



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Προχωρημένα Εργαστήρια Φυσικής Ι

Ελευθέριος Ηλιόπουλος

Τμήμα Φυσικής

Πείραμα VII Φασματοσκοπία Απορρόφησης Μοριακού Ιωδίου (I_2)

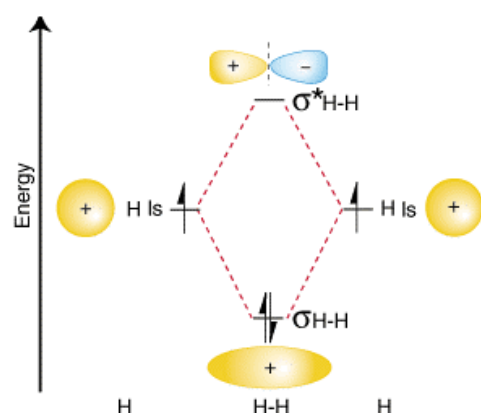
Τα μόρια, όπως και τα άτομα, μπορούν να βρεθούν σε διαφορετικές ηλεκτρονικές κβαντικές καταστάσεις. Επίσης οι δεσμοί τους μπορούν να ταλαντώνονται και να περιστρέφονται, με χαρακτηριστικές ενέργειες, που επίσης αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες κβαντικές καταστάσεις. Στο συγκεκριμένο πείραμα θα ερευνήσουμε την απορρόφηση φωτονίων από διατομικά μόρια ιωδίου για να μελετήσουμε το ενεργειακό φάσμα των δονητικών καταστάσεων και να προσδιορίσουμε τα χαρακτηριστικά της διεγερμένης κατάστασης του μορίου του I_2 . Θα χρησιμοποιήσουμε για τον σκοπό αυτό "φασματοσκοπία απορρόφησης" στην περιοχή του ορατού φωτός ($\lambda=500-600$ nm).

Θεωρητική Εισαγωγή

Ηλεκτρονικές(μοριακά τροχιακά), δονητικές και περιστροφικές καταστάσεις διατομικών μορίων

Στην περίπτωση των **ατόμων** οι χημικές καθώς και οι φασματοσκοπικές τους ιδιότητες (οπτικά φάσματα απορρόφησης και εκπομπής) ερμηνεύονται με βάση τις ατομικές ηλεκτρονικές καταστάσεις των ηλεκτρονίων (κυρίως) του εξωτερικού φλοιού των ατόμων. Οι ενεργειακά **διακριτές** αυτές καταστάσεις περιγράφονται από τα ατομικά τροχιακά, δηλαδή μαθηματικές συναρτήσεις που σχετίζονται με την πυκνότητα πιθανότητας εύρεσης του ηλεκτρονίου σε κάθε σημείο του χώρου μέσα στο **κεντρικό** δυναμικό του αντιστοιχού ιόντος. Τα ατομικά τροχιακά κατηγοριοποιούνται με βάση τους κύριους κβαντικούς αριθμούς n , l και m που αντιστοιχούν στην ενέργεια, το μέτρο της στροφορμής και σε μία διανυσματική συνιστώσα της προβολής της τροχιακής στροφορμής του αντίστοιχου ηλεκτρονίου (στα υδρογονοειδή άτομα), καθώς και στον κβαντικό αριθμό s του spin. Τι γίνεται όμως στην περίπτωση των μορίων;

Ας εξετάσουμε την περίπτωση του χημικού (ομοιοπολικού τύπου) δεσμού μεταξύ δύο ομοειδών ατόμων. Στην περίπτωση αυτή ο δεσμός δημιουργείται λόγω ηλεκτροστατικών αιτιών, καθώς η διαμόρφωση, για την οποία τα μονήρη ηλεκτρόνια, του εξωτερικού φλοιού των συμμετεχόντων ατόμων, βρίσκονται κυρίως μεταξύ των αντίστοιχων ιόντων και "αισθάνονται" το ελκτικό δυναμικό **και**

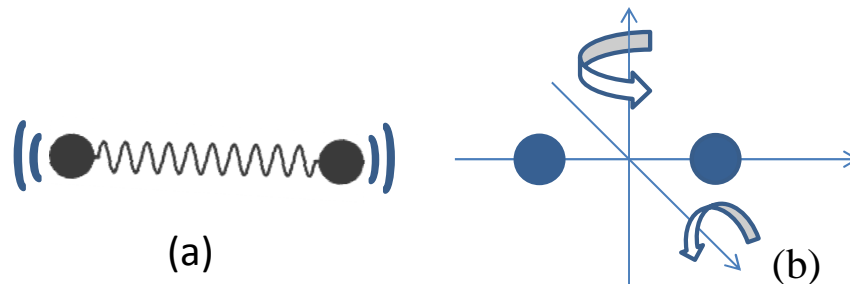


Εικόνα 1: Μοριακά τροχιακά και σχηματισμός του δεσμού H-H

των δύο ιόντων, έχει μικρότερη ενέργεια. Έτσι, στην περίπτωση αυτή, οι διακριτές ηλεκτρονικές καταστάσεις των ηλεκτρονίων αντιστοιχούν σε **μη κεντρικό** δυναμικό. Τα αντίστοιχα **μοριακά τροχιακά** δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση μεταξύ ατομικών τροχιακών, όταν η αλληλεπίδραση αυτή είναι επιτρεπτή από την συμβατή συμμετρία των ατομικών τροχιακών. Στην Εικ.1 περιγράφεται ο ομοιοπολικός δεσμός απλούστερου διατομικού μορίου (H_2). Τα μονήρη ηλεκτρόνια του ατόμου του υδρογόνου, στην θεμελιώση κατάσταση, αντιστοιχούν σε ατομικά τροχιακά $1s$ ($n=1$, $l=0$, $m=0$). Τα τροχιακά αυτά έχουν σφαιρική συμμετρία ($l=0$). Όμως από την αλληλεπίδραση αυτών, που είναι επιτρεπτή λόγω

της όμοιας σφαιρικής συμμετρίας, μπορούν να προκύψουν δύο νέες ηλεκτρονικές καταστάσεις (μοριακά τροχιακά $\sigma_{\text{H-H}}$ και $\sigma_{\text{H-H}}^*$) που αντιστοιχούν σε ενεργειακές ιδιοκαταστάσεις και των δύο ηλεκτρονίων στο δυναμικό και των δύο πρωτονίων. Από τις δύο αυτές καταστάσεις η μία (δέσμια κατάσταση $\sigma_{\text{H-H}}$) έχει ενεργειακή ιδιοτιμή μικρότερη από το άθροισμα των ενεργειών των δύο 1s καταστάσεων, οδηγώντας έτσι στον ομοιοπολικό δεσμό H-H.

Στην παραπάνω θεώρηση, που αναφέρεται στις **ηλεκτρονικές** καταστάσεις (μοριακά τροχιακά) ενός διατομικού μορίου οι ατομικοί πυρήνες είναι ακίνητοι. Όμως, σε αντίθεση με την περίπτωση των ατόμων, σε αυτή των μορίων, υπάρχουν περισσότεροι **βαθμοί ελευθερίας**: Ένα διατομικό μόριο είναι μια εύκαμπτη δομή της οποίας τα άτομα είναι σαν ενωμένα μεταξύ τους με “ελατήριο” (τον ρόλο του ελατηρίου παίζει η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τους ατομικούς πυρήνες ή τα ιόντα). Έτσι ένα διατομικό μόριο μπορεί να **ταλαντώνεται (δονείται)** κατά τον διαμήκη άξονα που ενώνει τους ατομικούς πυρήνες (Εικ. 2a). Επίσης, ένα διατομικό μόριο μπορεί να **περιστρέφεται** γύρω από τους δύο, κάθετους προς τον διαμήκη, άξονες που διέρχονται από το κέντρο μάζας του μορίου (Εικ. 2b).



Εικόνα 2: Δονητικοί (a) και περιστροφικοί (b) βαθμοί ελευθερίας ενός διατομικού μορίου

Οι παραπάνω δονητικοί και περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας συνεισφέρουν στην διαμόρφωση του διακριτού ενεργειακού φάσματος των διατομικών μορίων. Ένας *αρμονικός* κβαντικός ταλαντωτής (harmonic quantum oscillator) έχει ενεργειακό φάσμα ιδιοτιμών:

$$E_{\text{osc}} = \hbar \cdot \omega \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n=1,2,\dots \quad (\text{Εξ.1})$$

όπου ω η χαρακτηριστική συχνότητα ταλάντωσης, ενώ για ένα κβαντικό στροφέα (quantum rotator) η αντίστοιχη σχέση είναι:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2 \cdot I_{\text{CM}}} \cdot l \cdot (l+1) \quad l=1,2,\dots \quad (\text{Εξ.2})$$

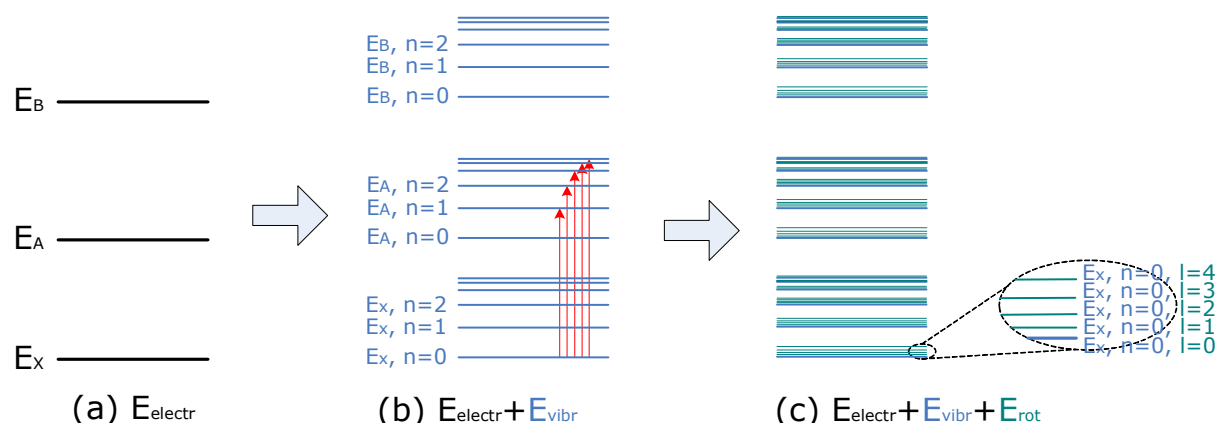
όπου I_{CM} η ροπή αδράνειας ως προς το κέντρο μάζας του μορίου και l ο κβαντικός αριθμός του μέτρου της στροφορμής του στροφέα.

Το διακριτό φάσμα της εσωτερικής ενέργειας του διατομικού μορίου διαμορφώνεται από την συνεισφορά τόσο των ηλεκτρονικών ιδιοτιμών ενέργειας (E_{electr}) όσο και αυτών που αντιστοιχούν στους δονητικούς (E_{vibr}) και περιστροφικούς (E_{rot}) βαθμούς ελευθερίας:

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{electr}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}} \quad (\text{Εξ.3})$$

Στην Εικ.3 περιγράφεται παραστατικά ο υφή του ενεργειακού φάσματος και η σχετική συνεισφορά των τριών διαφορετικών όρων (ηλεκτρονικών, δονητικών και περιστροφικών) στην διαμόρφωση του. Καθώς οι αποστάσεις των ιδιο-ενεργειών

των ηλεκτρονικών καταστάσεων είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές των δύο άλλων, η βασική δομή του φάσματος διαμορφώνεται από αυτές. Αν ήταν η μοναδική συνεισφορά το φάσμα θα είχε την δομή της Εικ. 3(a), στην οποία παρουσιάζεται η θεμελιώδης (E_x) και οι δύο πρώτες διεγερμένες (E_A και E_B), αυτές με τις αμέσως μεγαλύτερες ιδιοτιμές ενέργειας, ηλεκτρονικές καταστάσεις. Η αμέσως σημαντικότερη συνεισφορά είναι αυτή των δονητικών καταστάσεων. Η ύπαρξή τους οδηγεί στον διαχωρισμό των ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονικών καταστάσεων σε περισσότερα υπο-επίπεδα, όπως φαίνεται στην Εικ. 3(b). Οι καταστάσεις αυτές ονομάζονται **δονητρονικές (vibronic)**. Ο όρος προέρχεται από το δονητικές και ηλεκτρονικές. Σε ένα πείραμα οπτικής απορρόφησης, με ικανοποιητική διακριτική ικανότητα, παρατηρούμε τις οπτικές μεταβάσεις (απορρόφηση φωτονίων και μετάβαση ηλεκτρονίων από μία κατάσταση σε άλλη υψηλότερης ενέργειας) μεταξύ τέτοιων δονητρονικών επιπέδων. Στην Εικ.3(b) μια σειρά τέτοιων οπτικών μεταβάσεων από την ίδια θεμελιώδη δονητρονική κατάσταση σε υψηλότερες παρουσιάζεται με κόκκινα βέλη. Τέλος οι περιστροφικές καταστάσεις, που έχουν πολύ μικρότερες ενέργειες από τις δονητικές, συνεισφέρουν ανεπαίσθητα στην τελική διαμόρφωση του ενεργειακού φάσματος (Εικ.3(c)). Τα τροποποιημένα ενεργειακά επίπεδα που οφείλονται σε αυτές βρίσκονται πολύ κοντά και μπορούν να διακριθούν σε οπτικά πειράματα πάρα πολύ υψηλής διακριτικής ικανότητας. Στην περίπτωση πειραμάτων μικρότερης διακριτικής ικανότητας, ο ρόλος τους περιορίζεται στην μικρή διαπλάτυνση των γραμμών απορρόφησης.



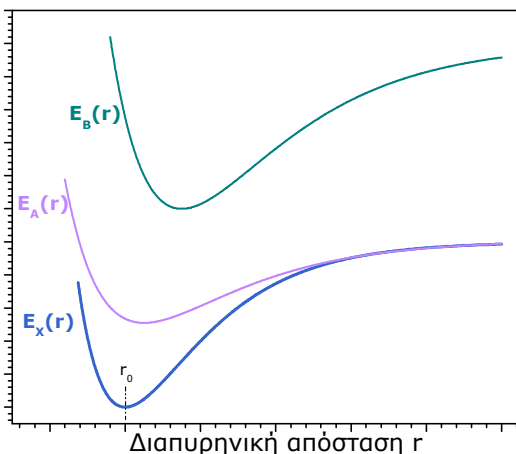
Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της διαμόρφωσης του ενεργειακού φάσματος διατομικού μορίου λόγω συνεισφορών ηλεκτρονικών, δονητικών και περιστροφικών ενεργειακών καταστάσεων.

