

1. Основные фотометрические величины и единицы их измерения

Фотометрия — раздел оптики, занимающийся вопросами измерения интенсивности света и его источников. В фотометрии используются следующие величины:

- 1) **энергетические** — характеризуют энергетические параметры оптического излучения безотносительно к его действию на приемники излучения;
- 2) **световые** — характеризуют физиологические действия света и оцениваются по воздействию на глаз (исходят из так называемой средней чувствительности глаза) или другие приемники излучения.

1. Энергетические величины. Поток излучения Φ_e — величина, равная отношению энергии W излучения ко времени t , за которое излучение произошло:

$$\Phi_e = W/t.$$

Единица потока излучения — **ватт (Вт)**.

Энергетическая светимость (излучательность) R_e — величина, равная отношению потока излучения Φ_e , испускаемого поверхностью, к площади S сечения, сквозь которое этот поток проходит:

$$R_e = \Phi_e/S,$$

т. е. представляет собой поверхностную плотность потока излучения.

Единица энергетической светимости — **ватт на метр в квадрате (Вт/м²)**.

Энергетическая сила света (сила излучения) I_e определяется с помощью понятия о точечном источнике света — источнике, размерами которого по сравнению с расстоянием до места наблюдения можно пренебречь. Энергетическая сила света I_e — величина, равная отношению потока излучения Φ_e источника к телесному углу ω , в пределах которого это излучение распространяется:

$$I_e = \Phi_e/\omega.$$

Единица энергетической силы света — **ватт на стерадиан (Вт/ср)**.

Энергетическая яркость (лучистость) B_e — величина, равная отношению энергетической силы света ΔI_e , элемента излучающей поверхности к площади ΔS проекции этого элемента на плоскость, перпендикулярную направлению наблюдения:

$$B_e = \Delta I_e/\Delta S.$$

Единица энергетической яркости — **ватт на стерадиан-метр в квадрате (Вт/(ср · м²))**.

Энергетическая освещенность (облученность) E_e характеризует величину потока излучения, падающего на единицу освещаемой поверхности. Единица энергетической освещенности совпадает с единицей энергетической светимости (Вт/м²).

2. Световые величины. При оптических измерениях используются различные приемники излучения (например, глаз, фотоземельные, фотоумножители), которые не обладают одинаковой чувствительностью к энергии различных длин волн, являясь, таким образом, **селективными (избирательными)**. Каждый приемник излучения характеризуется своей кривой чувствительности к свету различных длин волн. Поэтому световые измерения, являясь субъективными, отличаются от объективных, энергетических и для них вводятся световые

единицы, используемые только для видимого света. *Основной световой единицей* в СИ является единица силы света — **кандела** (кд), определение которой дано выше (см. Введение). Определение световых единиц аналогично энергетическим.

Световой поток Φ определяется как мощность оптического излучения по вызываемому им световому ощущению (по его действию на селективный приемник света с заданной спектральной чувствительностью).

Единица светового потока — **люмен** (лм): 1 лм — световой поток, испускаемый точечным источником силой света в 1 кд внутри телесного угла в 1 ср (при равномерности поля излучения внутри телесного угла) (1 лм = 1 кд · ср).

Светимость R определяется соотношением

$$R = \Phi/S.$$

Единица светимости — **люмен на метр в квадрате** (лм/м²).

Яркость B_φ светящейся поверхности в некотором направлении φ есть величина, равная отношению силы света I в этом направлении к площади S проекции светящейся поверхности на плоскость, перпендикулярную данному направлению:

$$B_\varphi = I/(S \cos \varphi).$$

Единица яркости — **кандела на метр в квадрате** (кд/м²).

Освещенность E — величина, равная отношению светового потока Φ , падающего на поверхность, к площади S этой поверхности:

$$E = \Phi/S.$$

Единица освещенности — **люкс** (лк): 1 лк — освещенность поверхности, на 1 м² которой падает световой поток в 1 лм (1 лк = 1 лм/м²).

