



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ДЕПАРТМАН ЗА
ФИЗИКУ



Ана Предојевић

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО:	11. ЈУЛ 2003
ОРГАНИЗАЦИЈА:	БФФЈ
0603	9/317

Апсорпциони спектар јодове паре
-дипломски рад-

Нови Сад, 2003

Овај дипломски рад је рађен у оквиру Катедре за физичку електронику, Департмана за физику, Природно-математичког факултета у Новом Саду. Овим путем се захваљујем свом ментору проф.др Зорану Мијатовићу, руководиоцу катедре проф.др Стевици Ђуровићу и свим члановима катедре на разумјевању и подршци.

Експериментални дио рада је урађен на Одсјеку за физику, Природно-математичког факултета у Бањој Луци, те се захваљујем особљу Одсјека, а посебно господину Милошу Тепићу, на помоћи при реализацији огледа.

Нови Сад, 8.7.2003

Ана Предојевић

Садржај

1. Увод.....	1
2. Спектри у видљивој у УВ области.....	2
3. Електронска енергија и укупна енергија.....	4
4. Осцилаторна структура.....	8
5. Енергија дисоцијације.....	10
6. Франк-Кондонов принцип.....	11
7. Бирге-Спонеров дијаграм.....	14
8. Експеримент.....	19
9. Примјери.....	25
Закључак.....	26
Литература.....	27

1. Увод

Молекул је најмања стабилна градивна јединица материје која садржи све њене физичке и хемијске особине. Састоји се од атомских језгара и електрона, везаних међу собом електро-магнетним силама. Молекул такође можемо дефинисати као систем атома везаних једне са другима различитим хемијским везама.

Истраживање молекула је почело у 18. вијеку а током 19. вијека, развитком кинетичке теорије гасова у настанком термодинамике, је постало широко распрострањено. Прве експерименте потврде постојања молекула је начинио Перен при испитивању Брауновог кретања (1906). [4]

Молекул јода је један од највише изучених молекула. Једноставан за рад, био је у веома великом броју открића атомске физике баш полазни експериментални материјал. Управо је код јода утврђена, и уведена као таква, континуална структура тракастог молекулског спектра. При дисоцијацији молекула јода је уочено како продукти дисоцијације не морају нужно бити атоми у основном стању. Управо на јоду је Франк започео своја истраживања која су довела до формулисања Франк-Кондоновог принципа.

Спектар који емитују атоми а који настаје као резултат промјена у њиховом електронском омотачу познат је као линијски спектар. Другу врсту, такозване тракасте спектре емитују молекули. Недвојбено је да су тракасти спектри, спектри атома везаних у молекуле јер исти нестају загревањем молекула до температуре дисоцијације на атоме. Постоје три врсте трака код молекуларних спектра и оне су класификоване као: (1) ротационе траке настале као посљедица ротационог кретања у молекулу, (2) ротационо-осцилаторне траке настале као резултат осциловања атома у молекулу уз суперпозицију ротационих трака, (3) електронске траке које су посљедица електронских прелаза на које се суперпонирају осцилаторно и ротационо кретање у молекулу. Очигледно је да су спектри молекула због додатних степени слободе кретања компликованији од атомских.

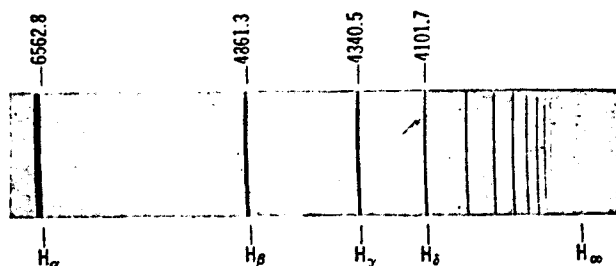
Управо је циљ овога рада снимање система трака молекула јода и употреба добијених података за одређивање енергије дисоцијације, границе дисоцијације, основне фреквенције осциловања молекула. Ови подаци се могу искористити за одређивање криве потенцијалне енергије за различита електронска стања.



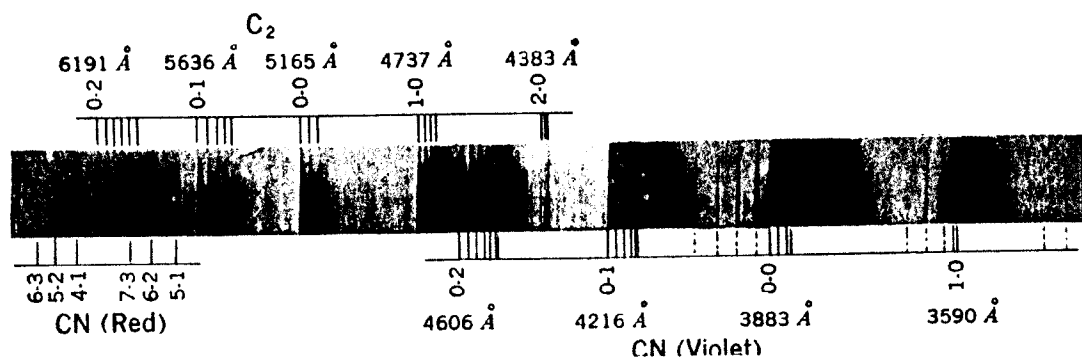
2. Спектри у видљивој и УВ области

Апсорпција или емисија зрачења из молекула настају као последица промјене његове ротационе, осцилаторне или електронске енергије. Промјене електронске енергије одговарају прелазима са једног електронског стања на друго електронско стање. Промјена електронске енергије је најчешће тако велика да се настало зрачење готово увијек налази у видљивој или УВ области спектра. При овим прелазима мијења се и ротациона и осцилаторна енергија што доводи до настанка широких емисионих и апсорпционих трака. Анализа структуре ових трака омогућава одређивање молекуларних константи и енергија дисоцијације различитих електронских стања.

Као примјер разлике линијских и тракастих спектара могу да послуже спектар водоника (H) и цијана (CN) приказани на слици (1).



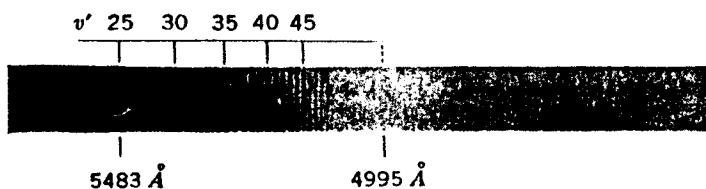
Сл.1.а. Емисиони спектар водониковог атома у видљивој и блиској УВ области; Балмерова серија снимљена од стране Хериџберга [5]. H_{∞} означава положај краја серије



Сл.1.б. Тракасти спектар цијана и молекула угљеника. Траке чије су линије повезане истом хоризонталном линијом чине један систем трака [1]

Као што се са слике може видјети траке обично имају један оштар крај који се зове чело траке, испред ког интензитет нагло пада на нулу, док ка другом крају траке интензитет опада полагано. Према томе да ли интензитети у тракама опадају са повећањем или са смањењем таласне дужине кажемо за траке да теже ка љубичастом или ка црвеном. Осим овог вида трака постоји и други, слабије заступљен тип код ког чело траке није јасно изражено или чак уопште не постоји. Овакав спектар даје молекула живе (Hg_2). Још рјеђа је појава, на примјер код молекула водоника (H_2) и алкалних хидрата, да су траке недовољно развијене тако да у спектру примјећујемо само велики број линија.

На крају ту су и тзв. континуални молекулски спектри у којима се траке у потпуности преклапају и настављају једне на друге. Управо такав спектар има јод што је приказано на слици (2).