Προσέγγιση Born-Oppenheimer και αναρμονικό δυναμικό

Όπως είδαμε, τα μόρια μπορούν να περιστρέφονται και οι δεσμοί τους μπορούν να δονούνται, με χαρακτηριστικές ενέργειες, οι οποίες συσχετίζονται με συγκεκριμένες κβαντικές καταστάσεις. Επίσης τα ηλεκτρόνια των μορίων, αντίστοιχα με αυτά των ατόμων, περιγράφονται από μοριακά τροχιακά. Έτσι ένα μόριο μπορεί να βρεθεί σε διαφορετικής ενέργειας κβαντικές ηλεκτρονικές καταστάσεις. Οι καταστάσεις αυτές αντιστοιχούν σε διαφορετικές ηλεκτρονικές διαμορφώσεις, δηλαδή σε διαφορετικές κατανομές των ηλεκτρονίων τους σε μοριακά τροχιακά. Η διαμόρφωση με την μικρότερη ενέργεια ονομάζεται **θεμελιώδης**, ενώ αυτές με μεγαλύτερες ενέργειες **διεγερμένες**. Ο προσεκτικός αναγνώστης θα παρατηρήσει ότι **οι ηλεκτρονικές και δονητικές κβαντικές καταστάσεις ΔΕΝ είναι ανεξάρτητες!** Η ταλάντωση των μορίων σχετίζεται με μεταβολή της δια-πυρηνικής απόστασης και κατά συνέπεια με το δυναμικό που

“αισθάνονται” τα τροχιακά ηλεκτρόνια. Η ακριβής φυσική εικόνα αντιστοιχεί σε ένα σύνθετο κβαντομηχανικό πρόβλημα, για το οποίο η εξίσωση Schrödinger περιλαμβάνει όρους δυναμικού έλξης ηλεκτρονίων-πυρήνων, άπωσης μεταξύ πυρήνων και άπωσης μεταξύ ηλεκτρονίων. Ένα τέτοιο πρόβλημα που αντιστοιχεί σε μία ιδιαίτερη σύνθετη κίνηση ηλεκτρονίων και πυρήνων είναι ουσιαστικά αδύνατο να επιλυθεί.

Η λύση στο παραπάνω αδιέξοδο σχετίζεται με την **προσέγγιση Born-Oppenheimer**[1,2]: *καθώς τα ηλεκτρόνια είναι πολύ ελαφρύτερα από τους πυρήνες (κατά περίπου 10^4 φορές) μπορούμε να υποθέσουμε ότι ανταποκρίνονται στιγμιαία στην κίνηση των πυρήνων. Αυτό ισοδυναμεί με το να θεωρήσουμε ότι οι κινήσεις των πυρήνων και των ηλεκτρονίων είναι ανεξάρτητες.* Έτσι μπορούμε να επιλέξουμε μια δεδομένη χωρική διάταξη των πυρήνων (δλδ. μια δεδομένη διαπυρηνική απόσταση r και άρα ένα συγκεκριμένο ηλεκτροστατικό πυρηνικό δυναμικό) και να επιλύσουμε την εξίσωση Schrödinger για να βρούμε την ενέργεια των ηλεκτρονίων για την συγκεκριμένη περίπτωση. Η διαδικασία αυτή



Εικόνα 4: Ενέργειες ηλεκτρονικών καταστάσεων διατομικού μορίου σαν συνάρτηση της διαπυρηνικής απόστασης.

επαναλαμβανόμενη, οδηγεί στην εύρεση των (δυναμικών) ενεργειών, της θεμελιώδης και των διεγερμένων, ηλεκτρονικών διαμορφώσεων του (διατομικού) μορίου σαν συνάρτηση της διαπυρηνικής απόστασης r (Εικ.4). Το ελάχιστο του διαγράμματος δυναμικής ενέργειας παρατηρείται στο μήκος ισορροπίας του χημικού δεσμού και αντιστοιχεί στην σταθερότερη πυρηνική διαμόρφωση για την αντίστοιχη ηλεκτρονική κατάσταση του μορίου. Γενικά, όπως φαίνεται και στην εικόνα, το μήκος ισορροπίας για την θεμελιώδη κατάσταση είναι μικρότερο από το αντίστοιχο των διεγερμένων καταστάσεων.

Είναι σημαντικό να κατανοήσουμε ότι με την προσέγγιση αυτή δημιουργούμε διαγράμματα που περιγράφουν την “δυναμική ενέργεια” ή το “δυναμικό” των ηλεκτρονίων (μοριακών τροχιακών) των δέσμιων καταστάσεων του μορίου. Το δυναμικό αυτό, σε κάθε περίπτωση, περιγράφει τις δυνατές δονητικές ιδιοκαταστάσεις της αντίστοιχης ηλεκτρονικής κατάστασης.

Το δυναμικό Morse

Μία προσεγγιστική συνάρτηση που περιγράφει ικανοποιητικά την σχέση δυναμικής ενέργειας-διαπυρηνικής απόστασης για τις δέσμιες ηλεκτρονικές καταστάσεις διατομικών μόριων προτάθηκε από τον P.M. Morse[3], και ονομάζεται “αναρμονικό δυναμικό Morse”:

$$E_{pot}(r) = D_e \cdot \left[1 - e^{-\alpha \cdot (r - r_e)} \right]^2 \quad (\text{Εξ.4})$$

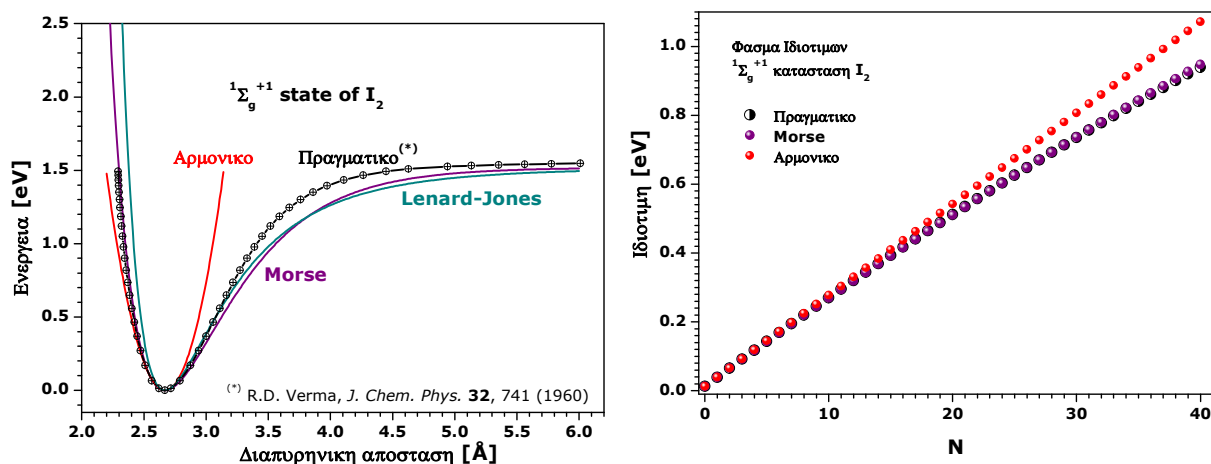
όπου:

D_e : το βάθος του “πηγαδιού δυναμικού”, δηλαδή η ενεργειακή απόσταση από το ελάχιστο ως την ενέργεια διάσπασης της αντίστοιχης κατάστασης.

r_e : η “διαπυρηνική απόσταση ισορροπίας” του μορίου στην αντίστοιχη, ηλεκτρονική κατάσταση (μήκος δεσμού), δηλαδή η διαπυρηνική απόσταση για την οποία παρατηρείται το ελάχιστο δυναμικού,

$$\alpha = v_e \cdot \sqrt{\left(\frac{\pi \cdot c \cdot \mu}{\hbar \cdot D_e}\right)} \quad (\text{Εξ.5})$$

σταθερά που μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση βασικότερων μοριακών σταθερών (η v_e ονομάζεται “αρμονική σταθερά” και είναι περίπου η ενέργεια δόνησης του μορίου στο χαμηλότερο δονητρονικό επίπεδο της αντίστοιχης ηλεκτρονικής κατάστασης, μ η ανηγμένη μάζα του μορίου, c και \hbar η ταχύτητα του φωτός και η ανηγμένη σταθερά Planck, αντίστοιχα).



Εικόνα 5: (α) Το πραγματικό δυναμικό της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης του διατομικού I_2 και προσεγγίσεις του (αρμονικό, Morse και Lenard-Jones). (β) Σύγκριση των αντιστοιχών φασμάτων ιδιοτιμών (πραγματικό, Morse και αρμονικό).

Στην Εικ.5(α) παρουσιάζεται (με μαύρη γραμμή) το πραγματικό δυναμικό που αντιστοιχεί στην θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση E_x του διατομικού ιωδίου I_2 (Η κατάσταση αυτή είναι η $^1\Sigma_g^+$. Για τον συμβολισμό των μοριακών τροχιακών δεσ Παράρτημα Β). Το δυναμικό αυτό έχει προσδιοριστεί πειραματικά με ιδιαίτερα ακριβή πειράματα φασματοσκοπίας [4].

Όπως παρατηρούμε, κοντά στο ελάχιστο της συνάρτησης το δυναμικό είναι περίπου παραβολικό (δυναμικό αρμονικού ταλαντωτή). Όμως η προσέγγιση του αρμονικού δυναμικού (κόκκινη γραμμή) αποκλίνει σημαντικά για μικρότερες και μεγαλύτερες διαπυρηνικές αποστάσεις. Το σημαντικότερο πρόβλημα, από φυσική άποψη, είναι ότι για μεγάλα r το παραβολικό δυναμικό συνεχίζει να αυξάνεται επ’ άπειρο, ενώ το πραγματικό δυναμικό τείνει σε μία σταθερή τιμή (την αντίστοιχη ενέργεια διάσπασης του μορίου: $I_2 \rightarrow I+I$). Η προσέγγιση του δυναμικού Morse είναι πολύ καλύτερη, από την άποψη αυτή, καθώς εκφράζει ακριβέστερα αυτό τον “κορεσμό” της δυναμικής ενέργειας, για μεγάλες διαπυρηνικές αποστάσεις. Αν και το δυναμικό Morse είναι πολύ πιο ρεαλιστικό για την περιγραφή της σχέσης δυναμικής ενέργειας ηλεκτρονικής κατάστασης-διαπυρηνικής απόστασης, δεν είναι το ακριβέστερο. Υπάρχουν πολλές άλλες συναρτησιακές σχέσεις που αποτελούν ακριβέστερες προσεγγίσεις (μία άλλη περίπτωση είναι το δυναμικό

Lenard-Jones, της μορφής $E_{pot}(r) = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6}$, που φαίνεται στην Εικ.5(α) σαν κυανοπράσινη γραμμή). **Το βασικό πλεονέκτημα του δυναμικού Morse είναι το γεγονός ότι η εξίσωση Schrödinger μπορεί να λυθεί επακριβώς για το**

δυναμικό αυτό και οι ιδιοτιμές ενέργειας να διατυπωθούν από την αναλυτική έκφραση:

$$E_{vib}^{Morse} = v_e \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) - v_e \cdot \chi_e \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad v = 0, 1, 2, \dots, v_{max} \quad (\text{Εξ.6})$$

όπου:

v_e η "αρμονική σταθερά" (βλέπε Εξ.5)

$$\text{και } \chi_e = \frac{\hbar \cdot \alpha^2}{4 \cdot \pi \cdot c \cdot \mu \cdot v_e} = \frac{v_e}{4D_e} \text{ ονομάζεται "σταθερά αναρμονικότητας"} \quad (\text{Εξ.7})$$

Συγκριτικά το φάσμα ιδιοτιμών ενέργειας για το δυναμικό αρμονικού ταλαντωτή (παραβολικό), που προσεγγίζει το πραγματικό δυναμικό μόνο για χαμηλές ενέργειες, κοντά στο ελάχιστο του πηγαδιού, δίνεται από:

$$E_{vib}^{harmonic} = v_e \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots, +\infty$$

Το φάσμα ιδιοτιμών (οι ενέργειες δονητρονικών καταστάσεων) του δυναμικού Morse συγκρίνεται με αυτό του πραγματικού δυναμικού, καθώς και αυτό του παραβολικού δυναμικού, στην Εικ.5(b). Για χαμηλής ενέργειας δονητρονικές καταστάσεις, οι ιδιοενέργειες είναι πρακτικά ταυτόσημες (ο όρος $\chi_e \ll 1$ συνήθως).

Όμως για υψηλότερες δονητρονικές καταστάσεις, **οι ενεργειακές αποστάσεις μεταξύ διαδοχικών ιδιοτιμών, για το δυναμικό Morse, μειώνονται συνεχώς**, σε αντίθεση με αυτές του παραβολικού δυναμικού που ισαπέχουν πάντα (αναμενόμενο, από φυσική άποψη, καθώς το δυναμικό Morse είναι πεπερασμένο για μεγάλες διαπυρηνικές αποστάσεις, σε αντίθεση με το παραβολικό

δυναμικό, και από μαθηματική άποψη λόγω του όρου $-v_e \cdot \chi_e \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$). Είναι

φανερό ότι το φάσμα ιδιοτιμών του δυναμικού Morse προσεγγίζει το πραγματικό πολύ καλύτερα από αυτό του δυναμικού αρμονικού ταλαντωτή, ειδικά για υψηλότερες καταστάσεις. Στο σημείο αυτό είναι επίσης σημαντικό να παρατηρήσουμε ότι **το φάσμα ιδιοτιμών Morse είναι πεπερασμένο** ($v \leq v_{max}$), επίσης αναμενόμενο, αφού η περιοχή δυνατών τιμών ενέργειας, έχει άνω όριο, αυτό της ενέργειας D_e .

Το δυναμικό Morse αποτελεί ικανοποιητική προσέγγιση της σχέσης δυναμικής ενέργειας-διαπυρηνικής απόστασης και για ανώτερες (διεγερμένες) ηλεκτρονικές καταστάσεις, πέρα της θεμελιώδους. Σε μία τέτοια περίπτωση βέβαια, το σημείο ελάχιστου του δυναμικού είναι μετατοπισμένο (ως προς το ελάχιστο της θεμελιώδους κατάστασης) κατά ενέργεια T_n , που αντιστοιχεί στην διαφορά ηλεκτρονικής ενέργειας του διεγερμένου μοριακού τροχιακού (στην διαπυρηνική θέση ισορροπίας του) σε σχέση με αυτής του θεμελιώδους. Έτσι η ενέργεια των αντίστοιχων δονητρονικών επιπέδων δίνεται σαν το άθροισμα της ηλεκτρονικής ενέργειας T_n της κατάστασης αυτής και των δονητικών ενεργειών (που περιγράφονται από το δυναμικό Morse):

$$E_{Tot}(n, v) = T_n + v_e \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) - v_e \cdot \chi_e \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{Εξ.8})$$

Επειδή, συνήθως, τα ενεργειακά επίπεδα των διεγερμένων καταστάσεων αναφέρονται (και προσδιορίζονται πειραματικά) ως προς την θεμελιώδη, η ηλεκτρονική ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης ($n=1$) θεωρείται μηδέν ($T_1=0$). Επίσης, είναι σημαντικό να παρατηρήσουμε ότι, οι σταθερές v_e, χ_e , που αναφέρονται στις δονητικές ιδιοτιμές, έχουν διαφορετικές τιμές για τις

διαφορετικές ηλεκτρονικές καταστάσεις. Άλλωστε αυτό είναι φυσικά αναμενόμενο: η τιμή της σταθερά ν_e εξαρτάται από την "ακαμψία" του χημικού δεσμού, που είναι διαφορετική για κάθε ηλεκτρονική κατάσταση (καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας αντιστοιχούν σε ασθενέστερους δεσμούς).