2. Излучение абсолютно-черного тела. Формула Планка и выводы из нее

В физике часто рассматривается модель, в которой тело находится в термодинамическом равновесии с собственным излучением. В этом случае принято говорить о «чёрном теле» и о «чернотельном излучении». Поле излучения внутри чёрного тела однозначно определяется его температурой. Исследование спектра чёрного тела явилось началом теории атома. Хотя излучение чёрного тела в области малых частот может быть объяснено в рамках классической физики, его полный анализ можно провести только в рамках квантовой теории. Это следует хотя бы из того, что в аналитические формулы, описывающие спектр чёрного тела, входит введённая Планком постоянная \hbar . Строго говоря, в природе абсолютно чёрное тело в чистом виде не существует, но его моделью может служить замкнутая полость с малым отверстием (рис.2.1).



Рис. 2.1. Возможная реализация абсолютно чёрного тела.

Спектральную плотность излучения чёрного тела будем обозначать U_ω . Её размерность — эрг/(см³ · рад/с). Из соотношения (1) $\omega = 2\pi \nu$ между круговой ω и линейной ν частотой следует, что U_ω в

2π раз меньше плотности энергии U_v, рассчитанной на один герц: U_v = 2π U_ω. В теоретических построениях часто пользуются величиной U_ω, а в практических расчётах предпочитают U_v. Важную роль в приложениях играет интенсивность излучения, которую для случая чёрного тела принято обозначать W_ω и W_v. Результаты наблюдений часто рассчитываются на единицу длины волны λ, а не частоты. Соответствующая интенсивность обозначается W_λ, а плотность энергии — U_λ. Количество энергии в определённом спектральном интервале, конечно, не зависит от выбора шкалы, поэтому U_ω, U_v и U_λ связаны друг с другом соотношением (2) U_λ Δλ = U_ω Δω = U_v Δν . Диапазоны длин волн Δλ и частот Δω и Δν определяются функциональной зависимостью (3) λ = c/v, v = 2π ω, из которой следует Δω = π · Δν = v · Δλ = 2π c · Δλ / λ² (4) , с с . Следует обратить внимание на то, что спектральные интервалы равны модулям дифференциалов соответствующих переменных. Например, из (2.3) следует отрицательное значение производной dλ/dv, в то время как Δλ и Δω существенно положительные величины. Поле излучения внутри чёрного тела изотропно, поэтому его поток равен нулю. Тем не менее, существует специальная модель, в которой рассматривается не внутренняя область, а граница изотропного источника. Излучение границы анизотропно и, следовательно, поток от неё отличен от нуля. В рамках такой модели справедлив известный закон Стефана–Больцмана для полного, проинтегрированного по всему спектру потока излучения от чёрного тела: поток пропорционален четвёртой степени температуры.

В своих расчетах Планк выбрал наиболее простую модель излучающей системы (стенок полости) в виде гармонических осцилляторов (электрических диполей) со всевозможными собственными частотами. Здесь Планк следовал Рэлею. Но Планку пришла мысль связать с энергией осциллятора не его температуру, а его *энтропию*. Оказалось, что полученное выражение хорошо описывает экспериментальные данные (октябрь 1900 г.). Однако обосновать свою формулу Планк смог только в декабре 1900 года, после того, как *более глубоко понял вероятностный смысл энтропии*, на которую указал *Больцман* ().

Термодинамическая вероятность – число возможных микроскопических комбинаций, совместимое с данным состоянием в целом.

В данном случае это число возможных способов распределения энергии между осцилляторами. Однако, такой процесс подсчета возможен, если энергия будет принимать *не любые непрерывные значения, а лишь дискретные значения*, кратные некоторой *единичной энергии*. Эта энергия колебательного движения должна быть пропорциональна частоте.

Итак, *энергия осциллятора должна быть целым кратным некоторой единицы энергии, пропорциональной его частоте.*

где $n = 1, 2, 3 \dots$

Минимальная порция энергии

где h – постоянная Планка; ν и ω .

То, что h – это гениальная догадка Макса Планка.