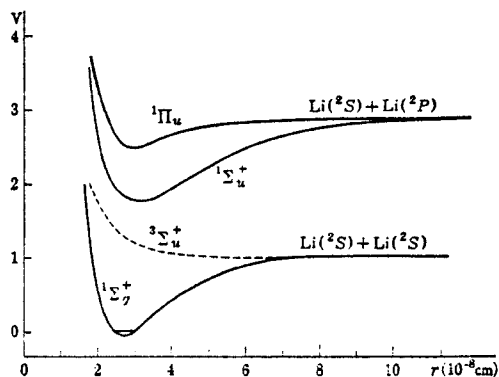
Сл.2. Апсорпциони спектар јодове паре [1]

3. Електронска енергија и укупна енергија

Атомска језгра у молекулу држе на окупу електрони. Сама језгра би се разишла. Као и код атома, за очекивати је да различита електронска стања молекула зависе од орбитала електрона. Разлике енергија између ових стања су истог реда величине као код атома. Електронска стања носе ознаке Σ, Π, Δ ...слично ознакама за стања атома S,P,D...

Укупна енергија молекула (занемарујући спин и магнетне интеракције) се састоји од потенцијалне и кинетичке енергије електрона и потенцијалне и кинетичке енергије језгара. Ако замислимо да су језгра фиксирана и у таквом систему размотримо кретања електрона постаје јасно да електронска енергија (потенцијална + кинетичка енергија) у том случају зависи од међујезгарног растојања r .

Обзиром да је маса електрона много мања од масе језгра, електрони су покретљивији. У оном тренутку када пустимо језгра да се крећу, електрони ће заузети положаје који одговарају тренутним положајима језгара. У складу са тим, да би се промјенио положај језгара не само да је потребно уложити рад против одбојне Кулонове силе која је успостављена међу језгрима него је потребно уложити и рад неопходан за промјену електронске енергије. Другим ријечима, сума електронске енергије и Кулоновог потенцијала међу језгрима дају потенцијалну енергију која нагони језгра на осциловање. Само ако функција зависности овог потенцијала од међујезгарног растојања, има минимум, посматрано електронско стање молекула је стабилно. Ако ова функција нема минимум, електронско стање је нестабилно и посматрана два атома се одбијају за ма коју вриједност међујезгарног растојања. На слици (3) су приказане потенцијалне криве молекула литијума које илустрију досадашње разматрање. Крива означена са ${}^3\Sigma_u^+$ нема минимум, стога то стање није стабилно.



Сл.3. Потенцијалне криве и различита електронска стања молекула литијума (по Миликену)[6]

Криве које приказују промјену ефективне потенцијалне енергије језгара (електронска енергија + Кулонов потенцијал језгара) се обично називају потенцијалним кривама. Свако електронско стање је дефинисано одређеном потенцијалном кривом која може имати слабије или јаче изражен минимум (стабилно стање молекула) или га уопште немају (нестабилно молекулско стање).

Шредингерова једначина за двоатомски молекул се може написати као

$$\frac{1}{m} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1)$$

гдје су x_i, y_i, z_i координате електрона (масе m) а x_k, y_k, z_k координате језгара (масе M_k). Посматрајмо апроксимативно рјешење

$$\psi = \psi_e(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots) \psi_{vr}(\dots, x_k, y_k, z_k, \dots) \quad (2)$$

гдје су ψ_e и ψ_{vr} рјешења једначина

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E^{el} - V_e) \psi_e = 0 \quad (3)$$

$$\sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E^{el} - V_n) \psi_{vr} = 0 \quad (4)$$

респективно. Једначина (3) је Шредингерова једначина електрона који се крећу у пољу језгара која мирују. Потенцијална енергија V_e је потенцијална енергија електрона (такође функција координата електрона x_i, y_i, z_i). За различита растојања између језгара V_e се такође мјења, а самим тим и својствени вектори ψ_e као и својствене вриједности E^{el} које зависе од растојања између језгара као параметра. Једначина (4) је Шредингерова једначина кретања језгара под дејством потенцијала $E^{el} + V_n$, гдје је V_n Кулонов потенцијал језгара. За двојезгарне молекуле чија језгра имају наелектрисања Z_1e и Z_2e , међу којима је растојање r важи:

$$V_n = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (5)$$

Ако једначину (2) замјенимо у једначину (1), узимајући у обзир и једначине (3) и (4), видимо да је једначина (1) задовољена само ако се

$$\sum_k \frac{2}{M_k} \left\{ \frac{\partial \psi_e}{\partial x_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial x_k} + \frac{\partial \psi_e}{\partial y_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial y_k} + \frac{\partial \psi_e}{\partial z_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial z_k} + \psi_{vr} \left(\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_k^2} \right) \right\} \quad (6)$$

може занемарити. То би значило да је промјена ψ_e са међујезгарним растојањем довољно спора да се први и други изводи $\frac{\partial \psi_e}{\partial x_k}, \dots, \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_k^2}, \dots$ могу занемарити. Да овај услов даје једну задовољавајућу апроксимацију, детаљно су показали Борн и Опенхајмер [11]. То значи да можемо да узмемо $E^{el} + V_n$ за потенцијалну енергију кретања језгара и у исто вријеме раздвојимо ψ на производ ψ_e и ψ_{vr} у складу се једначином (2).

Својствене функције ψ_{vr} , ротирајућег осцилатора могу се у првој апроксимацији изразити као производ $(1/r)\psi_v\psi_r$, гдје је ψ_v осцилаторна својствена функција линеарног осцилатора, која зависи само од промјене међујезгарног растојања $(r-r_e)$, а ψ_r својствена функција ротације која зависи само од ротације молекула у простору. Тако да у првој апроксимацији укупне својствене функције имамо

$$\psi = \psi_e \frac{1}{r} \psi_v \psi_r \quad (7)$$

Ова апроксимација даје добре резултате и када су присутни и спин електрона и магнетна интеракција ангуларног момента.

При разматрању електронских прелаза двоатомних молекула се *електронском енергијом стања* сматра минимум вриједности енергије $E^{el} + V_n$, тј. минимум потенцијалне енергије датог стабилног електронског стања. Електронску енергију стања означавамо као E_e . Минимум најнижег електронског стања (основног стања) молекула се увијек узима за нулу енергијске скале. Као што је наведено $E^{el} + V_n$ је добра апроксимација потенцијалне енергије $U(r-r_e)$ осцилаторног кретања језгара. У складу са тим, енергија молекула који се налази у основном електронском стању и који не ротира се назива *осцилаторна енергија* молекула, и означавамо је са E_v . Додатна енергија коју молекул може имати у присуству ротације је *ротациона енергија* молекула, E_r .

Слиједи, на основу свега изложеног, да се укупна енергија молекула успјешно може, за мале промјене енергија, апроксимирати са

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (8)$$

или ако је напишемо преко термова

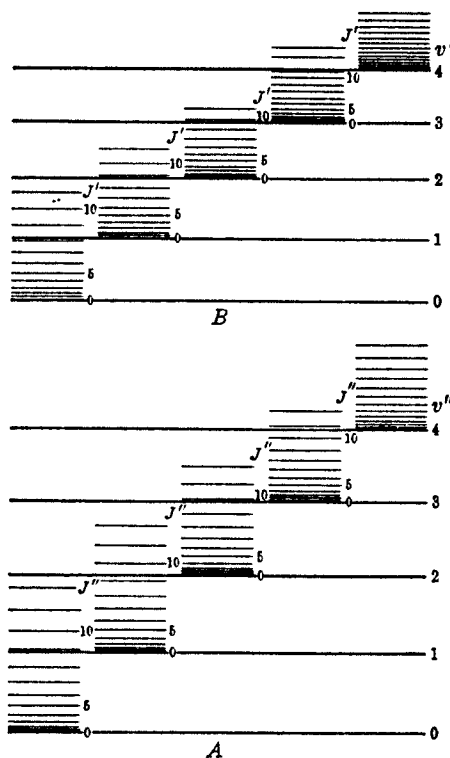
$$T = T_e + G + F \quad (9)$$

При томе, за разматрање само осцилација и ротација молекула у разним електронским стањима и даље користимо модел ротирајућег осцилатора тако да сматрамо се је ([1])

$$G = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (10)$$

$$F = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (11)$$

По правилу је F је мало у поређењу са G . Такође је и други члан терма F много мањи од првог члана те се он најчешће занемарује. Наравно осцилаторне и ротационе константе које фигуришу у једначинама (10) и (11) узимају различите вриједности за различита електронска стања молекула. На слици (4) је шематски приказана осцилаторно-ротациона структура молекула.



