рис.17. ВЧ-колебания возникают в контуре  $C_2L_2$  в тот момент, когда происходит пробой промежутка F напряжением сетевой частоты, поданной через трансформатор T. Эти колебания через воздушный трансформатор ( $L_2 - L_1$ ) передаются в основную часть цепи дуги и обеспечивают зажигание дуги в каждый полупериод напряжения сети, т.е. 100 раз в секунду. Фаза зажигания дуги регулируется изменением расстояния между электродами вспомогательного промежутка F. Дуга переменного тока горит вспышками с частотой повторения 100 Гц.



## § 10. Порядок выполнения работы

I. Необходимо проверить правильность установки осветительной системы. Ось светового пучка, направляемого на щель прибора СТЭ-1, должна совпадать с оптической осью коллиматора. Для проверки необходимо включить дуговой источник света с железными электродами, широко открыть щель и посмотреть внутрь со стороны кассеты (прибор должен быть переключен на видимую область спектра). При правильной установке трехлинзовой системы на решетке должно быть видно увеличенное изображение источника света. Если же изображения не видно, следует проверить на глаз установку всех деталей осветительной системы на оптической оси, и скорректировать ее, перемещая их в горизонтальном и вертикальном направлениях.

Если хорошего освещения решетки таким путем добиться не удастся, следует провести юстировку по методу обратного хода лучей. Для этого за кассетной частью прибора помещается осветительная лампа. Перемещая лампу вдоль полевой линзы, добиваются, чтобы пучок света, выходящий из щели прибора, был наиболее ярким и имел преимущественно желто-зеленый цвет. Этот пучок направляется в сторону межэлектродного промежутка дуги, расположенного над центром рельса и на заданном расстоянии (см.рис.15) от щели. Затем помещают на пути пучка линзы, сначала 2, а затем и 1. В завершение следует проконтролировать правильность юстировки - решетка должна быть полностью заполнена светом и при нормальной ширине щели в кассетной части должны быть видны узкие спектральные линии железа.

2. В зависимости от качества освещения щели, сорта фотопластинок, яркости горения дуги оптимальные выдержки при фотографировании спектра могут заметно отличаться. Рекомендуется снять пробную фотопластинку для подбора выдержки: для дуги с железными электродами можно попробовать выдержки 3, 10, 30 сек., для дуги с угольными электродами 10, 30, 90 сек.

Выдержка для спектра железа должна быть небольшой, иначе из-за богатства спектра возникнут трудности при его расшифровке. Оптимальная выдержка для спектра циана должна быть такой, чтобы получались достаточно четкие и яркие отдельные линии электронно-колебательно-вращательных переходов.

При этих съемках ширина должна быть примерно в 1,5-2 раза больше нормальной, прибор переключен на ультрафиолетовую область (положение переключателя 4 на рис.14 "кварц"). Для того, чтобы отрезать спектры других порядков дифракции, которые попадают на фотопластинку, при съемках следует применять специальную металлическую маску, закрывающую частично наружную поверхность полевой линзы и выделяющую спектр требуемого порядка.

3. Произвести съемку спектра железа "встык" со спектром молекул CN в ультрафиолетовой области спектра с оптимальными выдержками. Ширина щели - та же, что при съемке пробной пластинки, высота щели - не более 4 мм.

4. Расшифровать спектр железа, пользуясь атласом спектральных линий для спектрографа СТЭ-1. Написать на фотопластинке длины волн нескольких линий железа в области 3870-3890 Å (см.рис.18). Определить по возможности точнее величину обратной линейной дисперсии  $X$  Å/мм. Определить вращательные постоянные верхнего и нижнего состояний согласно процедуре, изложенной в §6. Для определения частот отдельных линий на спектрограмме необходимо использовать спектропроектор любого типа.

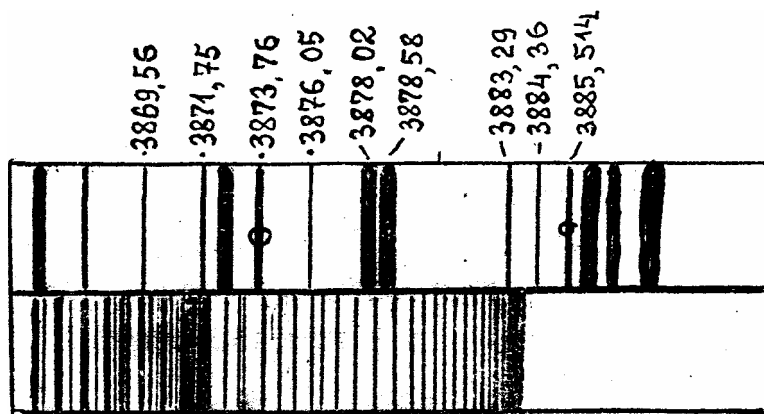


Рис.18. Вид рабочего участка спектрограммы.

5. Определить моменты инерции молекулы CN в верхнем и нижнем состояниях по формуле

$$I = \frac{h}{8\pi^2 B_v c} = \frac{27,994}{B_v} \cdot 10^{-40} \text{ г}\cdot\text{см}^2 \quad (26)$$

а также величины межъядерных расстояний в верхнем и нижнем состояниях по формуле (2):

$$r = \sqrt{I/\mu} = \frac{4,106}{\sqrt{\mu B_v}} \cdot 10^{-8} \text{ см} \quad (27)$$

где  $\mu$  - приведенная масса молекулы CN в единицах атомных весов.

### Литература

1. А.А.Мальцев. Молекулярная спектроскопия. М., МГУ, 1980.
2. К.Бенуэлл. Основы молекулярной спектроскопии. М., Мир, 1985.
3. В.А.Квливидзе, С.С.Красильников. Введение в физику атомных столкновений. М., МГУ, 1985.
4. Г.Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. М., ИИЛ, 1959.