Принципиальное отличие вывода Планка от выводов Рэлея и других в том, что «не может быть и речи о равномерном распределении энергии между осцилляторами».

Окончательный вид формулы Планка:

$$(1.6.1)$$

или

$$(1.6.2)$$

Из формулы Планка можно получить и формулу Рэля–Джинса, и формулу Вина, и закон Стефана–Больцмана.

· В области малых частот, т.е. при $h\nu \ll kT$,

, поэтому $h\nu \ll kT$,

отсюда получается *формула Рэля–Джинса*:

· В области больших частот, при $h\nu \gg kT$, единицей в знаменателе можно пренебречь, и получается *формула Вина*:

· Из (1.6.1) можно получить *закон Стефана–Больцмана*:

$$(1.6.3)$$

Введем безразмерную переменную $x = \frac{h\nu}{kT}$, тогда

Подставив в (1.6.3) эти величины и проинтегрировав, получим:

То есть получили *закон Стефана–Больцмана*: $j = \sigma T^4$.

Таким образом, формула Планка полностью объясняла законы излучения абсолютно черного тела. Следовательно, гипотеза о квантах энергии была подтверждена экспериментально, хотя сам Планк не слишком благосклонно относился к гипотезе о квантовании энергии. Тогда было совершенно не ясно, почему *волны* должны излучаться порциями.

Для универсальной функции Кирхгофа Планк вывел формулу:

$$(1.6.4)$$

где c – скорость света.

излучения черного тела во всем интервале частот и температур (рис. 1.3).
Теоретически вывод этой формулы М. Планк представил **14 декабря 1900 г.** на заседании Немецкого физического общества. Этот **день стал датой рождения квантовой физики.**

Из формулы Планка, зная универсальные постоянные h , k и c , можно вычислить постоянную Стефана–Больцмана σ и Вина b . С другой стороны, зная экспериментальные значения σ и b , можно вычислить h и k (именно так было впервые найдено числовое значение постоянной Планка).

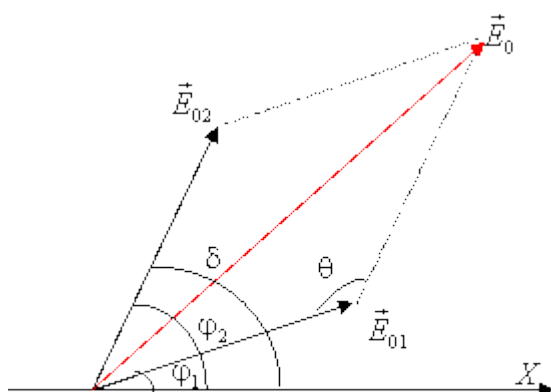
Таким образом, формула Планка не только хорошо согласуется с экспериментальными данными, но и содержит в себе частные законы теплового излучения. Следовательно, формула Планка является полным решением основной задачи теплового излучения, поставленной Кирхгофом. Ее решение стало возможным лишь благодаря революционной квантовой гипотезе Планка

3. Интерференция двух монохроматических волн. Пространственная и временная когерентность

Рассмотрим идеализированный случай сложения двух монохроматических волн одинаковой частоты. Уравнение плоской монохроматической волны, распространяющейся в положительном направлении оси X , имеет вид:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_{00} \cos(\omega t - kx + \alpha)$$

Если амплитуда E_{00} и начальная фаза α одинаковы во все моменты времени во всем пространстве, то волна называется однородной. Строго монохроматические волны никогда не могут быть точно реализованы в действительности и представляют идеализацию реальных волновых процессов. Условия применимости этой идеализации в каждой конкретной задаче требуют специального рассмотрения.



Пусть две плоские монохроматические волны одной частоты, накладываясь друг на друга, возбуждают в некоторой точке пространства колебания одинакового

Рис. 2.4

направления: $E_1 = E_{01} \cos(\omega t - \varphi_1)$ и $E_2 = E_{02} \cos(\omega t - \varphi_2)$, где $\varphi_1 = kx_1 - \alpha_1$, $\varphi_2 = kx_2 - \alpha_2$.