Сл.4. Шематски приказ осцилаторних и ротационих нивоа два електронска стања молекула

Приказана су четири осцилаторна нивоа нижег А стања и исто четири осцилаторна нивоа вишег В стања. Наведени нивои су приказани дугачким хоризонталним линијама. Сваки од ових нивоа посједује у своју ротациону подструктуру која је на слици приказана краћим хоризонталним линијама.

4. Осцилаторна структура

Полазећи од релације (9), таласни број спектралне линије која одговара прелазу између два електронска стања (при емисији или апсорпцији) се може написати као

$$\nu = T' - T'' = (T_e' - T_e'') + (G' - G'') + (F' - F'') \quad (12)$$

гдје једном примоване ознаке одговарају вишем а два пута примоване нижем енергетском стању. На основу једначине (12) емитоване или апсорбоване фреквенције се могу сматрати сумом сљедећа три члана (нису нужно сва три позитивна):

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r \quad (13)$$

За дати електронски прелаз, $\nu = T_e' - T_e''$ је константно. Промјеневи дио из (13), $\nu_v + \nu_r$, захтева даљу анализу. Наиме, основна разлика између G' и G'' је да они припадају различитим серијама осцилаторних термова, које карактеришу различите вриједности ω_e и $\omega_e x_e$, као и то да G' може бити мање од G'' . На исти начин, F' и F'' припадају двјема различитим серијама ротационих термова, које имају различите ротационе константе.

Обзиром да је F много мање од G , можемо занемарити ν_r . Другим ријечима сматрамо да нема ротационих прелаза и на тај начин добијамо осцилаторну структуру. Ако замјенимо ν_v користећи (10) добијамо сљедећу формулу која карактерише осцилаторну структуру:

$$\begin{aligned} \nu = \nu_e + \omega_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e' x_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e' y_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \\ - \left[\omega_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e'' x_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e'' y_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (14)$$

Ова једначина представља све могуће прелазе између различитих осцилаторних нивоа два различита електронска стања. Ако размотримо селекциона правила електронских прелаза, јасно је да не постоји стриктно селекционо правило за осцилаторни квантни број ν . У принципу, свако осцилаторно стање вишег електронског стања се може комбиновати са сваким осцилаторним стањем нижег електронског стања. Због тога можемо очекивати постојање великог броја линија.

Формула (14) се може написати и на сљедећи начин:

$$\nu = \nu_{00} + \omega_0' \nu' - \omega_0' x_0' \nu'^2 + \omega_0' y_0' \nu'^3 + \dots - \left(\omega_0'' \nu'' - \omega_0'' x_0'' \nu''^2 + \omega_0'' y_0'' \nu''^3 + \dots \right) \quad (15)$$

Овдје се јавља терм ν_{00} независан од ν' и ν'' . То је у заправо фреквенција прелаза $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 0$. Једноставним поређењем (14) и (15) се добија:

$$\nu_{00} = \nu_e + \left(\frac{1}{2} \omega_e' - \frac{1}{4} \omega_e' x_e' + \frac{1}{8} \omega_e' x_e'^2 + \dots \right) - \left(\frac{1}{2} \omega_e'' - \frac{1}{4} \omega_e'' x_e'' + \frac{1}{8} \omega_e'' y_e'' + \dots \right) \quad (16)$$

Изрази у заградама представљају енергије нултих осцилаторних стања нижег и вишег електронског стања.

Ако сумирамо горе наведено, долазимо до закључка да системи трака описани у другој глави представљају свеукупност прелаза између два различита електронска стања молекула. На основу анализе структуре система трака у видљивој или УВ области спектра можемо израчунати положај осцилаторних нивоа, осцилаторне фреквенције, и анхармонијске константе, као и реституционе константе молекула у два посматрана електронска стања. На крају, познајући емпиријску вриједност константе ν_{00} , из релације (16) можемо добити ν_e , разлику у енергији два електронска стања. Ова величина се још назива и почетак траке.

5. Енергија дисоцијације

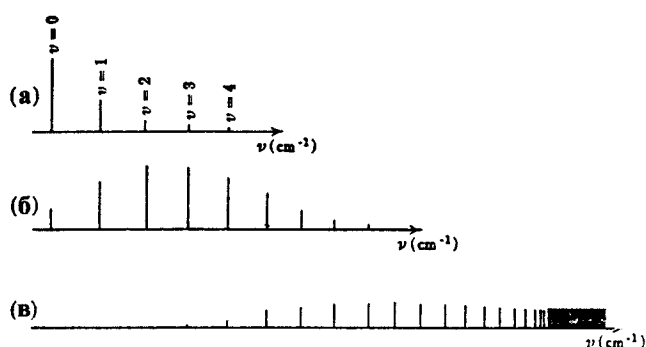
У складу са дефиницијом која се обично користи у хемији, енергија дисоцијације D_0^0 двоатомног молекула АВ се дефинише као рад потребан да се молекул дисоцира се најнижег нивоа ($v = 0, J = \Omega$) основног електронског стања, у два атома у основном стању, А+В. У сваком стабилном електронском стању молекул има извесну енергију дисоцијације D_0 , која одговара дисоцијацији са најнижег нивоа тога стања повећањем осцилаторне енергије. Продукти дисоцијације могу бити атоми у основном или побуђеном стању. Најчешће енергија дисоцијације D_0 електронског основног стања је једнака енергији дисоцијације молекула D_0^0 . Па ипак, у пар случајева као што су ВаО и I₂ код којих молекул не дисоцира на атоме у основном стању, енергија D_0^0 је мања од енергије D_0 .

Спектроскопско одређивање енергије дисоцијације подразумева стога двије фазе: (1) одређивање енергије дисоцијационог лимеса (2) одређивање производа дисоцијације за дати лимес. Када одредимо величину дисоцијационог лимеса E_d , и дисоцијационе продукте (енергија побуђеног стања A) енергија дисоцијације молекула се лако добија. Потребно је само да одуземо енергију ексцитације дисоцијационог производа од енергије дисоцијационог лимеса:

$$D_0^0 = E_d - A \quad (17)$$

6. Франк-Кондонов принцип

На слици (5) су шематски приказана три типична случаја расподјеле интензитета у апсорпционим тракастим спектрима. У првом случају (5.а) полазећи од већих таласних дужина, опажамо траку система $0-0$. Она је веома интензивна. Траке које се даље јављају припадају $v''=0$ прогресији. Прогресијом се иначе назива систем трака. Њихов интензитет опада веома брзо. Случај оваквог спектра је спектар атмосферског кисеоника који се јавља у црвеној области сунчевог спектра. У другом случају (5.б), интензитет трака у $v''=0$ прогресији, са порастом односно смањењем таласне дужине опада, у односу на извјесни максимум. Такав случај су апсорпционе траке CO . У трећем случају, постоји дужа прогресија апсорпционих трака чији интензитети расту постепено од нуле на дуготаласној граници (5.в).

