

УДК 621.311.25

В. В. Кухарчук, д. т. н, проф.; В. В. Богачук, к. т. н, доц.; В. Ф. Граняк
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ДЛИН ОПТИЧЕСКОЙ
ВОЛНЫ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОГО КОНТРОЛЯ
СОСТАВА ВЕЩЕСТВА

В данной работе предложен метод выбора информационной и опорной оптической волны для измерения состава вещества оптическими методами и рассмотрены перспективы использования разных оптических диапазонов для экспресс-измерения состава вещества.

Ключевые слова: уравнение Шредингера, оператор Гамильтона, спектр, квантовое число.

Введение

Одной из наиболее сложных технологических проблем, которые появляются перед предприятиями перерабатывающей промышленности агропромышленного комплекса, является обеспечение автоматизированного контроля содержания вещества в исходной продукции. В первую очередь это обуславливается отсутствием высокоточных измерительных преобразователей неэлектрических величин в электрические, которые могли бы быть использованы в качестве средств измерительного контроля систем автоматического управления технологическими процессами. Такая ситуация объясняется невозможностью использования для решения поставленной задачи прямых методов из-за их низкого быстродействия и значительной зависимости результатов измерения средств опосредствованного контроля (кондукометричный, диэлькометрический, теплофизический и другие методы) от неинформативных параметров, таких как температура окружающей среды, уровень освещенности производственных помещений, электрическая и магнитная проницаемости воздушных прослоек, которые находятся между измерительным прибором и объектом контроля и тому подобное, а также отсутствием для них адекватных теоретических моделей [1, 2].

Учитывая изложенное, становится очевидным то, что для обеспечения большей достоверности контроля необходимо использование принципиально новых подходов к решению поставленной задачи.

Один из подходов для ее решения – применение оптических методов сравнительного анализа, проведенного в работе [3]. Но, как показывает практика, их применение осложняется такими практическими трудностями, которые связаны с правильностью выбора частоты опорного и измерительного каналов. В частности это обусловлено значительной сложностью молекулярных спектров в сравнении с атомными, что связано с взаимным наложением линейчатых спектров атомов, которые входят в состав молекулы, и спектров межатомного взаимодействия [4].

Постановка задачи

При соединении атомов в молекулы их электронные оболочки объединяются. Электромагнитные поля, которые возникают в процессе образования молекулы при сближении электронных оболочек атомов, уже не являются сферическими и симметричными, как у атома [4 – 6]. Появление новых степеней свободы движения молекулы отображается на структуре ее энергетических уровней и, соответственно, на структуре молекулярного спектра [5].

Наличие в молекуле двух или больше положительно заряженных ядер существенно осложняет поведение системы заряженных частиц. Если в атоме с помощью квантовой механики рассматривается распределение вероятности появления электронов в поле лишь

одного ядра, то в данном случае необходимо рассматривать, как распределение вероятности появления электронов в поле двух или больше ядер, так и нахождение ядер в пространстве относительно заданной системы координат [4, 6].

Во второй половине прошлого века были проведены многочисленные и детальные изучения спектров излучения. Оказалось, что спектры излучения молекул состоят из широких размытых полос без резких границ [4]. Это обусловлено большой сложностью внутреннего движения в молекуле, так как кроме движения электронов вокруг нескольких ядер в молекуле происходит колебательное движение ядер (вместе с вращающимися вокруг них электронами) вокруг положения равновесия и вращательное движение молекулы как целого. Отсюда следует, что электронному, колебательному и вращательному движению молекулы отвечают три типа уровней энергии $E_{ел}$ $E_{кол}$ $E_{вр}$ и как следствие, три типа молекулярных линейчатых спектров, которые налагаются. А так как линии в спектрах размещаются закономерно [5], то, установив эту закономерность для молекулы вещества, что является объектом контроля, можно получить исчерпывающий перечень длин электромагнитных волн оптической области, которое можно использовать в качестве информативных.