Δονητρονικό φάσμα απορρόφησης I_2 και πρόοδοι

Το διατομικό ιώδιο έχει χρώμα ιώδες καθώς απορροφά στο ορατό (κίτρινο) τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η απορρόφηση ενός φωτονίου προκαλεί μια ηλεκτρονική μετάβαση, δηλαδή μια μεταπήδηση μεταξύ καταστάσεων του μορίου με διαφορετική ηλεκτρονική διαμόρφωση (κατανομή των ηλεκτρονίων σε μοριακά τροχιακά), που αντιστοιχούν σε διαφορετικές συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας-διαπυρηνικής απόστασης της Εικ.4. Εν γένει αυτές οι μεταβάσεις συνοδεύονται και από αλλαγές της δονητικής κατάστασης του μορίου, και γι' αυτό ονομάζονται **δονητρονικές μεταβάσεις** (δονητικές και ηλεκτρονικές).

Για το διατομικό ιώδιο, οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις, που σχετίζονται με απορρόφηση φωτονίων με μήκος κύματος 500-600 nm, είναι μεταβάσεις από την θεμελιώδη (X ή $^1\Sigma_g^+$) στην $^3\Pi_u^+$ (ή B) ηλεκτρονική κατάσταση. Στην περίπτωση του I_2 , οι ενεργειακές διαφορές των δονητικών σταθμών της θεμελιώδους κατάστασης είναι μικρές, με αποτέλεσμα αρκετές από αυτά να είναι (εν' μέρει) κατειλημμένες, σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι μεταβάσεις που ξεκινούν από διαφορετικές αρχικές δονητικές στάθμες ($v'' \geq 0$) της θεμελιώδους σε διάφορες δονητικές στάθμες ($v' \geq 0$) μπορούν να παρατηρηθούν. Συμβολικά αυτές οι δονητρονικές μεταβάσεις περιγράφονται:

$$\left(^1\Sigma_g^+, v''\right) \rightarrow \left(^3\Pi_u^+, v'\right) \text{ ή } (X, v'') \rightarrow (B, v')$$

Παρατηρήστε ότι με δύο τόνους ($''$) και με ένα τόνο ($'$) συμβολίζονται μεγέθη που αναφέρονται στην θεμελιώδη και διεγερμένη κατάσταση, αντίστοιχα. Ο συμβολισμός αυτός ισχύει για όλη την παρακάτω περιγραφή.

Στο παραπάνω διάγραμμα (Εικ.6) περιγράφονται σχηματικά οι σχετικές ενεργειακές στάθμες του I_2 και οι οπτικές μεταβάσεις που θα μελετηθούν. Στην εικόνα αυτή παρουσιάζονται δύο δυναμικά Morse που περιγράφουν την σχέση δυναμικής ενέργειας-διαπυρηνικής απόστασης για την θεμελιώδη $^1\Sigma_g^+$ και την διεγερμένη $^3\Pi_u^+$:

$$E_{n=1}(r) = D''_e \cdot \left[1 - e^{-\alpha''(r-r''_e)}\right]^2 \quad (\text{θεμελιώδης}) \quad (\text{Εξ.8α})$$

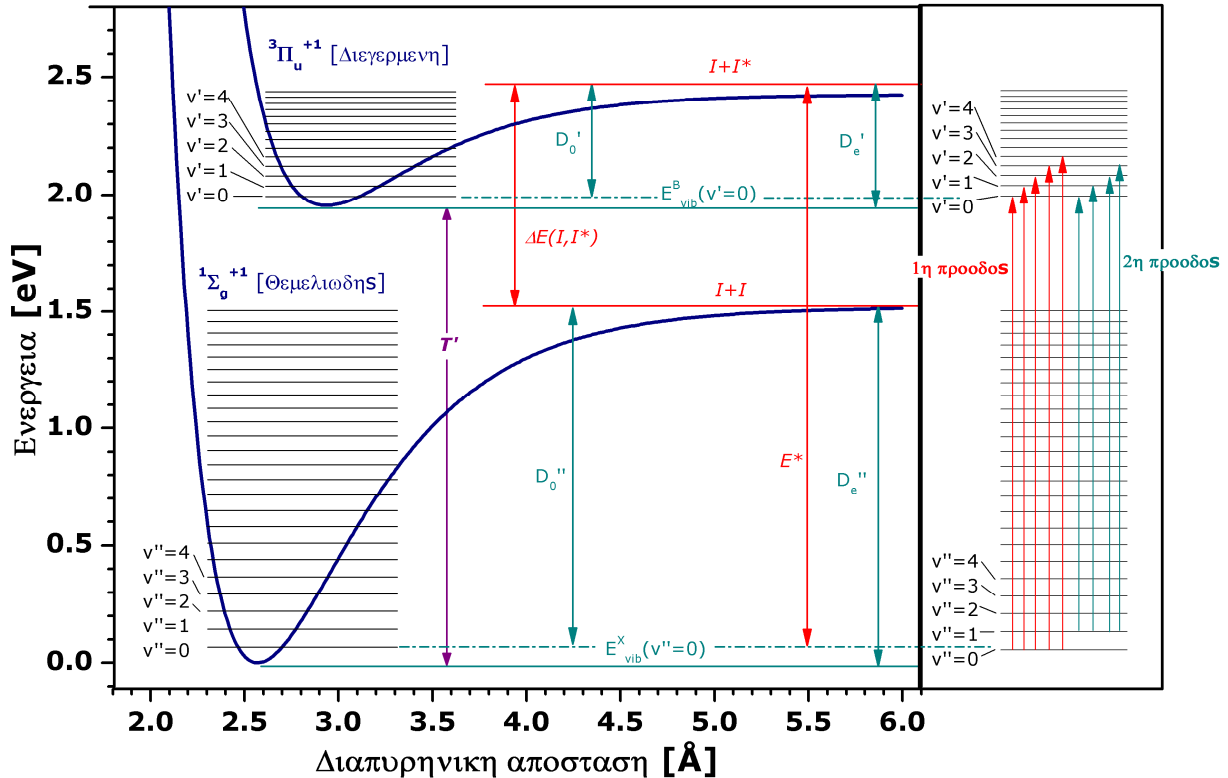
$$E_{n=2}(r) = T' + D'_e \cdot \left[1 - e^{-\alpha'(r-r'_e)}\right]^2 \quad (\text{διεγερμένη}) \quad (\text{Εξ.8β})$$

Το πρώτο δυναμικό έχει ελάχιστη τιμή μηδέν, αφού είναι η θεμελιώδης κατάσταση (αναφοράς), ενώ το δεύτερο $T' = 1.955$ eV, που είναι ίση με τον όρο ηλεκτρονική ενέργειας της κατάστασης αυτής. Τα "βάθη των δυναμικών πηγαδιών", δηλαδή η διαφορά του δυναμικού για $r \rightarrow +\infty$ από την ελάχιστη τιμή τους είναι $D''_e = 1.518$ eV και $D'_e = 0.510$ eV. Οι συνολικές ενέργειες των δονητρονικών επίπεδων των δύο αυτών ηλεκτρονικών καταστάσεων (αγνοώντας τις περιστροφικές στάθμες) περιγράφονται από τις σχέσεις:

$$E_{Tot}(n=1, v'') = v''_e \cdot \left(v'' + \frac{1}{2}\right) - v''_e \cdot \chi''_e \cdot \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (\text{θεμελιώδης}) \quad (\text{Εξ.9α})$$

$$E_{Tot}(n=2, v') = T' + v'_e \cdot (v' + \frac{1}{2}) - v'_e \cdot \chi'_e \cdot (v' + \frac{1}{2})^2 \quad (\text{διεγερμένη}) \quad (\text{Εξ.9β})$$

όπου v''_e , v'_e οι "αρμονικές σταθερές" και χ''_e , χ'_e οι "σταθερές αναρμονικότητας" για τις δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις, αντίστοιχα.



Εικόνα 6: Σχηματική περιγραφή της θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης του I_2 , των χαρακτηριστικών τους και των δονητρονικών επιπέδων και μεταβάσεων. (Προσοχή: για λόγους ευκρίνειας, οι κατακόρυφες θέσεις των δονητικών επιπέδων δεν είναι ακριβείς)

Το πρώτο ($v''=0$) δονητικό επίπεδο της $1\Sigma_g^+$ (η ενέργεια "μηδενικού σημείου" του δυναμικού αυτού) έχει ιδιοτιμή $E_{vib}^X(v''=0) = v''_e \cdot (1 - \chi''_e) / 2$, ενώ η (συνολική) ενέργεια μηδενικού σημείου του πρώτου ($v'=0$) δονητικού επιπέδου της $3\Pi_u^+$ είναι $E_{vib}^B(v'=0) = T' + v'_e \cdot (1 - \chi'_e) / 2$.

Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να ασχοληθούμε με την περιγραφή των "ενεργειών διάσπασης" του I_2 . Η **ενέργεια διάσπασης της θεμελιώδους κατάστασης** του μορίου (σημειώνεται στην Εικ.6), η D''_0 , είναι η ενέργεια που απαιτείται να δοθεί σε ένα μόριο I_2 , που βρίσκεται στην χαμηλότερη δυνατή ενεργειακή κατάσταση, για να διασπαστεί σε δύο άτομα ιωδίου (I) που επίσης να βρίσκονται στην χαμηλότερης ενέργειας ηλεκτρονική διαμόρφωση: $I_2 \rightarrow I+I$. Η ενέργεια αυτή είναι λίγο μικρότερη από την D''_e , καθώς το χαμηλότερο δυνατό ενεργειακό επίπεδο του I_2 είναι η ενέργεια μηδενικού σημείου της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης $E_{vib}^X(v''=0)$. Έτσι είναι:

$$D''_0 = D''_e - v''_e \cdot (1 - \chi''_e) / 2 \quad (\text{Εξ.10α})$$

Αντίστοιχα η **ενέργεια διάσπασης, της διεγερμένης $3\Pi_u^+$ κατάστασης**, D'_0 ορίζεται σαν την ενέργεια που απαιτείται να δοθεί σε ένα διεγερμένο μόριο I_2^* ,

που βρίσκεται στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της ${}^3\Pi_u^{+1}$, ώστε αυτό να διασπαστεί σε ένα μη διεγερμένο άτομο I και σε ένα διεγερμένο άτομο I^* δηλαδή να λάβει χώρα η αντίδραση: $I_2^* \rightarrow I + I^*$. Ανάλογα με προηγουμένως, είναι:

$$D'_0 = D'_e - v'_e \cdot (1 - \chi'_e) / 2 \quad (\text{Εξ.10}\beta)$$

Οι αντιδράσεις $I_2 \rightarrow I + I$ και $I_2^* \rightarrow I + I^*$ μπορούν να συμβούν με απορρόφηση φωτονίων και τότε ονομάζονται **αντιδράσεις φωτοδιάσπασης**. Στην Εικ.6 φαίνεται και η ενέργειας διέγερσης της θεμελιώδους κατάστασης του ατόμου του ιωδίου $\Delta E(I, I^*)$.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στην πειραματική διαδικασία θα μελετήσουμε την απορρόφηση φωτονίων που οφείλονται στις δονητρονικές μεταβάσεις $(X, v'') \rightarrow (B, v')$. Το σύνολο των οπτικών αυτών μεταβάσεων διακρίνονται σε ομάδες που ονομάζονται "πρόοδοι". **Πρόοδος είναι το σύνολο των οπτικών μεταβάσεων από ένα συγκεκριμένο δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους κατάστασης σε όλα τα δονητικά επίπεδα της διεγερμένης.** Συμβολικά:

$$(X, v'') \rightarrow (B, v' = 0, 1, 2, \dots, v'_{\max})$$

Έτσι η 1^η πρόοδος περιλαμβάνει τις μεταβάσεις $(X, 0) \rightarrow (B, v' = 0, 1, 2, \dots, 81)$, η 2^η πρόοδος τις μεταβάσεις $(X, 1) \rightarrow (B, v' = 0, 1, 2, \dots, 81)$, κ.ο.κ. όπως παρουσιάζεται και στην Εικ.6.

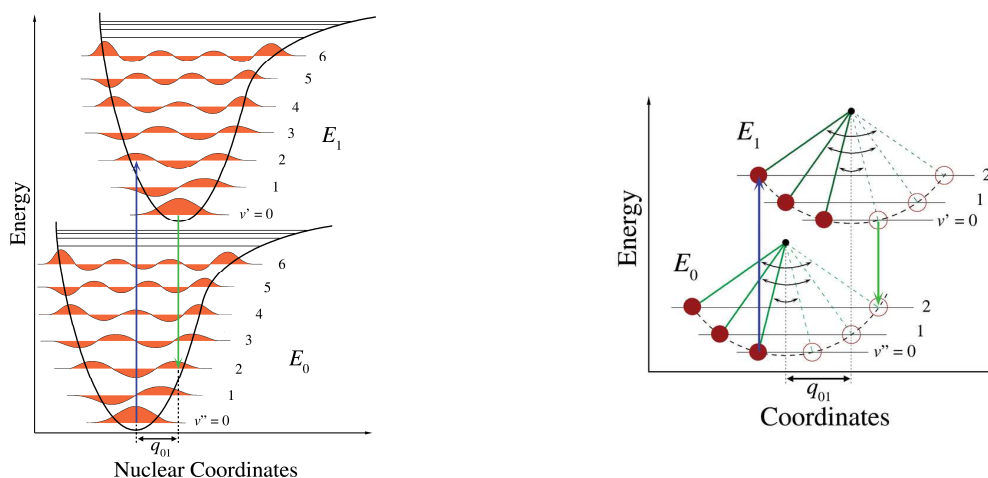
Εντάσεις γραμμών απορρόφησης και Αρχή Franck-Condon

Αν και όλες οι δονητρονικές μεταβάσεις $(X, v'') \rightarrow (B, v')$ είναι επιτρεπτές, η ένταση των αντίστοιχων γραμμών απορρόφησης (η πιθανότητα να συμβεί μια τέτοια μετάβαση) δεν είναι η ίδια. Οι φυσικές αιτίες για αυτές τις διαφορές είναι βασικά η Αρχή Franck-Condon και δευτερευόντως οι διαφορετικές πιθανότητες κατάληψης των αρχικών δονητρονικών επιπέδων.