Для сложения колебаний воспользуемся методом векторной диаграммы. Как видно из рис. 2.4, согласно теореме косинусов амплитуда результирующего колебания будет равна

$$E_0^2 = E_{01}^2 + E_{02}^2 - 2 E_{01} E_{02} \cos \theta$$

Так как угол $\theta = \pi - \delta$, то амплитуда результирующего колебания в данной точке определится выражением: $E_0^2 = E_{01}^2 + E_{02}^2 + 2 E_{01} E_{02} \cos \delta$, а интенсивность:

$$I = I_1 + I_2 + 2 \sqrt{I_1 I_2} \cos \delta, \quad (2.4)$$

где $\delta = \varphi_2 - \varphi_1$.

Если $\delta = 2m\pi$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, то интенсивность максимальна: $I_{\max} = (\sqrt{I_1} + \sqrt{I_2})^2$,

если $\delta = (2m + 1)\pi$, то интенсивность минимальна: $I_{\min} = (\sqrt{I_1} - \sqrt{I_2})^2$.

Таким образом, при наложении двух монохроматических волн происходит устойчивое во времени перераспределение светового потока в пространстве, в результате чего в одних местах возникают максимумы, а в других – минимумы интенсивности. В тех точках пространства, для которых $\cos \delta > 0$, результирующая интенсивность $I > I_1 + I_2$; в точках, где $\cos \delta < 0$, результирующая интенсивность $I < I_1 + I_2$.

Особенно отчетливо проявляется интерференция в том случае, когда интенсивности обеих интерферирующих волн одинаковы: $I_1 = I_2$. Тогда в максимумах $I = 4I_1$, в минимумах же $I = 0$. Для некогерентных волн при том же условии получается всюду одинаковая интенсивность $I = 2I_1$.

Временная и пространственная когерентность

Временная когерентность.

Временная когерентность связана с когерентностью вдоль луча.

Когерентность - это способность к [интерференции](#). Рассмотрим две точки на одном луче как два возможных вторичных источника света для наблюдения [интерференционной картины](#). При этом расстояние от каждой из точек до мысленного экрана предполагается одинаковым.

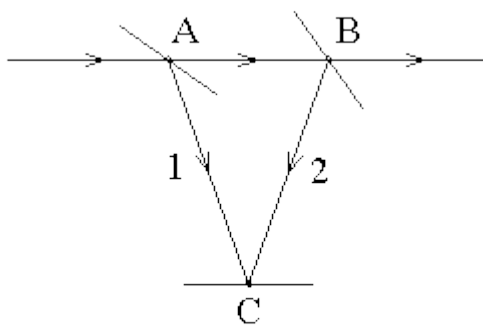


Рис. 24

Возможный вариант оптической схемы приведен на рис. 24. Здесь А и В - две выбранные вдоль луча точки, в которые мысленно поместим полупрозрачные пластинки для получения [интерференционной картины](#) на экране С. По условию задачи $AC = BC$.

Оптическая разность хода для интерферирующих лучей 1 и 2, как видно из рис. 24, равна AB . Если AB превышает

величину $\frac{\lambda^2}{\delta\lambda}$, то как указывалось выше [интерференционная картина](#) "смазывается", и, следовательно, вторичные источники света в точках А и В оказываются [некогерентными](#). Расстояние между точками А и В, при котором это начинает происходить, называется длиной [когерентности](#) вдоль луча, длиной продольной [когерентности](#) или просто длина [когерентности](#). Обозначим его как L_{Π} , тогда

$$L_{II} = \frac{\lambda^2}{\delta\lambda}$$

Эта формула часто используется при решении задач.

Наряду с понятием "длины когерентности" используется близкое ему понятие "времени когерентности". Фаза светового поля в точке А (рис. 24) в момент времени t равна фазе поля в точке В в момент $t + \tau$, где τ - время распространения света от А до В. Следовательно, когерентность поля в точках А и В в один момент времени t точно такая же, как когерентность в одной точке В, но в два разных момента времени t и $t + \tau$.