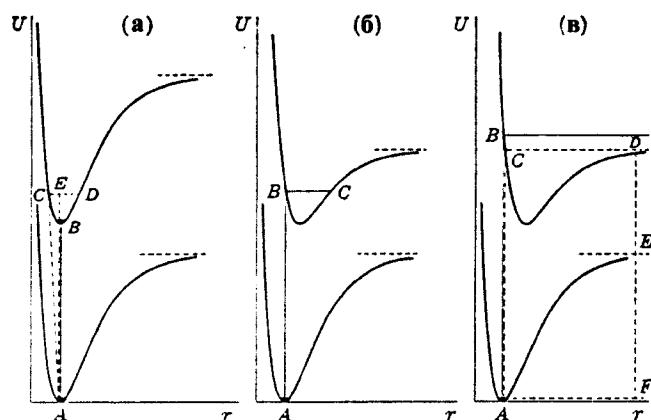


Сл.5. Три различита случаја расподјеле интензитета у серијама трака апсорпционог спектра [1]

Прва трака која се уочава обично није $0-0$. Ка краћим таласним дужинама се траке згушњавају достижући континуум. Максимум интензитета се налази или на високим вриједностима v' или у самом континууму. Примјер за овакву дистрибуцију интензитета је апсорпциони спектар јода. Међу набројаним врстама расподјела интензитета нема прелазних случајева.

Различити видови дистрибуције интензитета су објашњени Франк-Кондоновим принципом. Основна идеја Франка, касније математички развијена у квантно-механичкој форми од стране Кондона, је била у сљедећем: *Електронски прелази у молекулу се у поређењу са осцилацијама језгра одвијају много брже* [1]. Стога се може рећи да се током скока не мјења међујезгарно растојање. Да би приказали практичну страну овога принципа посматрајмо слику (6). На слици су приказане потенцијалне криве за које су Франк и Кондон претпоставили да представљају побуђено и основно стање молекула у три раније наведена случаја расподјеле интензитета.

На слици (6.а), потенцијалне криве два електронска стања су постављене тако да минимуми леже један изнад другога (једнако међујезгарно растојање). При апсорпцији, молекул је у почетном тренутку у минимуму доње потенцијалне криве (наравно ако занемаримо нулту осцилацију). Примјећујемо да ће за прелаз у минимум горње потенцијалне криве важити Франк-Кондонов принцип, и да ће промјене међујезгарног растојања и момента језгара бити минимална. Са друге стране за прелаз у више осцилаторно стање (CD) приликом електронског прелаз би се требало промјенити или међујезгарно растојање (прелаз од А до С) или брзина (прелаз од А до Е). Наравно могу се у исто вријеме промјенити и оба ова фактора. У тачки Е молекул има извјесну кинетичку енергију EB. У тачкама С и D су брзина и кинетичка енергија једнаке нули као и у основном стању, у тачки А. Стога, на основу Франк-Кондоновог принципа прелази са $v''=0$ на тако висок осцилаторни ниво су веома мало вјероватни. За ниво $v'=1$ потребна промјена положаја или брзине језгара у поређењу са претходним случајем је мала. Због тога ће се трака 1-0 појавити али ће бити много мањег интензитета од траке 0-0. За добијање трака 2-0, 3-0...потребна промјена положаја и брзине језгара се повећава па је за очекивати да ће интензитет тих трака опадати. Због тога добијамо расподјелу интензитета приказану на (5.а).



Сл.6. Потенцијалне криве на којима је објашњена расподјела интензитета апсорпције у складу са Франк-Кондоновим принципом [1]

На слици (6.б) минимум горње потенцијалне криве лежи на мало већем r од минимума доње криве. Због тога прелаз се минимума доње криве на минимум горње криве (трака 0-0) више није највјероватнији, јер би се у случају таквог прелаз међујезгарно растојање требало мјењати. Највјероватнији прелаз ће сада бити прелаз из А у В (вертикално навише). За овај прелаз нема потребе за промјеном међујезгарног растојања и брзине, те одмах након прелаз језгра имају исто растојање као и прије прелаз и релативну брзину једнаку нули. Па ипак равнотежно растојање у новом стању се разликује од оног у основном стању те ће

језгра између В и С почети да осцилују. За преласке на више и ниже осцилаторне нивое од наведеног је потребно да се мјењају растојање и брзина језгара те ће интензитети тих прелаза бити слабији. На тај начин је објашњена расподјела интензитета са слике (5.б). Исти резултат се добије и када минимум потенцијалне криве лежи на мањем r од оног на ком лежи горња крива али се овај случај код апсорпције ријетко јавља.

На слици (6.в) минимум горње криве лежи на доста већем међујезгарном растојању. Франк-Кондонов принцип је стриктно испуњен при прелазу АВ. Међутим, тачка В на вишој потенцијалној криви лежи изнад асимптоте те криве тако да овај прелаз одговара континуалној области осцилаторног спектра тог стања. Након таквог прелаза атоми ће се разићи. Прелази у област испод (у дискретној области) и изнад (у континуалној области) В су могући. На овај начин је објашњена расподјела интензитета приказана на слици (5.в).

7. Бирге-Спонеров дијаграм

Као што је већ речено, уколико занемаримо ротационе прелазе, укупна енергија у Борн-Опенхајмеровој апроксимацији је дата са ([2]):

$$E = T_e + G(v) \quad (18)$$

гдје су T_e и $G(v)$ електронска и осцилаторна енергија респективно (изражене у cm^{-1}), односно електронски и осцилаторни терм. Обзиром да молекул посматрамо као анхармонијски осцилатор, осцилаторни терм је дат релацијом (10). Ако занемаримо кубне и више анхармонијске чланове, анхармонијски осцилаторни терм можемо написати у облику:

$$G(v) = \omega_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e' x_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \omega_e'' x_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \quad (19)$$

гдје су ω_e' , x_e' и ω_e'' , x_e'' одговарајуће основне фреквенције и коефицијенти анхармоничности, првог побуђеног и основног електронског стања, респективно. Односно ако посматрамо прелаз из осцилаторног нивоа v'' нижег електронског стања у осцилаторни ниво v' вишег осцилаторног стања промјена енергије је дата са:

$$\Delta E = (T_e' - T_e'') + \left(v' + \frac{1}{2} \right) \omega_e' - \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e' x_e' - \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \omega_e'' + \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \omega_e'' x_e'' \quad (20)$$

Фреквенција зрачења која одговара овом прелазу је:

$$\nu = \nu_e + \left(v' + \frac{1}{2} \right) \omega_e' - \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e' x_e' - \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \omega_e'' + \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \omega_e'' x_e'' \quad (21)$$

Код апсорпционих (емисионих) спектра, размаци између узастопних осцилаторних трака дају информације о основној фреквенцији и константи анхармоничности. Фреквенција прелаза са у најнижег осцилаторног стања осцилаторног нивоа $v'' = 0$, у различите осцилаторне нивое v' вишег електронског стања у процесу апсорпције је дата са:

$$\nu = \nu_e + G(v') - G(0) \quad (22)$$

Према томе фреквенције двије сусједне линије које одговарају прелазима $0 \rightarrow v'$ и $0 \rightarrow v'+1$ се могу написати као

$$v_{v'} = v_e + G(v') - G(0) \quad (23)$$

и

$$v_{v'+1} = v_e + G(v'+1) - G(0) \quad (24)$$

Њихова разлика Δv је тада:

$$\Delta v = G(v'+1) - G(v') \quad (25)$$

Прве и друге разлике $\Delta^1 G(v')$ и $\Delta^2 G(v')$ за низ линија са различитим v' , а $v'' = 0$, се дефинишу као:

$$\Delta^1 G(v') = \Delta v = G(v'+1) - G(v') \quad (26)$$

$$\Delta^2 G(v') = \Delta^1 G(v') - \Delta^1 G(v'+1) \quad (27)$$

Замјењивањем $G(v')$ се добија:

$$\Delta^1 G(v') = \omega_e' - 2(v'+1)\omega_e' x_e' \quad (28)$$

$$\Delta^2 G(v') = 2\omega_e' x_e' \quad (29)$$

На исти начин се дефинишу и

$$\Delta^1 G(v'') = \omega_e'' - 2(v''+1)\omega_e'' x_e'' \quad (30)$$

$$\Delta^2 G(v'') = 2\omega_e'' x_e'' \quad (31)$$

за низ вриједности v'' емисионог спектра од $v'' = 0$. У случају идеалног хармонијског осцилатора, анхармонијске константе су једнаке нули и линије спектра су тада еквидистантне.