При этом, зная законы поглощения света, можно теоретически установить вероятность поглощения кванта оптической энергии для любого достаточно узкого диапазона длины волны. Тогда, по известному закону распределения света, который проходит через оптический фильтр или излучается фотодиодом, по длине волны можно связать интенсивность проходной или отраженной волны с содержанием контролируемого вещества. Такой подход позволяет осуществить переход от системы экспериментальных аппроксимированных статических характеристик сенсора к возможности теоретического выведения уравнения превращения средства измерения путем решения квантового уравнения, которое носит статистический характер.

Анализ путей решения задачи

Из всех свойств атомов и молекул, наибольшее значение имеет их внутренняя энергия E . Фундаментальным уравнением, которое связывает энергию системы с ее волновой функцией ψ является стационарное уравнение Шредингера [5]:

$$\bar{H} \cdot \psi = E \cdot \psi, \tag{1}$$

где \bar{H} – оператор полной энергии (Гамильтона).

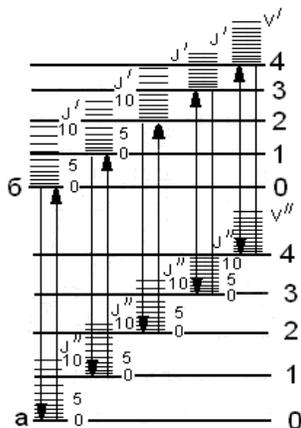


Рис. 1. Схема уровней энергии двухатомной молекулы

системы частиц (атома, молекулы, иона), а затем с их помощью рассчитать спектры или термодинамические функции, необходимо составить для системы оператор Гамильтона \bar{H} и решить уравнение (1). Однако уравнение Шредингера решается лишь для самых простых модельных систем. Для молекулы же уравнения Шредингера настолько усложняется, что его точное аналитическое решение возможно лишь для самой простой двухатомной молекулы – иона H_2^+ при фиксированном положении ядер. Поэтому для решения поставленной практической задачи целесообразно пользоваться приближенным представлением полной волновой функции молекулы в виде следующего произведения, что для данного случая является достаточно точным [5]:

$$\Psi = \Psi_{ел} \cdot \Psi_{кол} \cdot \Psi_{вр}, \quad (2)$$

где множители $\Psi_{ел}$, $\Psi_{кол}$ и $\Psi_{вр}$ соответственно относятся к движению электронов, колебательного движения ядер и вращательного движения молекулы как целого. Это позволяет решать уравнение Шредингера отдельно для электронной, колебательной и вращательной волновой функции.

Согласно квантовой механике и вышеприведенного приближения (2), энергия всех видов движения в молекуле может принимать только квантованные значения [4, 6, 7]. Тогда полная энергия молекулы E может быть представлена в виде суммы квантовых значений энергии, которые соответствуют трем видам ее внутреннего движения (рис. 1) [5]. Отсюда:

$$E = E_{ел} + E_{кол} + E_{вр} \quad (3)$$

причем, указанные величины относятся между собой, следующим образом [5]:

$$E_{ел} : E_{кол} : E_{вр} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \quad (4)$$

где m – масса электрона, а M имеет порядок массы ядер атомов в молекуле, то есть

$$\frac{m}{M} = 10^{-3} \div 10^{-5} \quad (5)$$

соответственно:

$$E_{ел} \gg E_{кол} \gg E_{вр} \quad (6)$$

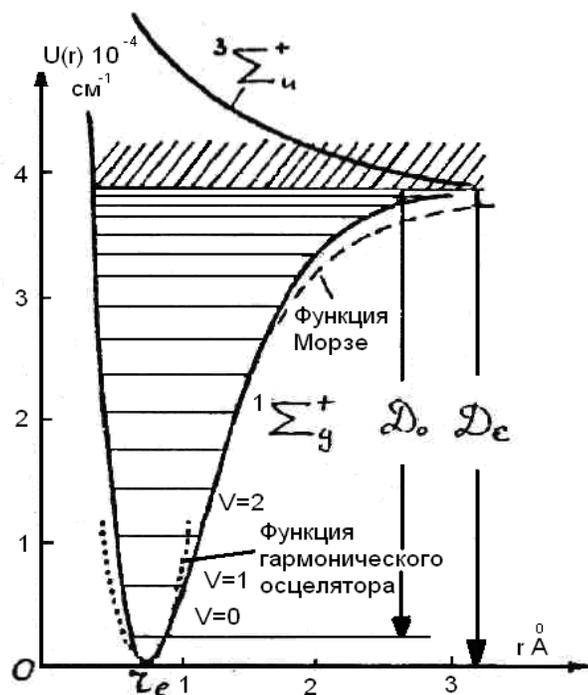


Рис. 2. Две нижние потенциальные кривые молекулы водорода

Обычно $E_{\text{ел}}$ имеет порядок нескольких эВ (видимая и ближняя ультрафиолетовая область), $E_{\text{кол}} = 10^{-2} \div 10^{-1}$ эВ (ближняя инфракрасная область), $E_{\text{вр}} = 10^{-5} \div 10^{-3}$ эВ (глубокая инфракрасная область) [5]. В соответствии с (6), система уровней энергии молекулы характеризуется системой далеко расположенных один от другого энергетических уровней. Так на рис. 1 а и б соответствуют электронным уровням, V' и V'' – квантовым числам колебательных уровней, а J' та J'' – квантовым числам вращательных уровней.

Но при рассмотрении ряда вопросов молекулярной спектроскопии нельзя не принимать во внимание взаимодействие разнообразных видов движения в молекуле. Например, одним из проявлений такого взаимодействия между движением электронов и ядер служит зависимость электронной энергии от взаимного положения ядер, которое приводит к понятию о кривых и поверхностях потенциальной энергии молекулы [5]. Так, при сближении двух атомов от бесконечности до малых расстояний, их потенциальная энергия $U(r)$ проходит через минимум или непрерывно увеличивается (отталкивательная потенциальная кривая) – рис. 2 [5]. В первом случае образуется стойкая молекула с меядерным расстоянием r_e , которая соответствует минимальной потенциальной энергии. В другом случае стойкая молекула не образуется. Каждой молекуле, вне зависимости от ее количественного и качественного состава, отвечает семейство кривых потенциальной энергии (включая и отталкивающие кривые), взаимное расположение и конкретный вид которых является характерным для системы ядер и электронов, которые составляют молекулу [6, 7].

На рис. 2 изображены две нижние потенциальные кривые для наиболее простой двухатомной молекулы водорода. С классической точки зрения потенциальную кривую можно трактовать как геометрическое место амплитудных положений гармонического осциллятора в зависимости от его энергии. Форма реальных потенциальных кривых получается из спектроскопических экспериментальных данных [5]. Для их аналитического описания используются разнообразные приближенные выражения. Однако, в случае стойкой потенциальной кривой, независимо от вида функции $U(r)$, ее можно разложить в ряд в окрестности точки r_e [5]:

$$U(r) = U(r_e) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_e}(r - r_e) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e}(r - r_e)^2 + \dots \quad (7)$$

Для небольших отклонений ядер от положения равновесия остальными слагаемыми можно пренебречь, а в минимуме принять $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_e} = 0$. Взяв значение $U(r_e)$ за начало отсчета, соответственно, можно допустить, что $U(r_e) = 0$. В итоге [5]

$$U(r) = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e}(r - r_e)^2 = \frac{1}{2}K(r - r_e)^2 \text{ где } K = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e} \quad (8)$$

Выражение (8) имеет такой же вид, как и выражение для энергии гармонического осциллятора с коэффициентом упругости K . Подстановка (8) для колебательной энергии E_v в уравнение Шредингера (1) дает такое выражение для колебательной энергии гармонического осциллятора

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e hc \quad (9)$$

где $v = 1, 2, 3, \dots$ – колебательные квантовые числа; ω_e – частота колебаний см^{-1} ; h – постоянная Планка; c – скорость света. Выражение (9) можно использовать для приближенных расчетов колебательной энергии молекул при небольших отклонениях от положения равновесия. А так как согласно утверждению о кратковременности пребывания молекулы в возбужденном состоянии [6] и при условии отсутствия сильных внешних возбуждений точность значений, полученных по (9), полностью удовлетворяет поставленные технические требования.