Время τ , за которое свет проходит длину когерентности L_{II} , называется временем когерентности. С учетом выражения для скорости света $\frac{c}{n} = \lambda \cdot \nu$, получим простое соотношение для времени когерентности:

$$\tau = L_{II} \cdot \frac{n}{c} = \frac{\lambda^2}{\delta\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda \cdot \nu} = \frac{\lambda}{\delta\lambda} \cdot \frac{1}{\nu} = \frac{\nu}{\delta\nu} \cdot \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\delta\nu}$$

Можно посмотреть на когерентность светового поля в точках А и В несколько иначе. Длина волны шумит. Следовательно, шумит число длин волн, которое укладывается на отрезке АВ. Пропорционально шумит разность фаз в точках А и В. Результат интерференции зависит от разности фаз. Если разность фаз в точках А и В шумит больше, чем на 2π , то поле в этих точках некогерентно, если разность фаз шумит меньше, то поле когерентно. В такой форме условие когерентности поля в точках А и В не требует, чтобы эти точки были расположены вдоль луча или чтобы поле в них рассматривалось в один момент времени.

Подчеркнем, что условие "разность фаз шумит больше, чем на 2π " не следует путать с условием "разность фаз больше, чем 2π ".

Пространственная когерентность.

Пространственная когерентность - это когерентность света в направлении, перпендикулярном лучу (поперек луча). Получается, что это когерентность разных точек поверхности равной фазы. Но на поверхности равной фазы разность фаз равна нулю и, казалось бы, не шумит. Это не совсем так. Реальный источник света не точечный, поэтому поверхность равных фаз испытывает шумовые повороты, оставаясь в каждый момент времени перпендикулярной направлению на излучающий в данный момент точечный источник света, расположенный в пределах реального источника света. Повороты

поверхности равной фазы вызваны тем, что свет в точку наблюдения приходит то от одной, то от другой точки источника.

4. Двухлучевые интерферометры. Основные идеи Фурье-спектроскопии

Явление интерференции лежит в основе устройств, которые называются интерферометрами. Принцип действия всех интерферометров одинаков, и различаются они лишь методами получения когерентных волн. Пучок света с помощью того или иного устройства пространственно разделяется на два или большее число когерентных пучков, которые проходят различные оптические пути, а затем сводятся вместе. В точке схождения пучков наблюдаются интерференционные максимумы или минимумы. Форма и взаимное расположение интерференционных максимумов и минимумов зависит от способа деления пучка света на когерентные пучки, от числа интерферирующих пучков, их оптической разности хода, спектрального состава света.

Интерферометры позволяют с высокой точностью измерять линейные и угловые размеры, показатели преломления веществ, исследовать структуру спектральных линий и т.д. В зависимости от назначения они отличаются конфигурацией.

Интерферометр Майкельсона. Рассмотрим подробно схему и принцип действия интерферометра Майкельсона – ученого, сыгравшего большую роль в истории науки.

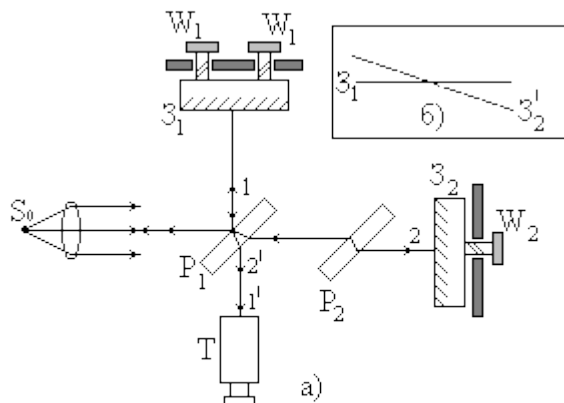


Рис.2.17

В интерферометре Майкельсона (рис. 2.17) свет от источника S_0 падает на полупрозрачную пластинку P_1 , расположенную под углом 45° к направлению распространения луча. На пластинке P_1 он разделяется на две волны, распространяющиеся к зеркалам Z_1 и Z_2 . После отражения от зеркал Z_1 и Z_2 волны распространяются в направлении трубы T и могут