Η Αρχή Franck-Condon [5,6] που, όπως και η προσέγγιση Born-Oppenheimer, οφείλεται στο ότι τα ηλεκτρόνια είναι πολύ ελαφρότερα από τους ατομικούς πυρήνες, **ορίζει ότι η ηλεκτρονική επαναδιαμόρφωση (αναδιάταξη της κατανομής των ηλεκτρονίων σε μοριακά τροχιακά), που λαμβάνει χώρα σε μια ηλεκτρονική μετάβαση, συμβαίνει σχεδόν ακαριαία σε σχέση με την μοριακή ταλάντωση (κίνηση των πυρήνων)**. Ισοδύναμα, ο χρόνος πραγματοποίησης της μετάβασης είναι πάρα πολύ μικρότερος από την περίοδο της ταλάντωσης του διατομικού μορίου. Δηλαδή, οι πυρήνες είναι ουσιαστικά ακίνητοι κατά την διάρκεια της μετάβασης, απλά η διάταξή τους αναπροσαρμόζεται αφού η μετάβαση ολοκληρωθεί.

Καθώς η διαπυρηνική απόσταση δεν μεταβάλλεται κατά τις μεταβάσεις, αυτές αναπαρίστανται με **κατακόρυφες μεταβάσεις** στο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας-διαπυρηνικής απόστασης ηλεκτρονικών καταστάσεων (βλέπε Εικ.7(a)). **Η κβαντομηχανική διατύπωση της αρχής Franck-Condon είναι ότι η πιθανότητα της δονητρονικής μετάπτωσης είναι ανάλογη του τετραγώνου του ολοκληρώματος αλληλοεπικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων των αντίστοιχων ιδιοκαταστάσεων.** Για να γίνει αυτό πιο εμφανές αυτό, ας θεωρήσουμε το "μηχανικό ανάλογο" της αρχής Franck-Gordon (Εικ.7(b)). Στην εικόνα αυτή οι δύο διαφορετικές ηλεκτρονικές καταστάσεις αναλογούν σε δύο ταλαντωτές (εκκρεμή), η θεμελιώδης δυναμική ενέργεια των οποίων διαφέρει (το ένα εκκρεμές βρίσκεται τοποθετημένο σε μεγαλύτερο ύψος). Ο κάθε ταλαντωτής μπορεί να βρίσκεται σε καταστάσεις με διαφορετική συνολική ενέργεια

ταλάντωσης, και κατά συνέπεια με διαφορετικό πλάτος ταλάντωσης. Η εικόνα αυτή είναι ανάλογη των δονητρονικών επιπέδων των δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων του διατομικού μορίου. Αν θεωρήσουμε "μεταβάσεις" μεταξύ αυτών των καταστάσεων των ταλαντωτών, σύμφωνα με την αρχή Franck-Condon, οι μεταβάσεις θα είναι "κάθετες", δηλαδή η οριζόντια θέση του ταλαντευόμενου σφαιριδίου δεν μεταβάλλεται κατά την μετάβαση, αλλά μόνο το ύψος του (μεταβολή της συνολικής δυναμικής ενέργειας). Τότε όμως η πιθανότητα μιας τέτοιας μετάβασης θα είναι ανάλογη της πιθανότητας το σφαιρίδιο να βρίσκεται στην ίδια οριζόντια θέση και για τις δύο ταλαντώσεις. Θυμηθείτε όμως, για την κίνηση εκκρεμούς ισχύει ότι, το σφαιρίδιο βρίσκεται περισσότερο χρόνο πλησιέστερα στα σημεία μέγιστης απόκλισης, παρά στην θέση ισορροπίας, καθώς η ταχύτητα του στα σημεία καμπής της κίνησης μηδενίζεται, ενώ αντίθετα, στην θέση ισορροπίας γίνεται μέγιστη. Έτσι, οι πιθανότερες μεταβάσεις θα είναι αυτές που το σφαιρίδιο βρίσκεται κοντύτερα στις θέσεις μέγιστης απόκλισης. Στην κβαντομηχανική περιγραφή η πυκνότητα πιθανότητα εύρεσης των ηλεκτρονίων σε μια οριζόντια θέση είναι ανάλογη του πλάτους της κυματοσυνάρτησης (Παρατηρήστε, στην Εικ.7(α) ότι το πλάτος της κυματοσυνάρτησης των δονητρονικών επιπέδων είναι υψηλότερο κοντά στα σημεία καμπής) και η πυκνότητα πιθανότητας τα ηλεκτρόνια να βρίσκονται στην ίδια οριζόντια θέση και για τις δύο δονητρονικές καταστάσεις, της αντίστοιχης μετάβασης, θα είναι ανάλογο του ολοκληρώματος αλληλοεπικάλυψης των αντίστοιχων ιδιοσυναρτήσεων. Το ολοκλήρωμα αυτό ονομάζεται **παράγοντας Franck-Condon**.



Εικόνα 7: (α) Σχηματική αναπαράσταση της αρχής Franck-Condon και (β) το "μηχανικό ανάλογο" της. (Πηγή: wikipedia.org)

Η αρχή Franck-Condon έχει σοβαρές επιπτώσεις για το δονητρονικό φάσμα απορρόφησης του διατομικού ιωδίου:

- (i) Καθώς οι διαπυρηνικές αποστάσεις r''_e και r'_e , που αντιστοιχούν στα σημεία ελάχιστων των δυναμικών Morse, για τις καταστάσεις $^1\Sigma_g^{+1}$ και $^3\Pi_u^{+1}$ του I_2 , διαφέρουν σημαντικά, μεταβάσεις σε πολύ χαμηλά δονητρικά επίπεδα της διεγερμένης στάθμης, $(X,0) \rightarrow (B, \text{μικρά } v')$, **δεν** παρατηρούνται.
- (ii) Παρατηρούνται συνήθως μεταβάσεις για $v'=26-50$. Για πολύ μεγάλα v' οι μεταβάσεις είναι εξαιρετικά ασθενείς, καθώς ο παράγοντας Franck-Condon γίνεται πολύ μικρός.

Σχετικές εντάσεις διαφορετικών προόδων

Η αρχή Franck-Condon καθορίζει τις σχετικές εντάσεις γραμμών απορρόφησης για τις μεταβάσεις της ίδιας προόδου (ίδιο v''). Σχετικά όμως με τις διαφορές μεταξύ των εντάσεων γραμμών (με παραπλήσια τιμή του παράγοντα Franck-Condon) διαφορετικών προόδων, σημαντικό ρόλο παίζει η κατανομή πιθανότητας κατάληψης των δονητρονικών επιπέδων της θεμελιώδους $^1\Sigma_g^{+1}$. Για να γίνει μια οπτική μετάβαση από ένα επίπεδο σε ένα άλλο, πρέπει φυσικά, το αρχικό επίπεδο να είναι κατειλημμένο. Καθώς οι ενεργειακές αποστάσεις των δονητρονικών επιπέδων της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης είναι σχετικά μικρές (συγκρίσιμες με $k_B \cdot T$ για θερμοκρασία δωματίου), περισσότερα από ένα επίπεδα, της θεμελιώδους, είναι μερικώς κατειλημμένα. Έτσι, περισσότερες από μία προόδοι, είναι αναμενόμενο να, είναι παρατηρήσιμες.

Η κατανομή Boltzmann περιγράφει τις πιθανότητες κατάληψης $p(v'')$ των διαφορετικών δονητρονικών επιπέδων της θεμελιώδους, σε θερμική ισορροπία:

$$p(v'') = \frac{e^{-E_{v''}/k_B T}}{\sum_{v''=0}^{v''_{\max}} e^{-E_{v''}/k_B T}} \quad (\text{Εξ.11})$$

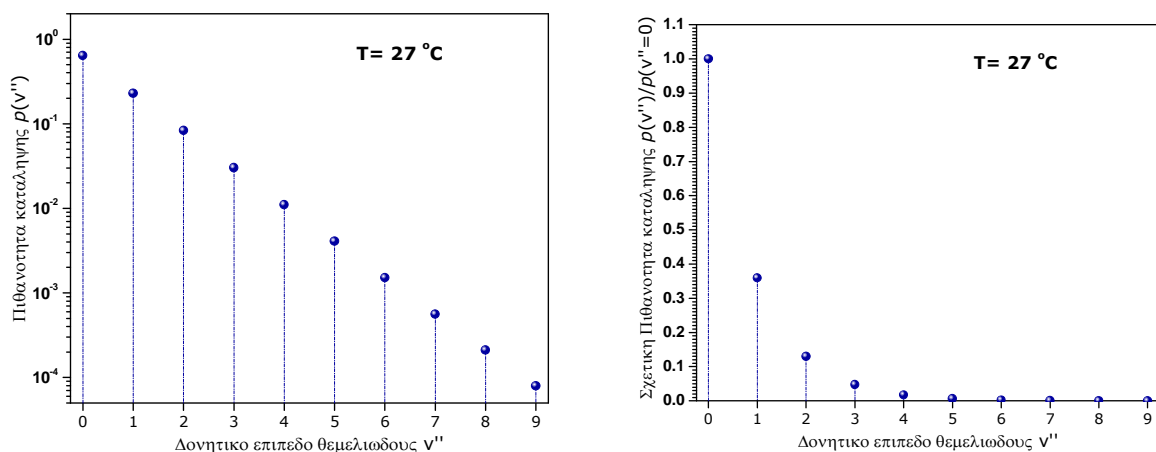
όπου:

k_B η σταθερά Boltzmann

T η απόλυτη θερμοκρασία

και με την παραδοχή ότι οι διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις είναι τελείως άδειες (αφού $T_{n \geq 1} \gg k_B T$ σε θερμοκρασία δωματίου)

Στην Εικ.8(α) παρουσιάζεται η πιθανότητα κατάληψης των πρώτων δέκα δονητρονικών επιπέδων της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης και στην Εικ.8(β) ο σχετικός λόγος αυτών ως προς την πιθανότητα κατάληψης του ελάχιστου δονητρονικού επιπέδου (για $T \approx 300 \text{ }^\circ\text{K}$). Όπως φαίνεται η πιθανότητα κατάληψης για $v''=0,1,2$ είναι αρκετά σημαντική και έτσι περιμένουμε να μπορούμε να παρατηρήσουμε μεταβάσεις που ανήκουν στις 3 πρώτες προόδους του δονητρονικού φάσματος απορρόφησης του I_2 .



Εικόνα 8: (α) Πιθανότητα κατάληψης των δονητρονικών επιπέδων της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης (προσοχή: ημι-λογαριθμικό διάγραμμα) και (β) οι αντίστοιχες σχετικές (ως προς την στάθμη $v''=0$) πιθανότητες κατάληψης.

Διαγράμματα Birge-Sponer

Αν θεωρήσουμε τις οπτικές μεταβάσεις απορρόφησης **μίας περιόδου** του φάσματος $(X, v'' = \text{σταθερό}) \rightarrow (B, v')$ τότε αυτές αναμένονται για ενέργειες φωτονίων:

$$\begin{aligned} \hbar\nu_{(v'' \rightarrow v')} &= E_{\text{vibr}}(B, v') - E_{\text{vibr}}(X, v'') \\ &= T_1 + v'_e \cdot \left(v' + \frac{1}{2}\right) - v'_e \chi'_e \cdot \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - v''_e \cdot \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + v''_e \chi''_e \cdot \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \end{aligned} \quad (\text{Εξ.12})$$

και καθώς v'' σταθερό, για τις **διαφορές ενεργειακών θέσεων διαδοχικών γραμμών απορρόφησης** $\Delta G(v') = \hbar\nu_{(v'' \rightarrow v'+1)} - \hbar\nu_{(v'' \rightarrow v')}$ ΙΣΧΥΕΙ:

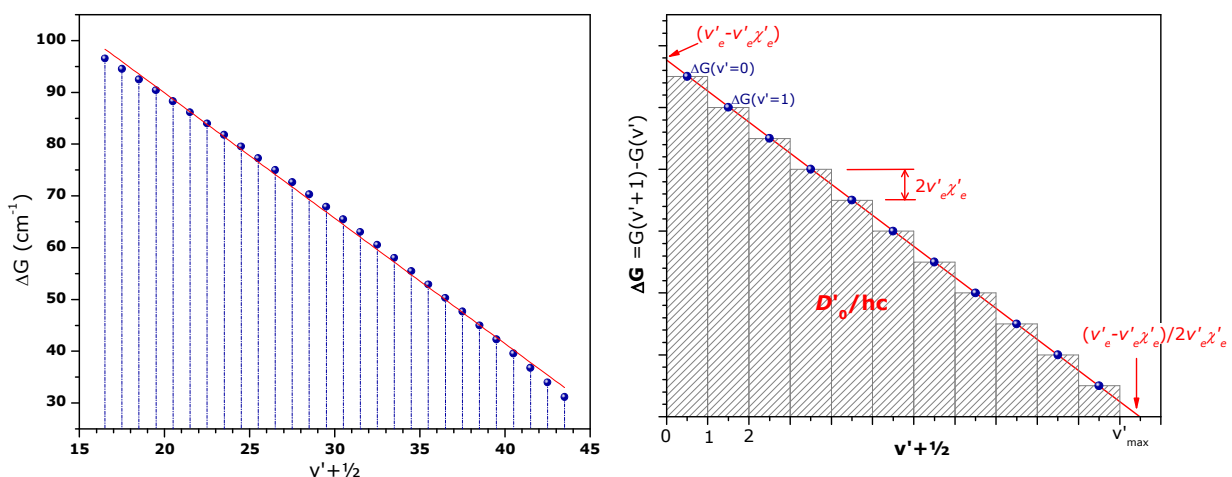
$$\Delta G(v') = (v'_e - 2v'_e \chi'_e) - 2v'_e \chi'_e \cdot v'$$

Η παραπάνω έκφραση δείχνει ότι, σύμφωνα με την προσέγγιση του αναρμονικού δυναμικού Morse, αν κάνουμε το διάγραμμα των **διαφορών** $\Delta G(v')$ των διαδοχικών θέσεων των γραμμών απορρόφησης, **της ίδιας περιόδου**, σαν συνάρτηση του δονητικού επιπέδου v' της διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης, **τότε περιμένουμε τα σημεία του διαγράμματος αυτού να βρίσκονται σε μία ευθεία** με κλίση $-2v'_e \chi'_e$.