Для упрощенного случая, когда объектом контроля является двухатомная молекула вещества, с использованием функции Морзе получаем [5]:

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

где D – энергия диссоциации молекулы, отчисленная от минимума потенциальной кривой (рис.2), где коэффициент β определяется, как

$$\beta = \omega_e \left(\frac{2\pi^2 \mu c}{D_e h}\right)^{1/2} \quad (11)$$

а μ – приведенная масса молекулы.

Функция Морзе для молекулы H_2 представлена на рис. 2 пунктиром. Потенциальной кривой (10) соответствуют квантовые значения колебательной энергии ангармонического осциллятора [5, 7].

$$E_v = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \right], \quad (12)$$

где $\omega_e x_e$ – коэффициент ангармоничности, см^{-1} .

Нужно отметить, что (12) достаточно точно описывает систему уровней колебательной энергии двухатомной молекулы лишь с малой ангармоничностью. Для описания молекул с сильно выраженными ангармоничностью (например, H_2) используются второй ($\omega_e y_e$), третий и т. д. коэффициенты ангармоничности.

Для вращательной энергии решение уравнения Шредингера рассмотренного самого простого случая двухатомной молекулы, учитывая приведенные выше рассуждения, можно записать как:

$$E_r = hc[B_v J(J+1)], \quad (13)$$

где B_v – вращательная постоянная (см^{-1}) для данного колебательного состояния v ; J – вращательное квантовое число.

При переходе молекулы из одного уровня вращательной энергии на другой при неизменных электронном и колебательном уровнях наблюдаются чисто вращательные спектры, которые, как уже отмечалось выше, лежат в далекой инфракрасной области. Инфракрасные колебательно-вращательные спектры имеют вид полос, с выраженной вращательной структурой. Расположение и интенсивность линий в спектрах излучения и поглощения определяется правилами отбора, вероятностями переходов, и заполнением верхнего (U', J') и нижнего (U'', J'') состояний молекулы. Стоит отметить тот факт, что чисто вращательные и колебательно-вращательные переходы возможны лишь при наличии в молекуле электрического дипольного момента. Это значительно облегчает идентификацию ярко выраженных полярных молекул, так как дает возможность использовать для их идентификации информационную волну меньшей частоты.

Спектры поглощения и излучения при переходе молекулы из одного электронного состояния в другой, получили название электронных, хотя целесообразнее говорить об электронно-колебательно-вращательных переходах, так как одновременно с электронным изменением колебательное и вращательное состояние молекулы. Отсюда, используя (3), (12), (13), систему всех возможных энергетических состояний двухатомной молекулы можно приближенно представить так:

$$E = E_e + E_v + E_r = E_e + hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] + hc[B_v J(J+1)] \quad (14)$$

или, пользуясь принятым в спектроскопии понятием термов (то есть энергии, выраженной в единицах см^{-1})

$$T = T_e + G(v) + F(J) = T_e + \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] + [B_v J(J+1)] \quad (15)$$

где $G(v)$, $F(J)$ – общепринятые обозначения для колебательных и вращательных термов; T_e – терм чисто электронного возбуждения, который для основного электронного состояния принимается равным нулю.

Волновые числа возможных электронно-колебательно-вращательных переходов выражаются уравнением [5]:

$$v = T' - T'' = T_e + \left[\omega'_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] + \left[\omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \right] + [B'_v J'(J'+1)] - [B''_v J''(J''+1)] \quad (16)$$

где все величины с одним штрихом относятся к состоянию с большей энергией (верхнего состояния), величины с двумя штрихами – к нижнему состоянию; $v = T' - T''$ – волновое число электронного перехода; $B'_v \neq B''_v$ и учтен тот факт, что вращательная постоянная изменяется при изменении меядерного расстояния.