интерферировать. Пластинка P_2 , тождественная с пластинкой P_1 , компенсирует разность хода, возникающую из-за того, что один пучок пересекает пластинку P_1 три раза, а другой – только один раз. В результате разность хода лучей, распространяющихся строго вдоль оси интерферометра, определяется разностью длин плеч l_1 и l_2 (расстояний от P_1 до Z_1 и Z_2):

$$\Delta = 2(l_2 - l_1).$$

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = k\Delta$$

Возникающая при этом разность фаз δ . Здесь не учитывается изменение фаз при отражении от зеркал и пластин. Это можно сделать, но ничего нового в этом случае не наблюдается, так как вносимая при этом дополнительная разность хода кратна λ .

Распределение интенсивности зависит от разности фаз δ . Суммарная интенсивность максимальна, когда $\delta = 2m\pi$, то есть $2(l_2 - l_1) = m\lambda$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, и равна нулю при $\delta = (2m + 1)\pi$ и $2(l_2 - l_1) = (2m + 1)\frac{\lambda}{2}$.

Главная особенность интерферометра Майкельсона заключается в том, что, передвигая одно из зеркал с помощью винтов W_1, W_2 , можно непрерывно изменять разность хода, наблюдая при этом интерференционную картину. Если зеркала расположить под углом друг к другу (рис. 2.176), то можно наблюдать полосы равной толщины.

ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ (фурье-спектрометрия, ФС), метод оптич. [спектроскопии](#), в к-ром спектр получают в результате фурье-преобразования т. наз. интерферограммы исследуемого излучения. Интерферограмма зависит от оптич. разности хода двух лучей и представляет собой Фурье-образ спектра, т. е. ф-ции распределения энергии излучения по частотам.

Прибором для ФС служит фурье-спектрометр (рис.), основная часть к-рого - интерферометр Майкельсона (изобретен А. Майкельсоном в 1880). Интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала - неподвижное 1 и подвижное 2 и полупрозрачную светоделительную [пластину](#) 3, расположенную в месте пересечения падающих пучков излучения и пучков, отраженных от обоих зеркал. Пучок излучения от источника 4, попадая на [пластину](#) 3, разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало 1, второй - на подвижное зеркало 2; затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении. Далее излучение фокусируется на образце 5 и поступает на детектор излучения 6. Два пучка отличаются друг от друга оптич. разностью хода, величина к-рой меняется в зависимости от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсивность результирующего потока $I(x)$ периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты падающего излучения ν и смещения подвижного зеркала x . В результирующей интерферограмме выделяется т. наз. точка нулевой разности хода, или точка белого света. В этой точке для всех частот наблюдается максимум; от нее ведут отсчет смещения подвижного зеркала. Для градуировки перемещений последнего часто используют интерферограмму монохроматич. излучения от [лазера](#) (обычно на основе He - Ne), введенного в фурье-спектрометр.