Αν κάνουμε το διάγραμμα των παραπάνω διαφορών, χρησιμοποιώντας σαν τετμημένη των σημείων τις θέσεις $v' + \frac{1}{2}$ αντί των v' τότε η παραπάνω εξίσωση μπορεί να ξαναγραφεί σαν:

$$\Delta G\left(v' + \frac{1}{2}\right) = (v'_e - v'_e \chi'_e) - 2v'_e \chi'_e \cdot \left(v' + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{Εξ.13})$$

Ένα τέτοιο διάγραμμα ονομάζεται **διάγραμμα Birge-Sponer**[7] και είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων του φάσματος απορρόφησης των διατομικών μορίων.



Εικόνα 9: (α) Διάγραμμα Birge-Sponer της διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης (τα σημεία δεν βρίσκονται ακριβώς πάνω στην προσεγγιστική προσαρμοσμένη ευθεία καθώς οι ακριβείς ενέργειες των δονητικών επιπέδων και όχι αυτές των ιδιοτιμών του προσεγγιστικού δυναμικού Morse, χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία του). (β) Σχηματική επεξήγηση των χαρακτηριστικών του τυχαίου διαγράμματος Birge-Sponer.

Τα σημεία του διαγράμματος αναμένουμε ότι προσεγγίζονται από γραμμική συνάρτηση με κλίση $-2v'_e \chi'_e$, και τεταγμένη επί της αρχής (δηλαδή, το σημείο

τομής με τον κατακόρυφο γ-άξονα) $\nu'_e - \nu'_e \chi'_e$. Έτσι από τις τιμές αυτές, μπορούν να προσδιοριστούν οι σταθερές ν'_e, χ'_e που περιγράφουν το φάσμα ιδιοτιμών του προσεγγιστικού δυναμικού Morse της διεγερμένης κατάστασης. Η προσεγγιστική ευθεία του διαγράμματος Birge-Sponer τέμνει τον οριζόντιο άξονα (τετμημένη επί της αρχής) σε κάποιο σημείο που θεωρητικά αντιστοιχεί στην τιμή $\nu'_{\max} + \frac{1}{2}$, όπου ν'_{\max} ο ακέραιος αριθμός που αντιστοιχεί στο ανώτερο επιτρεπτό δονητικό επίπεδο της διεγερμένης στάθμης (θυμηθείτε ότι φάσμα ιδιοτιμών του δυναμικού Morse είναι άνω φραγμένο). Έτσι από το διάγραμμα μπορεί να προσδιοριστεί ο συνολικός αριθμός των δονητικών επιπέδων της διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης. Τέλος, ας παρατηρήσουμε ότι το εμβαδό της επιφάνειας που ορίζεται από την προσεγγιστική ευθεία αυτή και τους καρτεσιανούς άξονες είναι ίσο με το άθροισμα όλων των ενεργειακών αποστάσεων του συνόλου των δονητικών επιπέδων και της απόστασης του ανώτερου δονητικού επιπέδου από την ενέργεια του ελευθέρου συστήματος $I+I^*$. Έτσι το εμβαδό αυτό ισούται με την ενέργεια διάσπασης D'_0 της διεγερμένης στάθμης.

Διαγράμματα Birge-Sponer $\Delta G(\nu'' + \frac{1}{2})$ μπορούμε να κατασκευάσουμε για όλες τις παρατηρήσιμες προόδους του φάσματος (διαφορετικά ν''). Όλα αυτά τα διαγράμματα περιγράφουν την **διεγερμένη** κατάσταση. Κατά συνέπεια, θεωρητικά περιμένουμε ότι, οι παράμετροι που υπολογίζονται από αυτά θα πρέπει να είναι ίδιες. Για να κατασκευάσουμε το διάγραμμα Birge-Sponer $\Delta G(\nu'' + \frac{1}{2})$ που αντιστοιχεί στην **θεμελιώδη** κατάσταση θα πρέπει να αναπαραστήσουμε γραφικά τις διαφορές θέσεων γραμμών απορρόφησης που αντιστοιχούν στο ίδιο ν' για διαδοχικές προόδους (διαδοχικά ν''). Τότε, το διάγραμμα αυτό θα περιγράφει την θεμελιώδη κατάσταση και οι αντίστοιχες παράμετροι που υπολογίζονται, με την μεθοδολογία που περιγράφεται παραπάνω, θα αντιστοιχούν στο δυναμικό Morse και το φάσμα ιδιοτιμών της θεμελιώδους κατάστασης. Δυστυχώς, κάτι τέτοιο είναι δύσκολο να γίνει με τα πειραματικά δεδομένα του φάσματος απορρόφησης, αφού μόνο οι λίγες πρώτοι πρόοδοι είναι ευδιάκριτα παρατηρήσιμες. Είναι όμως πολύ εύκολο να γίνει για την περίπτωση πειραμάτων φασματοσκοπίας εκπομπής ή φωταύγειας.

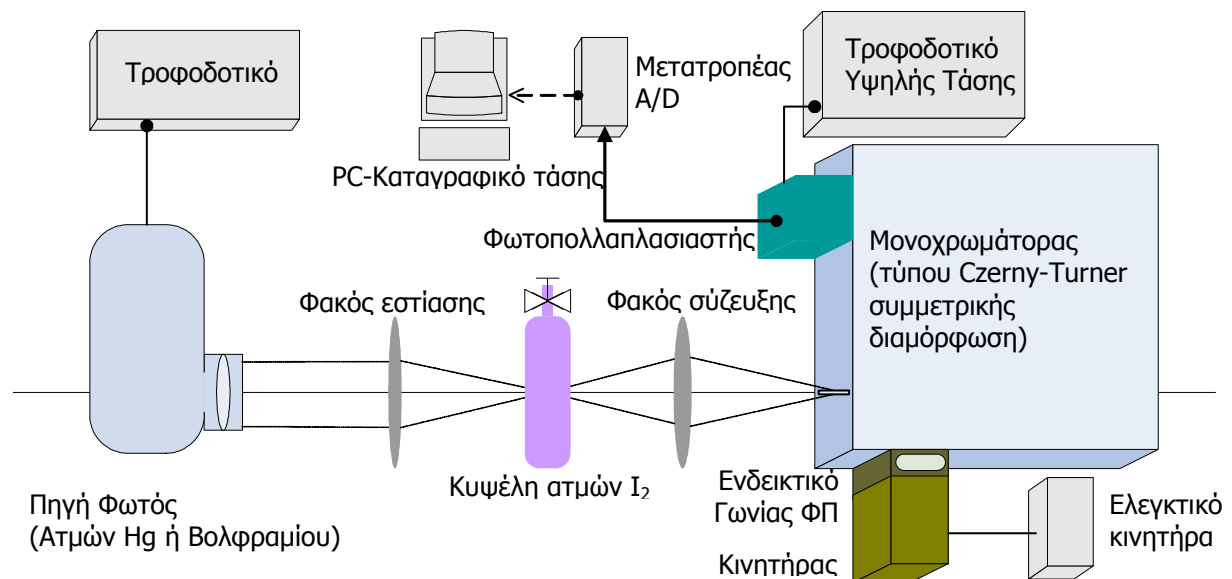
Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για την καταγραφή του φάσματος απορρόφησης των ατμών I_2 στα βασικά της σημεία είναι μία κλασσική περίπτωση διάταξης οπτικής φασματοσκοπίας απορρόφησης. Η σχηματικής της απεικόνιση παρουσιάζεται στην Εικ.10.

Τα κύρια μέρη της διάταξης είναι:

- (i) Πηγές φωτός: Θα χρησιμοποιηθούν δύο τύποι φωτεινών πηγών. Η πηγή βολφραμίου-αλογόνου (tungsten-halogen) παρέχει **συνεχές** φάσμα εκπομπής στο ορατό και είναι η κατάλληλη για την μέτρηση του φάσματος απορρόφησης I_2 . Η πηγή ατμών υδραργύρου παρέχει **γραμμικό** φάσμα εκπομπής (ατομικό φάσμα εκπομπής Hg) και χρησιμεύει στην βαθμονόμηση του μονοχρωμάτορα.
- (ii) Κυψέλη ατμών ιωδίου: Περιέχει μοριακό I_2 σε αέρια κατάσταση, το φάσμα

- απορρόφησης του οποίου θα μελετήσουμε. Το ιώδιο σε θερμοκρασία δωματίου είναι στερεό, όμως εμφανίζει το φαινόμενο της εξαχνωσης. Η τάση ατμών είναι επαρκής ώστε τοποθετώντας στερεό ιώδιο στην κλειστή κυψέλη να δημιουργείται, μέσα σε αυτήν, αέριο I_2 ικανοποιητικής πυκνότητας.
- (iii) Οπτικό σύστημα: Αποτελείται από δύο αμφίκυρτους φακούς κατάλληλης εστιακής απόστασης. Ο πρώτος (φακός εστίασης) εστιάζει την παράλληλη δέσμη της φωτεινής πηγής στην κυψέλη ατμών. Ο δεύτερος (φακός σύζευξης) επανεστιάζει την αποκλίνουσα, εξερχόμενη από την κυψέλη, φωτεινή δέσμη στην σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα. Το οπτικό αυτό σύστημα πρέπει να ρυθμιστεί κατάλληλα για την μέγιστη δυνατή σύζευξη εισερχόμενου φωτός στον μονοχρωμάτορα.
 - (iv) Μονοχρωμάτορας: Είναι το όργανο με το οποίο επιτυγχάνουμε τον διαχωρισμό (διασπορά) των διαφορετικών μηκών κύματος του εισερχόμενου σε αυτό φωτός. Αποτελεί το βασικό όργανο σε κάθε πείραμα φασματοσκοπίας. (βλ. παρακάτω)
 - (v) Υποσύστημα ελέγχου γωνιακής θέσης φράγματος περίθλασης: Το σύστημα αυτό ελέγχει την γωνιακή θέση του φράγματος περίθλασης του μονοχρωμάτορα. Μας δίνει την δυνατότητα συνεχούς περιστροφής του φράγματος με σταθερή (επιλεγόμενη) γωνιακή ταχύτητα. Αποτελείται από περιστροφικό κινητήρα, ελεγκτικό μηχανισμό και ένα ενδεικτικό γωνιακής θέσης του φράγματος.
 - (vi) Φωτοπολλαπλασιαστής: Είναι κατάλληλος ανιχνευτής φωτός. (βλ. παρακάτω), τοποθετημένος ακριβώς μετά την σχισμή εξόδου του μονοχρωμάτορα. Για την λειτουργία του απαιτείται η τροφοδοσία του με υψηλή τάση ($\sim 1000\text{ V}$) από κατάλληλο τροφοδοτικό υψηλής τάσης.
 - (vi) Σύστημα καταγραφής σήματος φωτοπολλαπλασιαστή: Το σήμα εξόδου του φωτοπολλαπλασιαστή (τάση) καταγράφεται με την βοήθεια μετατροπέα αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (A/D μετατροπέας) και προσωπικό υπολογιστή. Με το υπάρχον λογισμικό καταγράφεται η τάση του ΦΠ σαν συνάρτηση του χρόνου και τα δεδομένα μπορούν να αποθηκευτούν σε αρχείο τύπου ascii σαν λίστα δεδομένων τάσης.

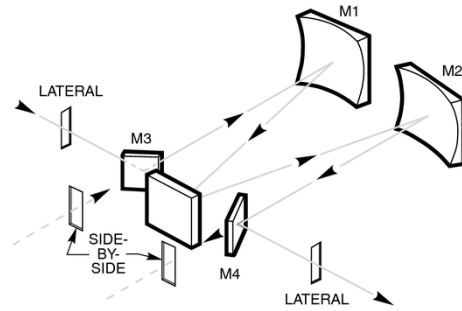
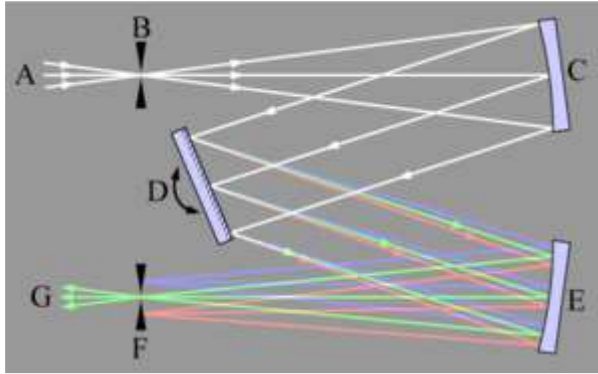


Εικόνα 10: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης φασματοσκοπίας απορρόφησης

Μονοχρωμάτορας

Μονοχρωμάτορας ονομάζεται μια οπτική διάταξη που επιτρέπει την διέλευση μιας στενής φασματικής περιοχής, επιλεγόμενη με μηχανικό τρόπο, από το ευρύτερο φάσμα μηκών κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην είσοδο της. Οι οπτικοί μονοχρωμάτορες εκμεταλλεύονται το φαινόμενο της οπτικής διασποράς σε πρίσματα ή το φαινόμενο της περίθλασης σε φράγματα περίθλασης. Στο πείραμα θα χρησιμοποιηθεί οπτικός μονοχρωμάτορας τύπου Czerny-Turner με φράγμα περίθλασης. Η γεωμετρία αυτού και η αρχή λειτουργίας παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικ.11. Βασικό στοιχείο λειτουργίας του είναι το (ανακλαστικό) **φράγμα περίθλασης** (D), ένα οπτικό στοιχείο με περιοδική δομή που διαχωρίζει την προσπίπτουσα (παράλληλη) οπτική δέσμη σε αυτό, ανακλώντας τα διαφορετικά μήκη κύματος προς διαφορετικές κατευθύνσεις, λόγω φαινομένου περίθλασης. Η προς ανάλυση οπτική δέσμη (A) προσπίπτει στην σχισμή εισόδου (B) της διάταξης. Η σχισμή αυτή βρίσκεται στην κύρια εστία κοίλου κατόπτρου (C), ονομαζόμενου "παραλληλιστή" (collimator), με αποτέλεσμα η ανακλώμενη από αυτό δέσμη να είναι παράλληλη (επίπεδο μέτωπο κύματος). Η παραλληλισμένη δέσμη προσπίπτει στο φράγμα (D), περιθλάται και στην συνέχεια συλλέγεται από ένα δεύτερο κοίλο κάτοπτρο (E), ίδιας εστιακής απόστασης με τον παραλληλιστή. Το κάτοπτρο αυτό επανεστιάζει το περιθλώμενο φως στις σχισμές εξόδου (F) του μονοχρωμάτορα. Καθώς το κάθε μήκος κύματος της αρχικής ακτινοβολίας περιθλάται από το φράγμα σε διαφορετικές γωνίες, στο επίπεδο των σχισμών εξόδου δημιουργούνται μια σειρά από εικόνες της σχισμής εισόδου, μετατοπισμένες μεταξύ τους, ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Έτσι από τις σχισμές εξόδου μόνο μια στενή φασματική περιοχή μηκών κύματος της αρχικής ακτινοβολίας μπορεί να διέλθει. Το κεντρικό μήκος κύματος αυτής επιλέγεται, με μηχανικό τρόπο, μεταβάλλοντας κατάλληλα την γωνιακή θέση του φράγματος περίθλασης. Το εύρος διέλευσης της περιοχής μηκών κύματος (bandpass) που εξέρχονται από τις σχισμές εξόδου εξαρτάται από το πλάτος των σχισμών εισόδου και εξόδου, τον γωνιακό διασκεδασμό (angular dispersion) του φράγματος περίθλασης, από και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης (κυρίως τις εστιακές αποστάσεις των κατόπτρων) καθώς και από τα οπτικά σφάλματα των στοιχείων (όπως σφάλματα παρέκκλισης-aberrations).