Вращательно-колебательные спектры поглощения и излучения наблюдаются для всех молекул. Совокупность спектральных линий, которые имеются при электронно-колебательно-вращательном переходе, называется системой полос, а сам спектр – полосатым, причем часть линий, которая отвечает определенной разнице колебательных квантовых чисел $v' - v''$ называется полосой. Внутри каждой полосы можно (при достаточной разрешающей способности прибора) различить вращательную структуру,

которая являет собой суперпозицию трех веток, которые однозначно отвечают правилам отбора для вращательного квантового числа: $\Delta J = 0, +1, -1$ [6]. Соответствующие ветки называются P, Q и R – ветками. В том месте, где линии вращательной структуры сгущаются, находится граница полосы. Возникновение границы обусловлено разницей величин вращательных постоянных B'_v и B''_v в уравнении (16). Абсолютная разница $|B'_v - B''_v|$ для большинства электронных переходов значительно больше, чем для колебательных (что происходит без изменения электронного состояния). Поэтому наличие квантовых полос – характерная особенность электронно-колебательно-вращательных спектров, а в колебательно вращательных ИК-спектрах границы почти не наблюдаются.

Для примера рассмотрим алгоритм исследования электронно-колебательно-вращательного спектра поглощения двухатомной молекулы йода. Спектр поглощения, что исследуется, соответствует электронному переходу ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Pi_{0u}^+$ и лежит в области длинных волн $490 < \nu < 650 \text{ нм}$ ($15400 < \nu < 20400 \text{ см}^{-1}$) [5]. Так как при температурах, близких к комнатной, и отсутствии других внешних источников возбуждения большая часть молекул ($\ll 65\%$) находится в нижнем колебательном состоянии $\nu'' = 0$ основного электронного состояния ${}^1\Sigma_g^+$ [5], то межъядерное расстояние r_e' на 0,4 Å больше r_e'' [5]. Поэтому переходы, которые наблюдаются, припадают на левую («крутую») ветку потенциальной кривой. В спектре поглощения наблюдается интенсивная $\nu'' = 0$ – прогрессия с $\nu'' = 0$. Несмотря на то, что положения с $\nu'' = 1, 2, \dots$ соответственно к закону распределения Больцмана менее заселены, вероятность переходов из этих положений, также достаточно велика [4], и наблюдаются прогрессии с $\nu'' = 1, 2$. Соответственно все прогрессии сходятся к границе диссоциации ν_{sp} .

При диссоциации из основного электронного состояния ${}^1\Sigma_g^+$ образуются не возбужденные атомы в состояниях ${}^2P_{3/2}$. Энергия возбуждения атома йода (${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$) $E_A = 7603 \text{ см}^{-1}$.

Если провести анализ колебательной структуры данного электронного перехода, то есть измерять значение волновых чисел полос и провести их распределение по неопределенным значениям колебательных квантовых чисел ν'' и ν' нижнего и верхнего электронных положений, то можно определить коэффициент уравнения (4), пренебрегши предварительно колебательным термом, и таким образом установить экспериментально величину молекулярных постоянных $T_e, \omega_e', \omega_e'x_e', \omega_e'', \omega_e''x_e''$. Статистический анализ экспериментальных данных, который подсчитывает зависимости вида (4), с учетом вышеприведенного упрощения, является сложным и требует проработывания на ЭВМ, потому приведение его в данной работе является нецелесообразным.