Апсорпциони и емисиони спектри према томе дају вриједности за основну фреквенцију и константу анхармоничности. Међутим, управо због анхармоничности $\Delta^1 G(v')$ ће се смањивати како v' расте, и у лимесу дисоцијације, када започиње континуум $\Delta^1 G(v')$ ће имати вриједност нула. Због тога

$$\omega_e' - 2(v'+1)\omega_e' x_e' = 0 \quad (32)$$

даје осцилаторни квантни број $v' = v_m'$ за лимес дисоцијације датог енергетског стања као:



$$v_m' = \frac{1}{2x_e'} - 1 \quad (33)$$

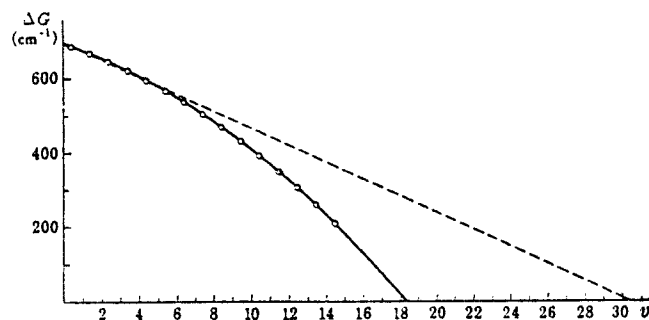
Енергија дисоцијације (у cm^{-1}) се тада може добити из формуле:

$$D_o' = G(v_m') \quad (34)$$

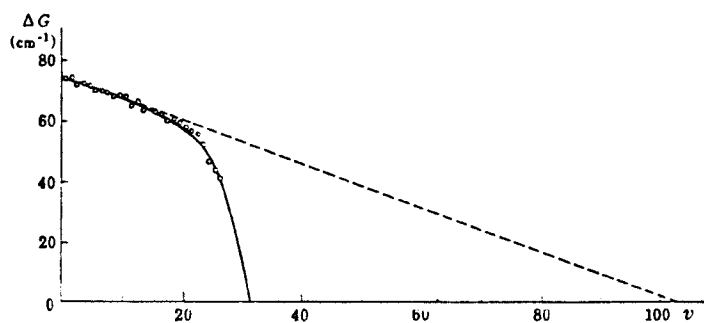
кориштењем једначине (19).

Цртањем графика зависности $\Delta G(v')$ од v' се добија права линија са нагибом $-2\omega_e'x_e'$. Пресјек ове праве са $v' = -1$ даје ω_e' . Добијена права се може екстраполирати и тако наћи v_m' . Поред наведеног може се одредити и енергија дисоцијације. Обзиром да је енергија дисоцијације сума вриједности $\Delta G(v')$ од $v = 0$ до $v = v_m$, површина испод праве управо даје енергију дисоцијације.

Па ипак, кубни и квадратни терм из развоја $\Delta G(v')$ датог са (10), које смо у претходној анализи занемарили добијају на значају за велике вриједности v' . То води ка интензивнијем опадању $\Delta G(v')$ са порастом v' . Са ширењем интервала података за $\Delta G(v')$ као функције од v' за електронски емисиони или апсорпциони спектар при цртању графика $\Delta G(v')$ од v' добијамо бржи пад са порастом v' , па је за добијање коректне вриједности енергије дисоцијације потребно извршити његову екстраполацију веома пажљиво. Наведени метод се назива Бирге-Спонеров екстраполациони метод. На сликама (7) и (8) су приказани Бирге-Спонерови дијаграми за молекулу кисеоника (O_2) и молекулу калијума (K_2).



Сл. 7. $\Delta G(v)$ у функцији од v за више стање (${}^3\Sigma_u^-$) трака молекула O_2 у УВ области. Резултат узет из радова Карија, Херцберга и Херцберга [7], и Кнауса и Баларда [8]



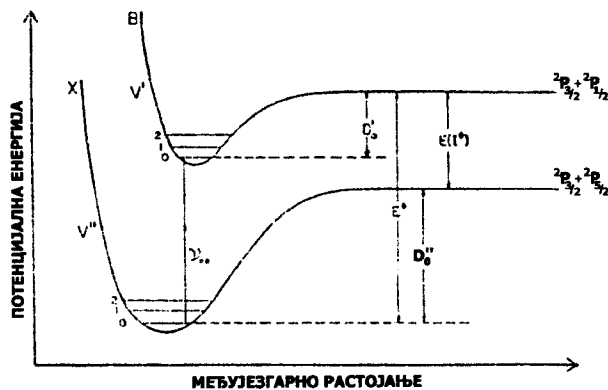
Сл.8. $\Delta G(\nu)$ у функцији од ν за више стање ($^1\Pi$) црвених трака молекула K_2 .
Резултат узет из рада Лумиса и Нусбаума [9]

Анализа трака апсорпционог спектра такође омогућава процјену вриједности за ω_e' , $\omega_e'X_e'$, и D_0' , који одговарају нижем енергетском стању. Процјену за D_0'' можемо извршити кориштењем чињенице да је

$$D_0'' = E^* - E(I^*) \quad (35)$$

гдје је E^* енергија прелаза са најнижег осцилаторног нивоа ν'' основног електронског стања на највиши ниво горње потенцијалне јаме, тј. енергија којом се осцилаторна структура преводи у континуум. $E(I^*)$ је разлика између енергија основног стања атома јода ($2P_{3/2}$) и првог побуђеног стања и износи 7589 cm^{-1} .

Дијаграм потенцијалне енергије јода је приказан на слици (9).



Сл.9. Дијаграм потенцијалне енергије јода

Са слике (9) се види да је

$$D_0'' + E(I^*) = \nu_{00} + D_0' \quad (36)$$

гдје је ν_{00} енергија придружена прелазу $0 \rightarrow 0$.

Молекулске константе добијене из анализе осцилаторне структуре спектра се могу искористити за добијање Морзове криве потенцијалне енергије за дато електронско стање, кориштењем релације:

$$U(r - r_e) = D_e \left(1 - e^{-\beta(r - r_e)}\right)^2 \quad (37)$$

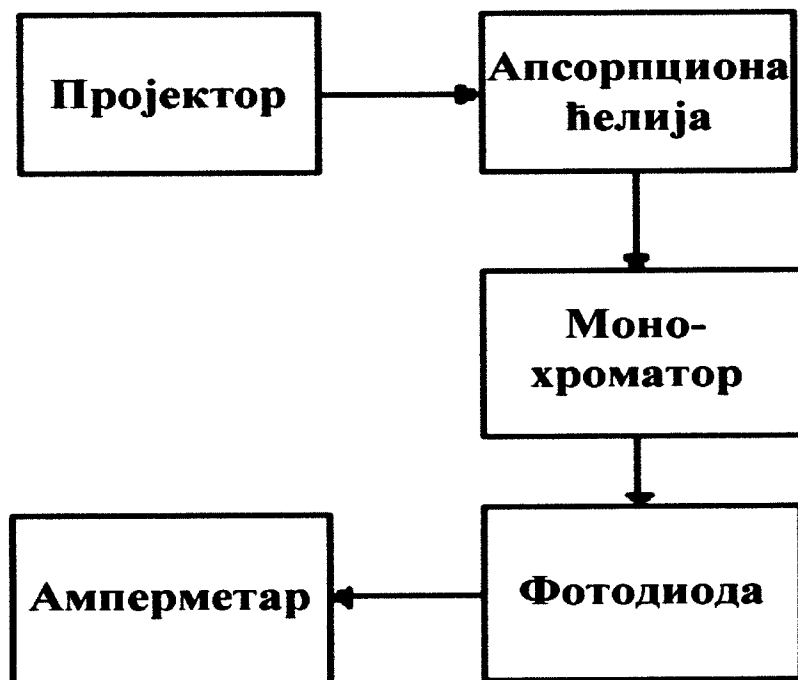
гдје је r_e равнотежно међујезгарно растојање а

$$\beta = \omega_e \left(\frac{2\mu c}{D_e h}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

При томе је c брзина свјетлости а μ редукована маса молекула [4].