Διακριτική ικανότητα ενός μονοχρωμάτορα είναι η ικανότητα να "διακρίνει» (να διαχωρίσει στην έξοδο του) μήκη κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας πολύ κοντινά μεταξύ τους και είναι ίση με την ελάχιστη διαφορά $\Delta\lambda$ μηκών κύματος για την οποία κάτι τέτοιο είναι δυνατό. Είναι μια έννοια που συνδέεται άμεσα (αλλά δεν ταυτίζεται) με το εύρος διέλευσης της περιοχής μηκών κύματος που εξέρχονται από τις σχισμές εξόδου. Σημαντικό είναι ότι πέρα από τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του, η διακριτική ικανότητα εξαρτάται πολύ από τα πλάτη των σχισμών εισόδου και εξόδου που επιλέγουμε. Επιλογή μικρότερου πλάτους σχισμών έχει σαν αποτέλεσμα καλύτερη διακριτική ικανότητα, με κόστος βέβαια την μείωση της έντασης ακτινοβολίας που διέρχεται των σχισμών εξόδου.

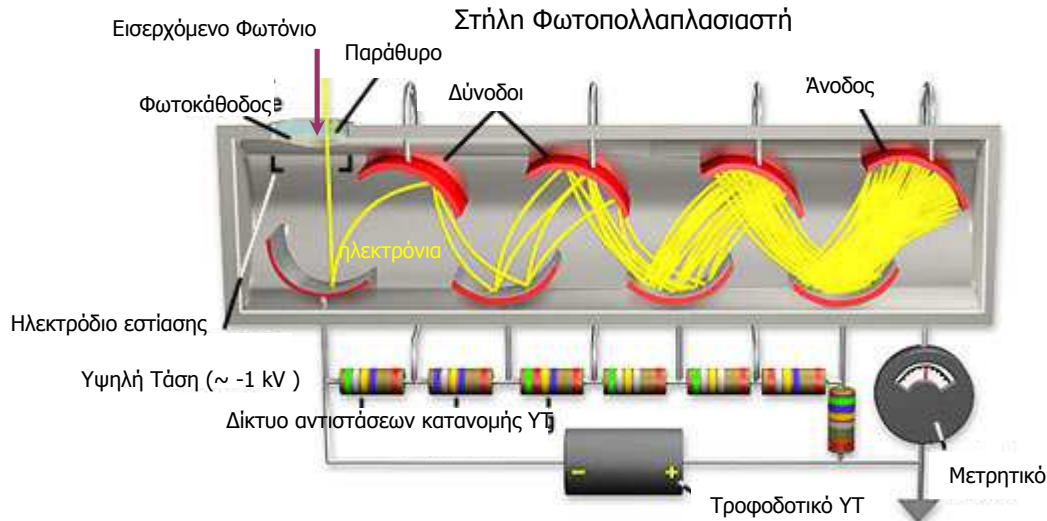


Εικόνα 11: (α) Σχηματικό αρχής λειτουργίας μονοχρωμάτωρα τύπου Czerny-Turner (συμμετρικής διαμόρφωσης) και (β) τρισδιάστατη απεικόνιση του. (Πηγές: wikipedia και Oriol Instruments, αντίστοιχα)

Φωτοπολλαπλασιαστής

Οι φωτοπολλαπλασιαστές (photomultipliers ή εν συντομία PMTs) είναι ευαίσθητοι ανιχνευτές φωτός για το υπεριώδες, ορατό και εγγύς υπέρυθρο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η αρχή λειτουργίας τους εκμεταλλεύεται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και το φαινόμενο δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων. Παρέχουν σαν σήμα εξόδου ρεύμα που είναι ανάλογο του αριθμού προσπίπτοντων φωτονίων στο παράθυρο εισόδου τους. Στα βασικά τους πλεονεκτήματα περιλαμβάνονται: η πολύ υψηλή τους ευαισθησία (μπορούν να ανιχνεύσουν μεμονωμένα φωτόνια), ο μικρός χρόνος απόκρισης τους (τυπικά της τάξεως των nanoseconds) και ο χαμηλός θόρυβος σήματος.

Ένας φωτοπολλαπλασιαστής αποτελείται από αερόκενο σωλήνα με κατάλληλο παράθυρο εισόδου, την φωτοκάθοδο, μία σειρά δυνόδων και την άνοδο. Η φωτοκάθοδος είναι ένα ηλεκτρόδιο επικαλυμμένο με κατάλληλο μέταλλο (συνήθως αλκάλιο) ή κράμα με χαμηλό έργο εξόδου ώστε η πρόσπτωση ενός φωτονίου να προκαλεί την εκπομπή ηλεκτρονίου, λόγω φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Οι δύνοδοι είναι ηλεκτρόδιο με επίσης σχετικά χαμηλό έργο εξόδου (μεγαλύτερο όμως από αυτό της φωτοκάθοδου). Για την λειτουργία του φωτοπολλαπλασιαστή, μεταξύ των διαδοχικών δυνόδων εφαρμόζεται υψηλή διαφορά δυναμικού, με την βοήθεια δικτύου αντιστάσεων, που λειτουργούν σαν διαιρέτες της εφαρμοζόμενης υψηλής τάσης (τυπικά της τάξεως του kilovolt). Η αρχή λειτουργίας του παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικ.12. Ένα φωτόνιο που εισέρχεται στον φωτοπολλαπλασιαστή μέσω του παραθύρου προσπίπτει στην φωτοκάθοδο, προκαλώντας την εκπομπή ενός (φωτο)ηλεκτρονίου. Το εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο επιταχύνεται από την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού και προσπίπτει στην πρώτη δύνοδο. Λόγω της κινητικής τους ενέργειας η πρόσπτωση ηλεκτρονίων σε μια δύνοδο προκαλεί δευτερογενή εκπομπή περισσότερων ηλεκτρονίων: δύο ή περισσότερα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την δύνοδο για κάθε ένα προσπίπτον. Έτσι, λόγω της ύπαρξης μεγάλου αριθμού δυνόδων (τυπικά ~ 10), ένας πολύ μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων εκπέμπεται από την τελευταία δύνοδο για κάθε φωτόνιο που προσπίπτει στην φωτοκάθοδο, τα οποία πέφτουν στην άνοδο δημιουργώντας το σήμα εξόδου (ρεύμα). Συνήθως ένα ηλεκτρονικό στάδιο μετατροπής ρεύματος σε τάση παρεμβάλλεται μετά την άνοδο ώστε να λαμβάνεται τάση σαν το τελικό σήμα εξόδου. Η σειρά δυνόδων είναι υπεύθυνη για τον υψηλό βαθμό ενίσχυσης σήματος του φωτοπολλαπλασιαστή (συνήθως της τάξης του 10^8) και την συνεπαγόμενη υψηλή ευαισθησία του.

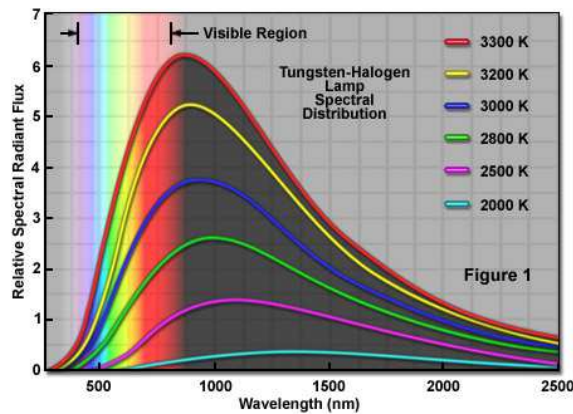


Εικόνα 12: Σχηματικό αρχής λειτουργίας φωτοπολλαπλασιαστή (Πηγή: Hamamatsu Photonics)

Οι φωτοπολλαπλασιαστές, έχουν και κάποια μειονεκτήματα: είναι περισσότερο ογκώδεις από φωτο-ανιχνευτές άλλων τύπων και απαιτούν για την λειτουργία τους πηγή υψηλής τάσης. Το κυριότερο όμως μειονέκτημά τους είναι ότι είναι ιδιαίτερα ευπαθείς στην έκθεση τους σε έντονο φως, ειδικά αν βρίσκονται σε κατάσταση λειτουργίας (με εφαρμοζόμενη την υψηλή τάση λειτουργίας). Αν ένας φωτοπολλαπλασιαστής εκτεθεί κατευθείαν στο φως δωματίου, ενώ είναι σε λειτουργία θα καταστραφεί. Ακόμα και χωρίς την εφαρμογή υψηλής τάσης η έκθεση της φωτοκαθόδου σε έντονο φως θα αυξήσει το σήμα σκότους (ένα μικρό σήμα στην έξοδο που έχει ο φωτοπολλαπλασιαστής εν λειτουργία, ακόμα και αν δεν προσπίπτει κανένα φωτόνιο στην φωτοκάθοδο) για αρκετές ώρες (ή και μέρες). **Προσοχή λοιπόν: ΔΕΝ πρέπει σε καμία περίπτωση κατά την εκτέλεση του πειράματος να εκθέσουμε τον φωτοπολλαπλασιαστή σε έντονο φως (π.χ. ανοίγοντας υπερβολικά τις σχισμές του μονοχρωμάτορα, ή τις θυρίδες πρόσβασης στο εσωτερικό του ενώ στο φωτοπολλαπλασιαστή εφαρμόζεται η υψηλή τάση)**

Πηγή συνεχούς φάσματος (λαμπτήρας πυρακτώσεως)

Σαν πηγή συνεχούς φάσματος (λευκού φωτός) χρησιμοποιείται λαμπτήρας πυρακτώσεως τύπου βολφραμίου-αλογόνου (tungsten-halogen). Στους λαμπτήρες αυτού του τύπου, νήμα βολφραμίου βρίσκεται εντός κλειστού δοχείου χαλαζία που περιέχει επίσης αδρανές αέριο και μικρή ποσότητα αλογόνου (συνήθως ιώδιο ή βρώμιο). Το νήμα θερμαίνεται με την διέλευση ρεύματος και εκπέμπει φως συνεχούς φάσματος με φασματική κατανομή παρόμοια με αυτήν μέλανος σώματος ίδιας θερμοκρασίας (Εικ.5). Η πηγή διαθέτει επίσης κάτοπτρο για καλύτερη συλλογή φωτός και σύστημα φακών.

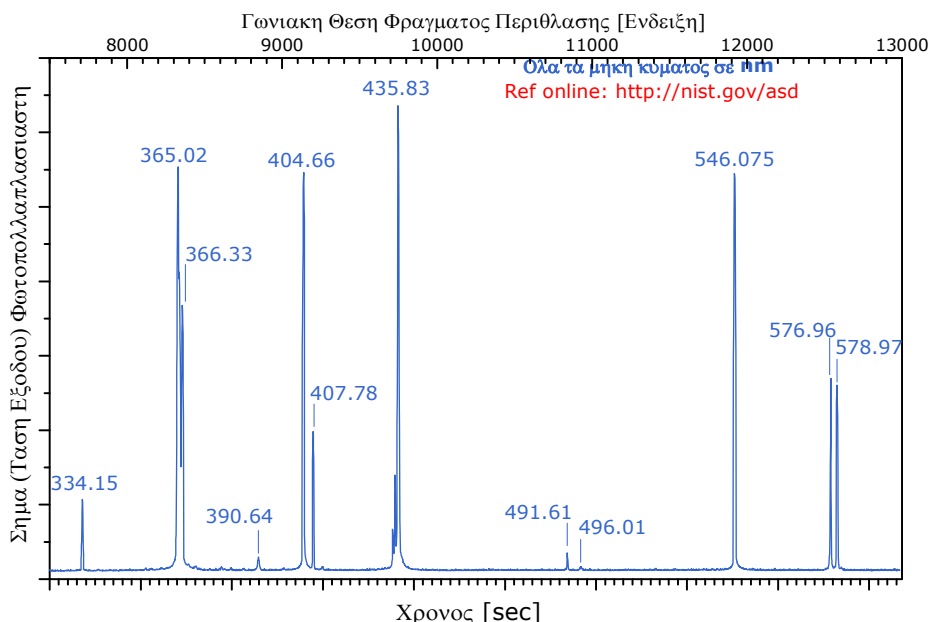


Εικόνα 13: Παράδειγμα φάσματος εκπομπής λαμπτήρων βολφραμίου-αλογόνου. (Πηγή: Carl-Zeiss)

Πηγή γραμμικού φάσματος (λαμπτήρας εκκένωσης υδραργύρου)

Σαν πηγή γραμμικού φάσματος (που περιλαμβάνει δηλαδή μόνο λίγα διακριτά μήκη κύματος ακτινοβολίας) θα χρησιμοποιηθεί λαμπτήρας εκκένωσης ατμών υδραργύρου Hg (mercury vapor lamp). Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην διέγερση των ατμών ατομικού υδραργύρου μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου. Έτσι λαμβάνουμε φάσμα που περιέχει μόνο τις χαρακτηριστικές ατομικές γραμμές εκπομπής του Hg. Καθώς σε θερμοκρασία δωματίου ο υδράργυρος είναι υγρός, και ατμοποιείται λόγω μεγάλης αύξησης της θερμοκρασίας του λαμπτήρα κατά την αρχή της λειτουργίας του, για να φτάσει η εκπομπή του λαμπτήρα στο μέγιστο της έντασης της και να σταθεροποιηθεί απαιτείται αναμονή μερικών λεπτών από την στιγμή της έναρξής του.

Στην Εικ.14 φαίνεται το “φάσμα” εκπομπής του λαμπτήρα Hg που θα χρησιμοποιηθεί, όπου και αναγράφονται τα μήκη κύματος των χαρακτηριστικών γραμμών.