Для определения основной колебательной частоты ω_e и постоянной негармонической $\omega_e x_e$ используется более простой способ. Определяются первые разницы $\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}}$ соседних колебательных термов данного электронного состояния, которые численно равны разностям волновых чисел соседних полос данной прогрессии и анализируют их в зависимости от ν . Из того же таки описанного выше упрощения при фиксированном значении ν'' имеем [5]:

$$V(\nu' + 1) - V(\nu') = \Delta G_{\nu+\frac{1}{2}} = \omega_e' - 2\omega_e'x_e'(\nu' + 1). \quad (17)$$

Линейная зависимость $\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}}$ от ν позволяет графически определить молекулярные константы ω_e и $\omega_e x_e$. Для повышения точности полученных значений целесообразно провести регрессивный анализ (17) и определить коэффициент $2\omega_e' x_e'$. Поскольку в спектре можно выделить прогрессии по ν'' , то таким способом можно определить и молекулярные константы для нижнего электронного состояния, в котором и находится при условии отсутствия активного внешнего возбуждающего фактора, основная масса молекул вещества [4, 6, 7].

Выводы

Из изложенного выше очевидно, что в общем случае определение длины опорной и информационной волны может быть сведено к решению системы уравнений Шредингера для каждой из имеющихся в контролируемом продукте веществ. Это дает возможность однозначно определить наиболее эффективные участки спектра поглощения объекта контроля, а также обеспечивает возможность определения количества линий поглощения, которые попадают в диапазон информационной волны. Тогда, в соответствии с известным законом поглощения света для линий спектра, а также известным законом распределения по длине информационной волны открывается возможность сведения уравнения превращения такого измерительного устройства к статистическому выражению, которые при условии достаточной интенсивности светового потока (достаточного количества световых квантов за единицу времени) обеспечивает высокую точность измерения.

Также можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным участком спектра для информационной волны при определении количества вещества, состоящего из ярко выраженных полярных молекул является именно ближняя инфракрасная область. Это связано с наличием в таких молекулах большого электрического дипольного момента, который делает возможным чисто вращательные и вращательно-колебательные энергетические переходы.

Для измерения количества вещества, которое состоит из неполярных молекул, наиболее перспективной длиной информационной волны являются длины, которые соответствуют границам вращательных линий спектра. Это дает возможность, за счет наличия большого количества линий поглощения, которые сосредоточены в промежутке информационной волны, достичь высокой интенсивности поглощения света, который приводит к повышению чувствительности измерительного прибора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богачук В. В. Методи та засоби вимірювального контролю порошкоподібних матеріалів: моногр. / В. В. Богачук, Б. І. Мокін – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2008. – 141 с. – ISBN-966-641-245-6
2. Берлинер М. А. Измерение влажности. – Изд. 2-е, переработанное и дополненное. / М. А. Берлинер – М.: Энергия, 1973. – 420 с.
3. Кухарчук В. В. Аналіз методів неруйнівного контролю вологості гетерогенних дисперсних діелектриків / В. В. Кухарчук, В. В. Богачук, І. К. Говор, В. Ф. Граняк // Вісник ВПІ. – 2009, №5. – С. 7 – 14.
4. Матвеев А. Н. Атомная физика: учебное пособие для студентов вузов / А. Н. Матвеев – М.: Высшая школа, 1989. – 439 с.
5. Молекулярные спектры [Электронный ресурс]: Словари и энциклопедии на Академике / Режим доступа: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_physics/1747/%D0%9C%D0%9E%D0%9B%D0%95%D0%9A%D0%A3%D0%9B%D0%AF%D0%A0%D0%9D%D0%AB%D0%95.
6. Сивухин Д. В. Общий курс физики: учебное пособие для вузов. В 5 т. Т. VI. Оптика / Д. В. Сивухин – М.: Физматлит, 2005. – 795 с.
7. Лансберг Г. С. Оптика: учебное пособие для вузов. / Г. С. Лансберг – М.: Физматлит, 2003 г. – 848 с.

Кухарчук Василий Васильевич – д. т. н., заведующий кафедрой теоретической электротехники и электрических измерений.

Богачук Владимир Васильевич – к. т. н., доцент кафедры электромеханических систем автоматизации в промышленности и на транспорте.

Граняк Валерий Федорович – студент института электроэнергетики и электромеханики. Винницкий национальный технический университет.