8. Експеримент

Мјерен је апсорпциони спектар молекула јода у видљивој области. Сам експеримент је имао двије изведбе, које ће обје бити детаљно описане. Блок шема апарата је приказана на слици (10).

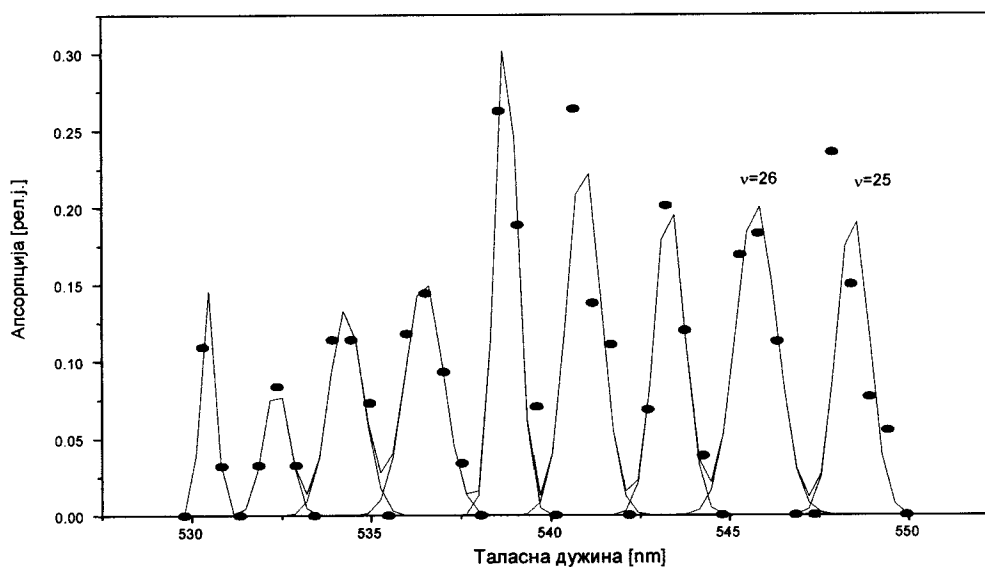


Сл.10. Блок дијаграм апарата

Као свјетлосни извор је кориштен пројектор слајдова Liesegang A33D. Наиме било је потребно наћи извор који даје довољно паралелан сноп свјетлости. На носач слајда је стављен комадић картона који је на себи имао малу рупу кружног облика која је служила као дијафрагма. Као апсорпциона ћелија је кориштено Либигово хладило [10] (дужине око 35.2.см и унутрашњег дијаметра 13 mm). У ћелију је стављена мања количина кристала јода. Са обје стране апсорпционе ћелије су постављена микроскопска покровна стакла. Тиме је ћелија затворена, а покровна стакла су кориштена у ту сврху јер дају минималну дивергенцију свјетлосног снопа. Ова покровна стакла имају своје држаче тако да се могу задржати на оптичком путу и када се апсорпциона ћелија уклони ради мјерења апсорпције у ваздуху. Како се Либигово хладило састоји од двије коморе,

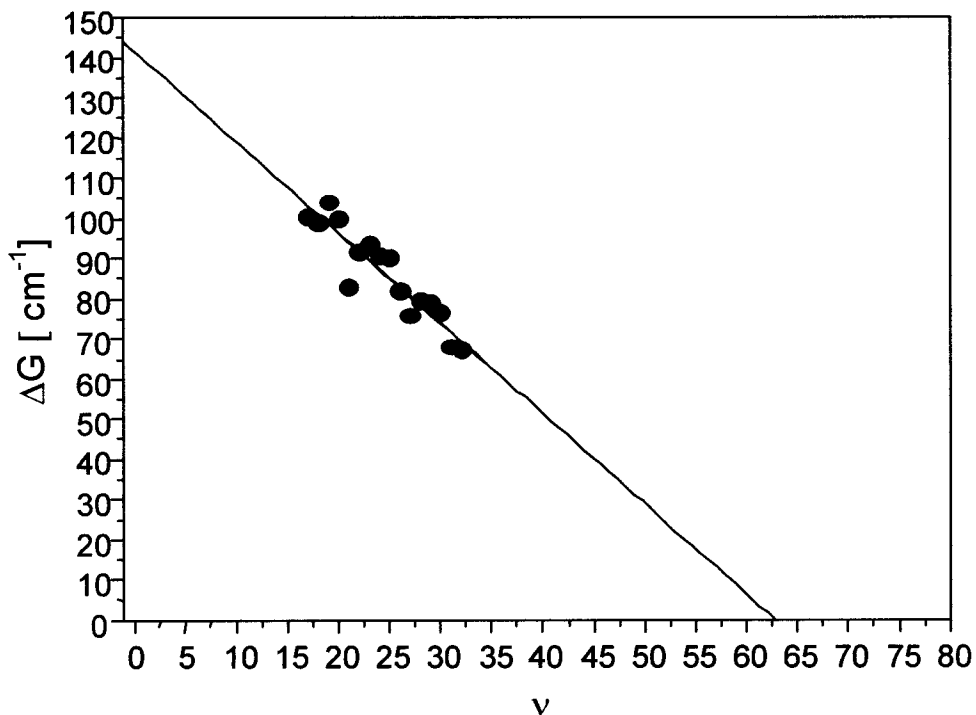
унутрашње и вањске, у унутрашњој се као што је већ речено налазио јод, а спољна је испуњена сланом водом. У воду су уроњене електроде и спојене на варијак. Њихова сврха је гријање апсорпционе ћелије да би се иницирала евапорација јода. Ћелија је гријана на неких 40°C . Монохроматор је огледалски монохроматор СПМ2. Дифракциона решетка монохроматора има 650 зареза по милиметру. Отвор монохроматора је био 0.10 mm. Свјетлост се пошто прође кроз апсорпциону ћелију води на дифракциону решетку а са ње на фотодиоду. Монохроматор СПМ2 садржи извјестан носач извора свјетлости, чија је сврха да свјетлост из тачкастог извора извјесним оптичким системом развуче у паралелан сноп. Обзиром да се на улазу из монохроматора добија паралелан сноп који се сав треба довести на фотодиоду, поменути оптички систем је умјесто на улазну пукотину монохроматора постављен на излазну пукотину. Фотодиода је постављена на мјесто предвиђено за тачкасти извор. Фотодиода је силицијумска пин фотодиода FD5N. Фотоструја је мјерена амперметром Keithley-610C.

У циљу одређивања екстинкције $\varepsilon(\lambda)$ мјерена је струја која протиче кроз диоду у току мјерења апсорпције у јоду (I_A) и струја која протиче кроз диоду у току мјерења апсорпције у ваздуху. Из података добијених на овај начин је могуће нацртати график зависности $\varepsilon(\lambda)$ од λ . Дио овог графика је дат на слици (11)



Сл.11. Дио апсорпционог спектра јода

На слици (11) видимо пик који одговара квантном броју 25. Идентификација овог прелаза је извршена кориштењем референтне вриједности узете из Херцберга [1]. Кориштењем добијених резултата израчунате су енергије трансмисије и енергијске разлике два сусједна нивоа ($\Delta G(\lambda)$) из релације (26). На основу тих података нацртан је Бирге-Спонеров дијаграм приказан на слици (12).