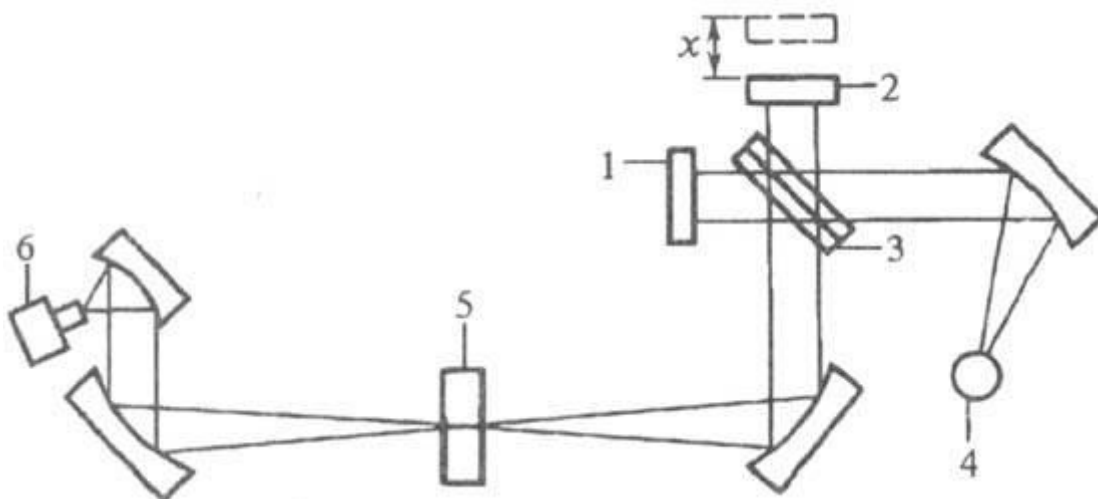


Рис. Оптическая схема фурье-спектрометра: 1 - неподвижное зеркало интерферометра; 2 - подвижное зеркало; 3 - светоделительная [пластина](#); 4 - источник излучения; 5 - исследуемый образец; 6 - детектор излучения.

При поглощении образцом излучения с к.-л. частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца. Преобразование Фурье осуществляют на ЭВМ.

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x\nu) dx$$

Быстрое развитие и широкое применение ФС обусловлены рядом преимуществ фурье-спектрометра по сравнению с дисперсионными приборами. Т. наз. выигрыш Фелжета, или мультиплекс-фактор, связан с тем, что любая точка интерферограммы содержит информацию о всей исследуемой спектральной области. На детектор в каждый момент поступают сигналы, соответствующие всем частотам. За одно сканирование (за время t_1) регистрируется спектр с таким же отношением сигнал/шум $(S/N)t_1$, как и для дисперсионного спектрометра (но за время t_2 на неск. порядков большее, чем t_1). Если для получения спектра на фурье-спектрометре затратить время t_2 , то отношение сигнал/шум возрастает во много раз в соответствии с уравнением $(S/N)t_2 / (S/N)t_1 = \sqrt{t_2 / t_1}$. Другое важное преимущество фурье-спектрометра - выигрыш Жакино, или геом. фактор, определяется отсутствием в нем щелей (задерживающих в дисперсионных спектрометрах до 99,9% излучения), что дает значит. выигрыш в светосиле (~ в 100-200 раз). Это позволяет уменьшить время регистрации спектров и отношение сигнал/шум, повысить разрешение и уменьшить габариты прибора. Вследствие того что интерферометр модулирует каждую частоту излучения разл. образом, отсутствует влияние рассеянного излучения, это обеспечивает высокую точность измерений даже высокой оптической плотности. Любое излучение, исходящее из образца, не модулируется и не детектируется, так что в спектре отсутствуют ложные сигналы.

Наличие ЭВМ позволяет кроме вычисления спектра производить и др. операции по обработке полученных эксперим. данных, осуществлять управление и контроль за работой самого прибора.

Имеются фурье-спектрометры для получения спектров в разл. областях - от неск. см⁻¹ до десятков тыс. см⁻¹, в т.ч. спектров комбинац. рассеяния. На ИК фурье-спектрометрах достигнуто разрешение до $1,3 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, точность определения волнового числа до 10^{-4} см⁻¹. Созданы приборы для видимой и УФ областей, на к-рых получают, в частности, эмиссионные спектры ряда элементов (U, Np, Pd, Ho и др.) с воспроизводимостью волновых чисел $2 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ при $(S/N) > 10^3$. Чувствительность аналит. определений на фурье-спектрометре обычно в 100-1000 раз выше, производительность в сотни раз больше, погрешности измерений на порядок меньше, чем в случае использования дисперсионных приборов. Пределы обнаружения ряда в-в достигают долей нг, а использование микроскопа позволяет анализировать включения в образцах размерами 10×10 мкм². С помощью ФС можно изучать кинетику р-ций, протекающих за время ок. 1 мс.