Εικόνα 14: Παράδειγμα φάσματος λαμπτήρα υδραργύρου που ελήφθη με την πειραματική διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί. Παρατηρείστε ότι ο οριζόντιος άξονας είναι “χρόνος” καθώς το καταγραφικό δεν διασυνδέεται άμεσα με τον μονοχρωμάτορα και έτσι απλά καταγράφει το σήμα εξόδου του φωτοπολλαπλασιαστή σαν συνάρτηση του χρόνου. Γνωρίζοντας όμως την γωνιακή θέση του φράγματος περίθλασης για το αρχικό και τελικό σημείο του φάσματος μπορεί εύκολα να “μεταφραστεί” σε γωνιακή θέση (δέστε τον πάνω οριζόντιο άξονα)

Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει δύο στάδια: (α) την διαδικασία βαθμονόμησης του μονοχρωμάτορα και (β) την λήψη του φάσματος απορρόφησης του ιωδίου.

Βαθμονόμηση Μονοχρωμάτορα

Η βαθμονόμηση του μονοχρωμάτορα είναι η διαδικασία κατά την οποία προσδιορίζουμε την σχέση της γωνιακής θέσης του φράγματος περίθλασης με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που "επιλέγεται" από τον μονοχρωμάτορα. Η σχέση αυτή είναι γραμμική. Για να το επιτύχουμε αυτό παίρνουμε το φάσμα μιας πηγής γραμμικού φάσματος, με γνωστές γραμμές εκπομπής, στην περίπτωση μας, του λαμπτήρα υδραργύρου. Στο φάσμα αυτό προσδιορίζουμε με προσοχή τις ατομικές γραμμές εκπομπής του Hg (βλ. Εικ.14). Δημιουργώντας το διάγραμμα των αντίστοιχων μηκών κύματος λ_i των κορυφών του φάσματος, σαν συνάρτηση των αντίστοιχων γωνιακών θέσεων Γ_i του φράγματος περίθλασης και προσαρμόζοντας ευθεία ελαχίστων τετραγώνων στα σημεία (Γ_i, λ_i) προσδιορίζουμε τους συντελεστές $\alpha \pm \delta\alpha, \beta \pm \delta\beta$ της σχέσης:

$$\lambda = \alpha + \beta \cdot \Gamma$$

Ένα τέτοιο παράδειγμα βαθμονόμησης παρουσιάζεται στην Εικ.15.

Πρακτικά:

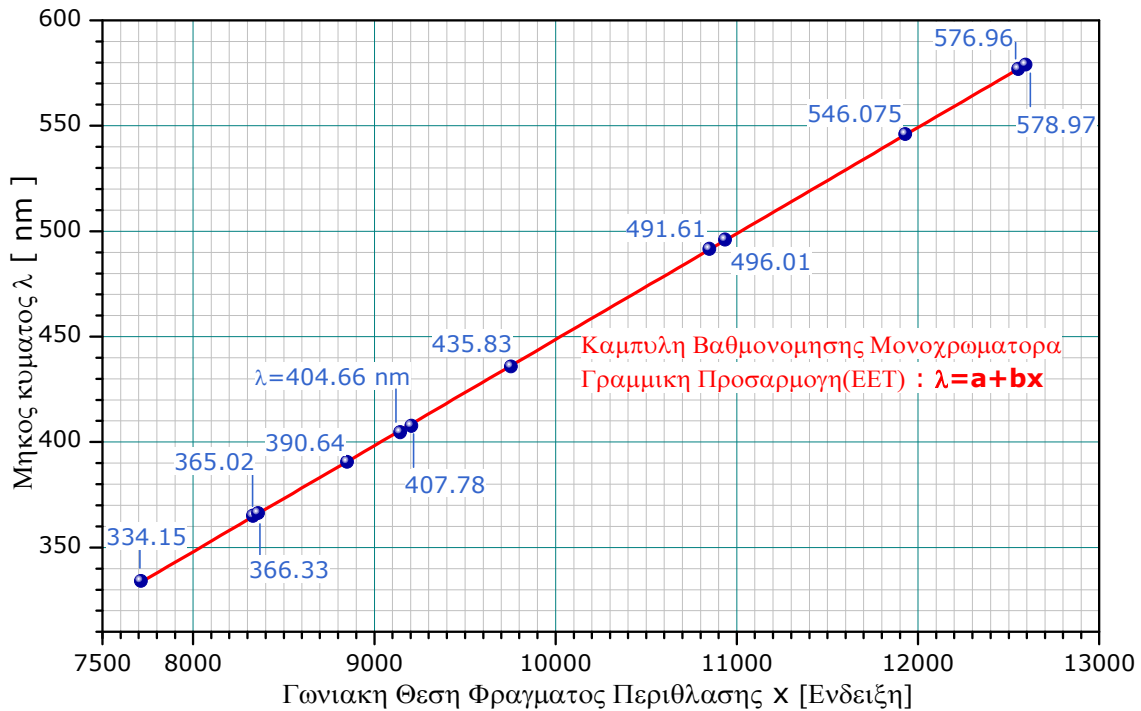
(i) Το φάσμα εκπομπής Hg θα ληφθεί για την περιοχή ενδείξεων του ενδεικτικού γωνίας από 7500 έως 13000.

(ii) Πριν την λήψη του φάσματος, το οπτικό σύστημα πρέπει να ευθυγραμμιστεί και να ρυθμιστεί για ικανοποιητικό σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή. Επειδή όμως το φάσμα του Hg είναι γραμμικό, σε μία τυχαία θέση του ΦΠ δεν αναμένεται να έχουμε ανίχνευση ακτινοβολίας (σήμα ΦΤΠλ). Πρέπει λοιπόν να προσδιορίσουμε πρώτα μια θέση του ΦΠ, όπου λαμβάνουμε κάποια ένδειξη, για να ρυθμίσουμε το οπτικό σύστημα (να μεγιστοποιήσουμε την ένδειξη αυτή).

(iii) Οι σχισμές του μονοχρωμάτορα πρέπει να είναι ρυθμισμένες έτσι ώστε να έχουμε ικανοποιητικό σήμα αλλά και ικανοποιητική διακριτική ικανότητα.

(iv) Σημαντικό: Το καταγραφικό του προσωπικού υπολογιστή, δεν διασυνδέεται με το ενδεικτικό θέσης ΦΠ. Έτσι το λαμβανόμενο φάσμα καταγράφεται σαν ένταση σήματος ΦΤΠλ σαν συνάρτηση του χρόνου (σε ομοιόμορφα χρονικά διαστήματα). Για να μπορέσουμε, να το "μεταφράσουμε" ακριβώς σε "σήμα ΦΤΠλ σαν συνάρτηση της ένδειξης ΦΠ" πρέπει να είμαστε πολύ προσεκτικοί για τις ενδείξεις ΦΠ στις οποίες ξεκινάμε και σταματάμε την καταγραφή καθώς και στο να γίνει αυτή με απόλυτα σταθερή ταχύτητα γωνιακής μεταβολής του ΦΠ (καμία αλλαγή των ρυθμίσεων του ελεγκτικού κινητήρα κατά την χρονική διάρκεια της λήψης του φάσματος).

(v) Σημασία έχει και η ταχύτητα γωνιακής περιστροφής του ΦΠ κατά την καταγραφή του φάσματος, η οποία πρέπει να είναι αρκετά μικρή ώστε μεγάλος αριθμός φασματικών σημείων να καταγραφεί.



Εικόνα 15: Παράδειγμα διαγράμματος βαθμονόμησης του μονοχρωμάτορα.

Φάσμα απορρόφησης ιωδίου

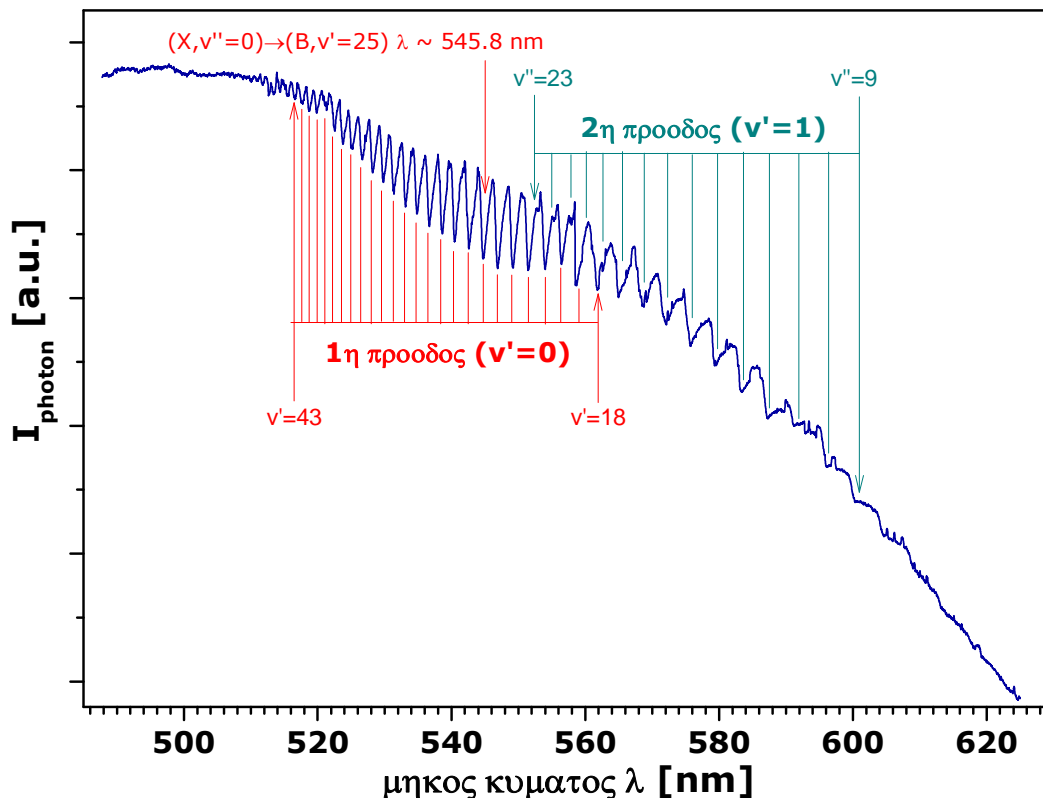
Για την καταγραφή του φάσματος απορρόφησης του I_2 θα χρησιμοποιηθεί πηγή συνεχούς φάσματος, η ακτινοβολία της οποίας θα διέλθει μέσα από το την κυψέλη ατμών I_2 πριν εστιαστεί στην είσοδο του μονοχρωμάτορα. Καθώς τα διατομικά μόρια των ατμών του ιωδίου απορροφούν συγκεκριμένα μήκη κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, στο φάσμα που θα καταγραφεί, θα παρατηρηθούν βυθίσεις της ανιχνευόμενης έντασης ακτινοβολίας, που προσπίπτει στο φωτοπολλαπλασιαστή, για τα αντίστοιχα μήκη κύματος των γραμμών απορρόφησης του I_2 . Ένα τέτοιο παράδειγμα φάσματος απορρόφησης παρουσιάζεται στην Εικ.16.

Πρακτικά:

(i) Το φάσμα απορρόφησης I_2 θα ληφθεί για την περιοχή ενδείξεων του ενδεικτικού γωνίας από 10000 έως 13500.

(ii) Πριν την λήψη του φάσματος, το οπτικό σύστημα πρέπει να ευθυγραμμιστεί και να ρυθμιστεί για ικανοποιητικό σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή.

(iii) Ισχύουν οι παρατηρήσεις (iii), (iv) και (v) που αναφέρονται στην προηγούμενη ενότητα.



Εικόνα 16: Παράδειγμα λαμβανόμενου φάσματος απορρόφησης I_2 . Ο οριζόντιος άξονας έχει αναχθεί σε μήκη κύματος ακτινοβολίας χρησιμοποιώντας την καμπύλη βαθμονόμησης του μονοχρωμάτορα. Τα συγκεκριμένα πειραματικά δεδομένα χαρακτηρίζονται ως "μέτριας ποιότητας". Με προσεκτική εκτέλεση του πειράματος μπορεί να ληφθεί φάσμα με ευδιάκριτη και την 3^η πρόοδο γραμμών απορρόφησης.

Διαδικασία ανάλυσης πειραματικών δεδομένων

Για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων θα πρέπει να ακολουθηθεί η παρακάτω διαδικασία:

(α) Απεικονίστε το φάσμα εκπομπής του Hg σαν συνάρτηση της γωνιακής θέσης ΦΠ.

(β) Αναγνωρίστε τις ατομικές κορυφές εκπομπής του Hg χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της Εικ.14. Δημιουργήστε το διάγραμμα (Γ_i, λ_i) των πειραματικών δεδομένων μηκών κύματος γραμμών εκπομπής- γωνιακής θέσης ΦΠ και με προσαρμογή ευθείας ελαχίστων τετραγώνων προσδιορίστε την καμπύλη βαθμονόμησης του μονοχρωμάτορα.

(γ) Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του φάσματος απορρόφησης του I_2 και την καμπύλη βαθμονόμησης σχεδιάστε το διάγραμμα του φάσματος απορρόφησης, σαν συνάρτηση του μήκους κύματος ακτινοβολίας.

(δ) Προσδιορίστε τις θέσεις (μήκη κύματος) των γραμμών απορρόφησης του I_2 και αναγνωρίστε σε αυτό τις προόδους (που ξεκινά και σταματά η 1^η, 2^η και 3^η πρόοδος). Προσδιορίστε το ν' που αντιστοιχεί σε κάθε παρατηρούμενη γραμμή απορρόφησης για όλες τις προόδους (διαφορετικά ν''). Για να το πετύχετε αυτό λάβετε υπ' όψιν ότι:

- Η βιβλιογραφική τιμή του μήκους κύματος που αντιστοιχεί στην μετάβαση $(X, \nu'' = 0) \rightarrow (B, \nu' = 25)$ είναι $\lambda = 545.8 \text{ nm}$.

- Για της γραμμές απορρόφησης των μεταβάσεων μιας προόδου το ν'' μειώνεται καθώς το λ αυξάνεται.

- Τα μήκη κύματος των μεταβάσεων $(X, v''=0) \rightarrow (B, v')$ και $(X, v''=1) \rightarrow (B, v'+1)$ είναι πολύ κοντινά με το δεύτερο ελαφρώς μεγαλύτερο.

(ε) Σχεδιάστε το διάγραμμα Birge-Sponer $\Delta G(v'+\frac{1}{2})$ για την 1^η πρόοδο.

(στ) Από την προσαρμογή ευθείας ελαχίστων τετραγώνων στο διάγραμμα αυτό προσδιορίστε τις τιμές των v'_e και $v'_e \chi'_e$ που περιγράφουν το φάσμα ιδιοτιμών του δυναμικού Morse για την διεγερμένη κατάσταση.

(ζ) Από τα δεδομένα αυτά, προσδιορίστε τον αριθμό των δυνατών επιτρεπών δονητικών ιδιοκατάστασεων v'_{\max} της διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης.