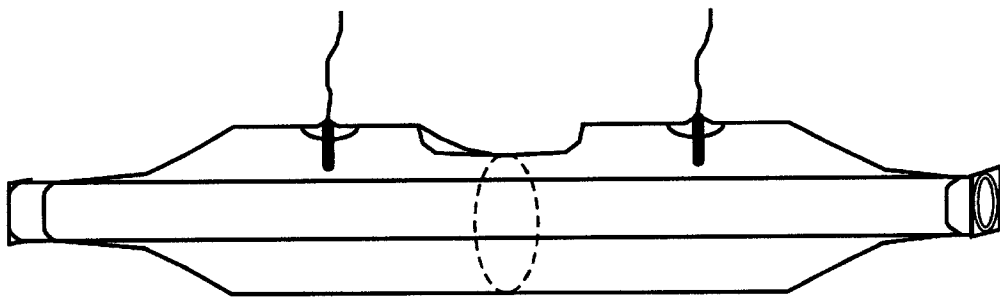
Сл.12. Бирге-Спонеров дијаграм за јод добијен на основу података мјерења са првобитном конструкцијом апсорпционе ћелије

Кориштењем Бирге-Спонеровог метода екстраполације одређени су ω' , $\omega'x'$, E^* , D_0'' и ω'' приказани у табели (1). Референтне вриједности су узете из рада Стафорда [3].

Табела 1.

Параметри	Експерименталне вриједности [cm^{-1}]	Референтне вриједности [cm^{-1}]	Релативна грешка [%]
E^*	19969	20040	0.3
D_0''	12380	12440	0.5
ω_e''	229	213	7.5
ω_e'	141	128	10
$\omega_e' x_e'$	1.14	0.834	36.6

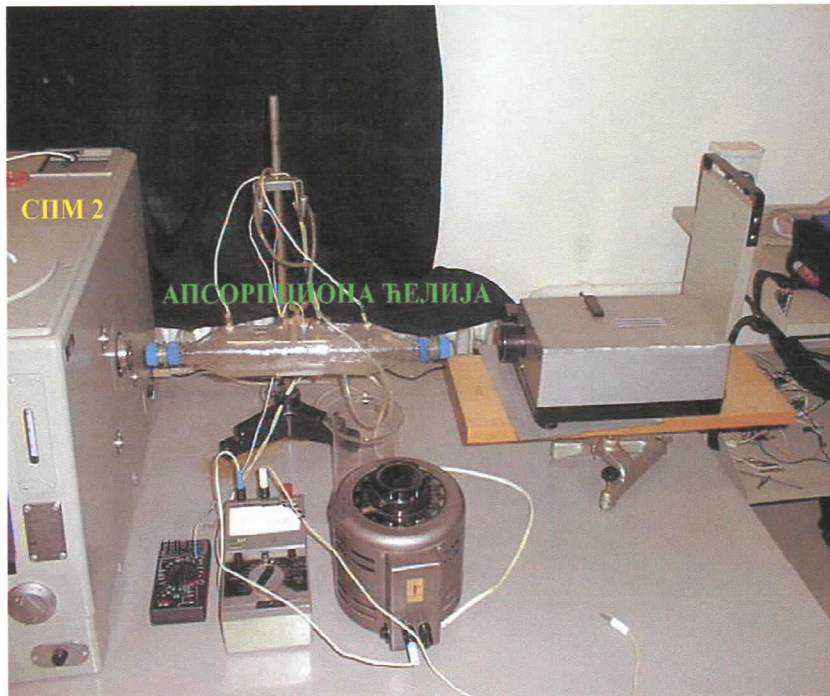
Проблем ове првобитне поставке је био да је интензитет добијене апсорпције био мали тако да се она није могла мјерити за прелазе са осцилаторним квантним бројем мањим од 15. Због тога је конструисана нова апсорпциона ћелија, приказана на слици (13). Она се састоји од двије пластичне флаше без дна састављене својим доњим крајевима. Кроз обје флаше (од грла једне до грла друге флаше) води стаклена цијев у којој се налази јод. Ова цијев игра улогу унутрашње коморе апсорпционе ћелије. Она је постављена водоравно. Са горње стране ћелије су начињени отвори кроз који су увучене електроде. Спољна комора се у сврхе гријања такође пуни сланом водом.



Сл.13. Апсорпциона ћелија

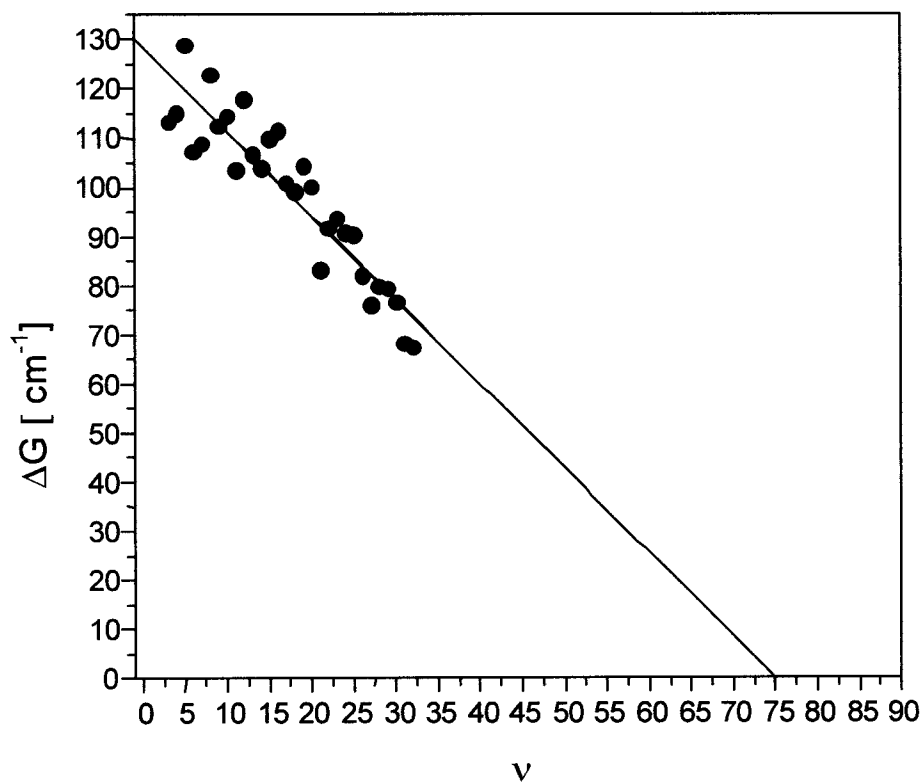
Предност нове апсорпционе ћелије над претходном је да је за мјерење апсорпције у ваздуху није потребно уклањати. Наиме, при оваквој конструкцији могуће је спољну комору пунити ледом чиме се јод хлади и кристалише на зидове цијеви, те тако мјерена апсорпција потиче само од ваздуха.

Разлог за мјерење апсорпције у ваздуху сваки пут када се мјери и апсорпција у јоду је тај што се не може сматрати да геометрија у сваком новом мјерењу остаје очувана. Из тог разлога није могуће једном измјерити апсорпцију у ваздуху и те податке затим користити при сваком новом мјерењу апсорпције у јоду. Конструкција апсорпционе ћелије и поставка експеримента су приказани на слици (14).



Сл.14. Поставка експеримента

Са новом апсорпционом ћелијом је извршено преко 40 мјерења, која су дала знатно боље резултате него претходна. Новом апсорпционом ћелијом је било могуће при мјерењу обухватити шири интервал таласних дужина односно, и прелазе који одговарају вриједностима осцилаторног квантног броја мањег од 5. Нови резултати дају већи број тачака за Бирге-Спонеров дијаграм, стога је лакше извршити екстраполацију. Бирге-Спонеров дијаграм за нова мјерења је приказан на слици (15).



Сл.15. Бирге-Спонеров дијаграм за нову апсорпциону ћелију

Одговарајући резултати нових мјерења су дати у табели (2).

Табела 2.

Параметри	Експерименталне вриједности [cm ⁻¹]	Референтне вриједности [cm ⁻¹]	Релативна грешка [%]
E^*	20420	20040	1.9
D_0''	12831	12440	3.1
ω_e''	216	213	1.4
ω_e'	129	128	0.8
$\omega_e' x_e'$	0.857	0.834	2.8

9. Примјери

Примјер 1.

Тачке на Бирге-Спонеровом дијаграму се добијају на следећи начин:

-пик апсорпције који одговара квантном броју 28 има центар на 540,93 nm; односно $18480,872 \text{ cm}^{-1}$

-пик апсорпције који одговара квантном броју 27 има центар на 543,33 nm; односно $18405,020 \text{ cm}^{-1}$

Када одуземо $18480,872 \text{ cm}^{-1} - 18405,020 \text{ cm}^{-1}$ добијамо $75,872 \text{ cm}^{-1}$ а ову вредност придружујемо квантном броју 27.

Примјер 2.

Нека је $\omega_e' = 129 \text{ cm}^{-1}$ и $\omega_e' x_e' = 0.867 \text{ cm}^{-1}$

За линеарни фит Бирге-Спонера добијамо $\delta(\omega_e') = 2.6 \text{ cm}^{-1}$ и $\delta(\omega_e' x_e') = 0.06 \text{ cm}^{-1}$.

$$D' = \frac{\omega_e' v_m}{2} = \frac{129 \cdot 75}{2} = 4800 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta(D') = 98 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_{00} = 15598 \text{ cm}^{-1} [1]$$

$$E^* = (v_{00} + D') = 20398 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta(E^*) = 98 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(I^*) = 7589 \text{ cm}^{-1} [2]$$

$$D_0'' = E^* - E(I^*) = 12809 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta(D_0'') = 98 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_{00} = v_e + \frac{\omega_e'}{2} - \frac{\omega_e''}{2} \quad \left\{ \text{за мале вредности } v \text{ можемо занемарити коефицијенте}$$

анхармоничитета}

$$v_e = 15642 \text{ cm}^{-1} [1]$$

$$\omega_e' = 217 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta(\omega_e') = 3 \text{ cm}^{-1}$$

Закључак

Циљ овога рада је био да се прикаже одређивање молекулских константи једног од, кроз историју развитка молекулске физике, најбоље проучених молекула. Мјерења су остварена на доста једноставној апаратури, при чему је кориштена апсорпциона ћелија сопствене конструкције.

Одређене су основне величине које карактеришу молекул јода: лимес дисоцијације, енергија дисоцијације, основна фреквенција осциловања, фреквенција осциловања у првом побуђеном стању, коефицијент анхармоничитета.

Постојале су двије конструкције апсорпционе ћелије. Друга конструкција којом су постигнути бољи резултати се користи већ више од годину дана у поставци овог експеримента на вјежбама предмета Атомска физика, Одсјека за физику, Природно-математичког факултета у Бањој Луци.

Литература

1. Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol.I: Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, NJ, 1950) 2nd ed.
2. Simon G., Krishnamurthy N., *Am.J.Phys.*, (1989), **57**, 850
3. Stafford F., *J.Chem.Educ.* (1962), **39**, 626
4. *Физическая энциклопедия*, Москва, Научно издательство, «Большая Российская энциклопедия», 1992
5. Herzberg.G., *Ann. Physik* (1927), **84**, 565
6. Mulliken R.S., *Rev.Mod.Phys.* (1932), **4**, 1
7. Curry J., Herzberg L., Herzberg G., *Z.Physik* (1933), **86**, 348
8. Knauss H.P., Ballard H.S., *Physic.Rev.* (1935), **48**, 796
9. Loomis F. W., Nusbaum R.E., *Physic.Rev.* (1931), **46**, 292
10. *Larousse enciklopédia*, Labrairie Larousse, Paris, 1979 – Akadémiai Kiadó, Budapest 1994
11. Born M., Oppenheimer R., *Ann.Physik* (1927), **84**, 457
12. Harrison G., Lord R., Loofbourow J., *Практична спектроскопија* (Научна књига, Београд, 1962)

Кратка биографија



Ана Преодојевић је рођена 31.12.1979 у Добоју, Република Српска. Основну школу је завршила у Бањој Луци, а гимназију природно-математичког смјера «Јован Јовановић-Змај» у Новом Саду. Године 1998 је уписала Природно-математички факултет, смјер дипломирани физичар.

Нови Сад, 8.7.2003.

Ана Преодојевић



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број:

РБР

Идентификациони број:

ИБР

Тип документације: Монографска документација

ТД

Тип записа: Текстуални штампани материјал

ТЗ

Врста рада: Дипломски рад

ВР

Аутор: Ана Предојевић, бр.дос. 214/98

АУ

Ментор: проф.др Зоран Мијатовић, ванредни професор ПМФ-а, Нови Сад

МН

Наслов рада: Апсорпциони спектар јодове паре

НР

Језик публикације: Српски(ћирилица)

ЈП

Језик извода: с/е

ЈИ

Земља публикације: Србија и Црна Гора

ЗП

Уже географско подручје: Војводина

УГП

Година: 2003

ГО

Издавач: Ауторски репринт

ИЗ

Мјесто и адреса: ПМФ, Трг Доситеја Обрадовића 4, Нови Сад

МА

Физички опис рада: (број поглавља / број страна / број лит.цитата / број табела / број слика / број графика / број прилога): (9 / 27 / 12 / 2 / 1 / 14 / 0)

ФО

Научна област: Физика

НО

Научна дисциплина: Молекулска физика

НД

Кључне ријечи: молекул, спектар, јод, енергија, апсорпција

ПО

УДК:

Чува се: Библиотека института за физику, ПМФ, Нови Сад
ЧУ

Важна напомена: Нема

ВН

Извод: Циљ овога рада је био да се прикаже одређивање молекулских константи једног од, кроз историју развитка молекулске физике, најбоље проучених молекула
ИЗ

Датум прихватања теме од стране НН вијећа: 7.7.2003

ДП

Датум одбране: 14.7.2003

ДО

Чланови комисије:

Предсједник: проф.др Агнеш Капор; редовни професор

Члан: проф.др Зоран Мијатовић; ванредни професор

Члан: проф.др Стевица Ђуровић; редовни професор

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograph type

DT

Type of record: Printed text

TR

Contens Code: Final paper

CC

Author: Ana Predojević, 214/98

AU

Mentor: Prof.Dr. Zoran Mijatović, associated professor

MN

Title: The Absorption Spectrum of Iodine Vapour

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian

LA

Country of publication: Serbia and Montenegro

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2003

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ. place: Faculty of Sciences

PP

Physical description: (chapters / pages / literature / tables / pictures / graphics / additional lists): (9 / 27 / 12 / 2 / 1 / 14 / 0)

Scientific field: Physics

SF

Scientific discipline: Molecular Physics

SD

Key words: molecule, spectrum, iodine, energy, absorption

UC:

Holding data: Institute of Physisc llibrary

HO

Note: none

Abstract: The aim of this paper was to show the determination of basic molecular constants of one of, through history most investigated, molecule.

AB

Accepted by the Scientific Board on: July 7th, 2003

Defended: July 14th, 2003

Thesis defend board:

President: Prof.Dr.Agneš Kapor; full professor

Member: Prof.Dr.Zoran Mijatović; associated professor

Member: Prof.Dr.Stevica Đurović; full professor