(η) Προσδιορίστε την ενέργεια διάσπασης D'_0 της διεγερμένης στάθμης.

(θ) Προσδιορίστε, από τα παραπάνω, τις σταθερές D'_e και a' του δυναμικού Morse της διεγερμένης κατάστασης και σχεδιάστε την καμπύλη του δυναμικού αυτού. Θεωρήστε δεδομένα την τιμή της ανηγμένης μάζας του μορίου του διατομικού ιωδίου $\mu =$ και την διαπυρηνική απόσταση ισορροπίας της διεγερμένης κατάστασης $r'_e =$ και λάβετε υπόψιν την Εξ.

(ι) Επαναλάβετε τα παραπάνω βήματα [(ε)-(θ)] για τις γραμμές απορρόφησης της 2^{ης} πρόδου.

(κ) Από τα δεδομένα σας προσδιορίστε την ενέργεια του πρώτου δονητικού επιπέδου $E_{vib}^X(v''=0)$ της θεμελιώδους κατάστασης.

(λ) Από τα δεδομένα σας προσδιορίστε την ηλεκτρονική ενέργεια T' της διεγερμένης κατάστασης.

(μ) Σχεδιάστε το πειραματικό διάγραμμα των κυματαριθμών (cm^{-1}) των γραμμών απορρόφησης της 1^{ης} πρόδου σαν συνάρτηση του $v'+\frac{1}{2}$ και προσαρμόστε σε

αυτά παραβολή (συνάρτηση $y = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot x + \alpha_2 \cdot x^2$). Από την προσαρμογή αυτή προσδιορίστε τις σταθερές T' , v'_e και $v'_e \chi'_e$. Συγκρίνετε με τα αποτελέσματα των βημάτων (στ) και (λ).

Ερωτήσεις

(1) Αν το δυναμικό της διεγερμένης κατάστασης ήταν δυναμικό αρμονικού ταλαντωτή και όχι αναρμονικό, τη μορφή θα περιμένατε να έχει το διάγραμμα Birge-Sponer ?

(2) Αν το πείραμα διεξαγόταν όχι σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά με τους ατμούς ιωδίου σε αρκετά υψηλότερη θερμοκρασία, πως θα διαφοροποιούντουσαν οι εντάσεις των γραμμών απορρόφησης (περιγράψτε τις σχετικές εντάσεις μεταξύ των γραμμών της ίδιας πρόδου και τις σχετικές εντάσεις των γραμμών διαφορετικών προόδων).

(3) Θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τα πειραματικά δεδομένα όλων των παρατηρούμενων γραμμών απορρόφησης (όλων των προόδων) σε ένα ενιαίο διάγραμμα Birge-Sponer ?

(4) Ποια περίπου η ελάχιστη διακριτική ικανότητα μονοχρωμάτορα που απαιτείται για να διεξαχθεί επιτυχημένα το πείραμα αυτό ?

(5) Γιατί πιστεύεται ότι για την μελέτη του αναρμονικού δυναμικού της θεμελιώδους κατάστασης του I_2 είναι προτιμότερο η διεξαγωγή πειραμάτων φασματοσκοπίας φωταύγειας (εκπομπής) ?

Αναφορές

- [1] M. Born and R.J. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927)
- [2] C. Eckart, *Phys. Rev.* **46**, 383 (1935)
- [3] P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929)
- [4] R.D. Verma, *J. Chem. Phys.* **32**, 741 (1960)
- [5] J. Franck, *Faraday Soc.* **21**, 536 (1926)
- [6] E. Condon, *Phys. Rev.* **28**, 1182 (1926)
- [7] R.T. Birge and H. Sponer, *Phys. Rev.* **28**, 259 (1926)

Βιβλιογραφία/Πηγές για περισσότερη μελέτη

- [1] R.A. Serway, C.J. Moses, C.A. Moyer, "Σύγχρονη Φυσική", Πανεπ. Εκδ. Κρήτης (2011)
- [2] Σ. Τραχανάς, "Κβαντομηχανική Ι", Πανεπ. Εκδ. Κρήτης (2011)
- [3] J.N. Murrell, S.F. Kettle, J.M. Tedder, "Ο Χημικός Δεσμός", Πανεπ. Εκδ. Κρήτης (2011)
- [4] P.W. Atkins, "Φυσικοχημεία" Τόμος ΙΙ, Πανεπ. Εκδ. Κρήτης (2011)
- [5] W. Demtröder, "Atoms, Molecules and Phonons", Springer Eds (2010)
- [6] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Van Nostrand Reinhold (1950)
- [7] I.J. McNaught, "The electronic spectrum of iodine revisited", *J. Chem. Edu.* **57**, 101 (1980)
- [8] L. Lessinger, "Morse oscillators, Birge-Sponer extrapolation and the electronic absorption spectrum of I_2 ", *J. Chem. Edu.* **71**, 388 (1994)
- [9] C.J. Pursell and L. Doezema, "The electronic absorption spectrum of molecular iodine: A new fitting procedure for the physical chemistry laboratory", *J. Chem. Edu.* **76**, 839 (1999)
- [10] J.C. Williamson, "Teaching the rovibronic spectroscopy of molecular iodine", *J. Chem. Edu.* **84**, 1355 (2007)
- [11] Β. Πέογλος, Ι. Ράπτης, Κ. Χριστοδουλίδης, "Πειραματικές τεχνικές Φυσικής" Ε.Μ.Π. (2004)
(<http://www.physics.ntua.gr/~cchrist/SIMEIOSEIS/TECH.PEIR.FYS.2004.html>)
- [12] J.H. Moore, C.C. Davies, M.A. Coplan, "Building Scientific Apparatus", Cambridge Univ. Press (2009)
- [13] J.M. Lerner and A. Thevenon, "The optics of spectroscopy" tutorial, Horiba Scientific (<http://www.horiba.com/scientific/products/optics-tutorial/>)
- [14] "Photomultiplier tubes: Basics and applications" handbook, Hamamatsu Inc. (http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/ETD/pmt_handbook_complete.pdf)
- [15] Άρθρα στην *wikipedia.org* :
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_orbital
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Diatomic_molecule
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Born%E2%80%93Oppenheimer_approximation
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Franck%E2%80%93Condon_principle
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Absorption_spectroscopy
 - <http://en.wikipedia.org/wiki/Monochromator>
 - <http://en.wikipedia.org/wiki/Photomultiplier>
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury-vapor_lamp
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Halogen_lamp

Παράρτημα VII.A
Βιβλιογραφικές τιμές σταθερών I_2

| | T_n (cm^{-1}) | ν_e (cm^{-1}) | $\nu_e \cdot \chi_e$ (cm^{-1}) | D_e (cm^{-1}) | α (\AA^{-1}) | r_e (\AA) |
|----------------|--|--|--|-------------------------------|-----------------------------------|---|
| $^3\Pi_u^+$ | 15769.01 ⁽¹⁾ 15766(4) ⁽²⁾ | 125.69 ⁽¹⁾ 126.04(69) ⁽²⁾ | 0.764 ⁽¹⁾ 0.735(36) ⁽²⁾ | 3805(7) ⁽²⁾ | 1.982(12) ⁽²⁾ | 3.024 ⁽¹⁾ 2.981(2) ⁽²⁾ |
| $^1\Sigma_g^+$ | - | 214.50 ⁽¹⁾ 214.44(44) ⁽²⁾ | 0.614 ⁽¹⁾ 0.67(16) ⁽²⁾ | 11973(3) ⁽²⁾ | 1.901(4) ⁽²⁾ | 2.666 ⁽¹⁾ 2.666(3) ⁽²⁾ |

Ανηγμένη μάζα I_2 (μ): $\mu = 59105.77 \text{ MeV}/c^2$

Παρατηρήσεις:

- (α) Τα σφάλματα σε παρένθεση αναφέρονται στα αντίστοιχα τελευταία σημαντικά ψηφία. Έτσι π.χ. 0.735(36) υπονοεί $0.735 \pm 0,036$.
- (β) Οι μονάδες ενέργειας, μήκους είναι cm^{-1} , \AA αντίστοιχα. Για μετατροπές δίνονται οι αντίστοιχες ισοδυναμίες: $1 \text{ eV} = 8065.544 \text{ cm}^{-1}$ και $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$.
- (γ) Οι βιβλιογραφικές πηγές του παραπάνω πίνακα είναι:
- ⁽¹⁾ National Institute of Standards and Technology (NIST): www.nist.gov
- ⁽²⁾ I.J. McNaught, *J.Chem.Edu.* **57**, 101 (1980)

Παράρτημα VII.B
Μονάδες: Κυματαριθμός

Στην ατομική και μοριακή φασματοσκοπία, συχνή είναι η χρήση του μεγέθους "κυματαριθμός (wavenumber)". Οι λόγοι είναι κυρίως ιστορικοί, καθώς και πρακτικοί, αφού είναι μέγεθος βολικό στην ανάλυση ατομικών και μοριακών φασμάτων.

Στην φασματοσκοπία το μέγεθος κυματαριθμός της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ορίζεται ως το αντίστροφο του μήκους κύματος:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Εξ.Β1})$$

όπου

λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Οι αντίστοιχη ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μονάδα είναι το "ανάστροφο εκατοστό": cm^{-1}

Το μέγεθος "κυματαριθμός" είναι ουσιαστικά εναλλακτικός τρόπος έκφρασης "ενέργειας" και η αντίστοιχη μονάδα (cm^{-1}) είναι μονάδα ενέργειας. Αυτό γίνεται κατανοητό μέσω της σχέσης Planck που συνδέει την ενέργεια E με την συχνότητα ν ή το μήκος κύματος λ ενός φωτονίου:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} = hc \cdot \tilde{\nu}$$

όπου:

h η σταθερά Planck

c η ταχύτητα του φωτός

Από την σχέση Planck μπορούμε να προσδιορίσουμε την σχέση μετατροπής των μονάδων:

$$\begin{aligned} [eV] &= 4.135667516(91) \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \times 2.99792458 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times 1 \text{ cm}^{-1} \\ &\Rightarrow 1.23984193(27) \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{cm} \times [\text{cm}^{-1}] \end{aligned} \quad (\text{Εξ.Β2})$$

και αντίστοιχα:

$$[\text{cm}^{-1}] = 8065.5443(18) (\text{eV} \cdot \text{cm})^{-1} \times [\text{eV}]$$

Οι ποσότητες που εκφράζονται σε κυματαριθμούς συνήθως συμβολίζονται με μία περισπωμένη: π.χ. γράφουμε $\tilde{\nu}_e$ αν εκφράζουμε την ποσότητα αυτή σε πιο συνηθισμένες μονάδες ενέργειας (eV, Joule κ.τ.λ.) αλλά $\tilde{\nu}_e$ αν αυτή εκφράζεται σε cm^{-1} .

Παράρτημα VII.Γ
Hertha Sporer (1895-1968)



Η Hertha Sporer γεννήθηκε στην Neisse της Γερμανίας (τώρα στην Πολωνία) την 1^η Σεπτεμβρίου 1895. Μετά από ένα χρόνο παραμονής στο Πανεπιστήμιο του Tübingen, εγγράφηκε στο Πανεπιστήμιο του Göttingen, απ' όπου έλαβε το διδακτορικό της το 1920, υπό την καθοδήγηση του P. Debye και έγινε βοηθός του J. Franck στο Kaiser Wilhelm Institute του Βερολίνου. Το 1921 έγινε από τις πρώτες γυναίκες (μαζί με τις Lisa Meitner και Hedwig Kohn) που έλαβε Habilitation και την άδεια διδασκαλίας σε Γερμανικά Πανεπιστήμια. Το 1925, με υποτροφία του Rockefeller Foundation βρέθηκε για ένα χρόνο στο Πανεπιστήμιο Berkeley στην Καλιφόρνια, κατά την διάρκεια του οποίου συνεργάστηκε με τον R.T. Birge, αναπτύσσοντας την μέθοδο προσδιορισμού ενεργειών διάσπασης

μορίων, που είναι γνωστή ως μέθοδος Birge-Sporer. Ως το 1932, είχε δημοσιεύσει περισσότερες από 20 εργασίες σε σημαντικά περιοδικά όπως Zeitschrift für Physik, Nature και Physical Review και έγινε Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Φυσικής. Αν και μία από τις σημαντικότερες Φυσικούς της εποχής, με την άνοδο των Ναζι, απολύθηκε από την θέση της το 1934 και έφυγε για την Νορβηγία όπου ήταν Επισκέπτρια Καθηγήτρια στο Πανεπιστήμιο του Όσλο. Το 1936 έγινε η πρώτη γυναίκα Καθηγήτρια στο Πανεπιστήμιο Duke των ΗΠΑ (παρά την αρνητική συστατική επιστολή του R.A. Millikan για αυτήν) όπου και ίδρυσε το Εργαστήριο Φασματοσκοπίας. Παρέμεινε στο Παν. Duke ως Καθηγήτρια έως το 1966 και ως Ομότιμη Καθηγήτρια μετέπειτα έως το θάνατο της το 1968. Συνέχισε να δημοσιεύει σημαντικές εργασίες, πολλές σε συνεργασία με σημαντικούς φυσικούς όπως ο E. Teller. Έκανε πολύ σημαντική επιστημονική συνεισφορά στους τομείς της Φασματοσκοπίας, εφαρμογών της Κβαντομηχανικής στην Μοριακή Φυσική και στην Φυσικοχημεία και θεωρείται από τους πρωτεργάτες του 20^{ου} αιώνα στην διεπιστημονική (interdisciplinary) έρευνα. Έλαβε πολλές σημαντικές διακρίσεις. Σημαντική συνεισφορά της στον τομέα της εφαρμογής της Κβαντομηχανικής στην Ατομική και Μοριακή Φυσική είναι και οι δύο μονογραφίες της: "Molekülspektren I και II", που εκδόθηκαν από την Springer Verlag το 1935 και 1936. Ήταν Αναπληρώτρια Συντάκτρια του περιοδικού Journal of Chemical Physics το 1940-43 και 1947-50.

Παντρεύτηκε τον J. Franck το 1946, και το 1966, μετά τον θάνατο του, μετακόμισε στο Celle, κοντά στο Ανόβερο της Γερμανίας, όπου απεβίωσε στο νοσοκομείο του Ilten, στις 27 Φεβρουαρίου 1968.

Η Ένωση Γερμανών Φυσικών, το 2001, καθιέρωσε το "Βραβείο Hertha Sporer", που απονέμεται ετησίως σε μία γυναίκα επιστήμονα.

Σημειώματα

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ελ. Ηλιόπουλος, 2014. «Προχωρημένα Εργαστήρια Φυσικής Ι.». Έκδοση: 1.0. Ηράκλειο 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <https://opencourses.uoc.gr>.

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση, Όχι Παράγωγο Έργο 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Κρήτης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