5. Многолучевая интерферометрия. Интерферометр Фабри – Перро

Многолучевая интерференция Рассмотренная до сих пор схема формирования результирующего поля как следствия интерференции двух лучей (1 и 2 рис.2), строго говоря, является неполной и отвечает приближению так называемой двухлучевой интерференции. При высокой когерентности освещающего поля, характерной для лазерных источников излучения, следует также рассматривать луч 3, дважды отраженный от подложки, луч 4, трижды отраженный от подложки и т.д. (пунктирные линии на рис.2). На рис.6 приведены интерферограммы, соответствующие двухлучевому приближению (формула (1)) и многолучевой интерференции (формула (5.18) на с.47 работы [3]). Из рисунка видно, что учет многолучевой интерференции приводит, во-первых, к уменьшению контраста полос интерференционной картины и, во-вторых, к относительному сужению темных полос сравнительно со светлыми полосами.

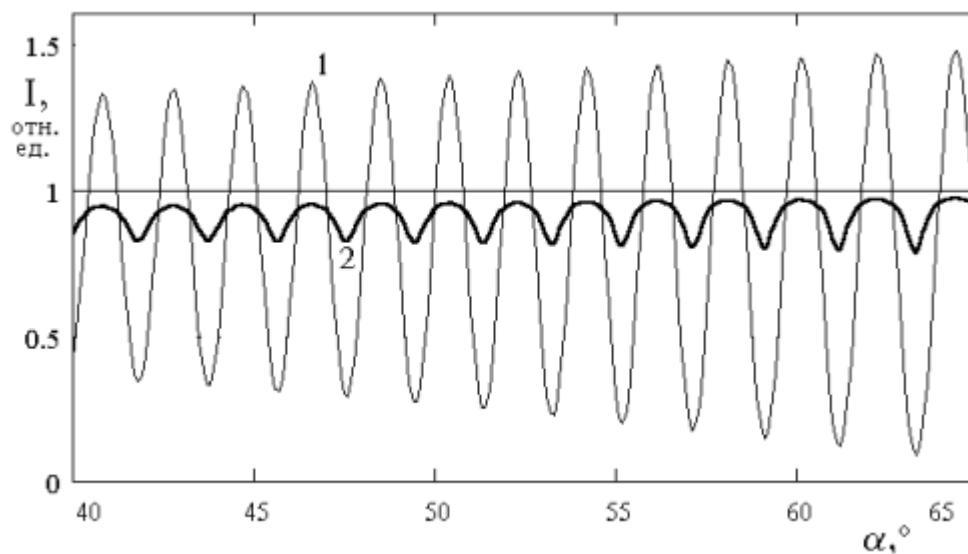


Рис.6. Влияние

на интерферограмму эффекта многократного отражения лучей: 1 – двухлучевое приближение (формула (1)); 2 – учет многолучевой интерференции (формула (5,18) на с.47 работы [3]). Случай s – поляризации зондирующего излучения; остальные параметры те же, что и на рис. 5. Отметим принципиальную ограниченность двухлучевого приближения, в общем случае не согласующегося с законом сохранения энергии. Действительно, на двухлучевых интерферограммах рис.5 и 6 (нормированных на интенсивность облучающей волны) есть Интерференционный метод измерения толщины прозрачных слоев 9 области, для которых $I(\alpha) > 1$. На многолучевой интерферограмме рис.6 $I(\alpha)$

ИНТЕРФЕРОМЕТР ФАБРИ - ПЕРО - многолучевой [интерференц.](#) спектральный прибор с двумерной дисперсией, обладающий высокой разрешающей способностью. Используется как прибор с пространств, разложением [излучения](#) в спектр и фотогр. регистрацией и как сканирующий прибор с фотоэлектрич. регистрацией. И. Ф.- П. представляет собой плоскопараллельный слой из оптически однородного прозрачного материала, ограниченный отражающими плоскостями. Наиб. широко применяемый воздушный И. Ф.- П. состоит из двух стеклянных или кварцевых пластинок, расположенных на нек-ром расстоянии d друг от друга

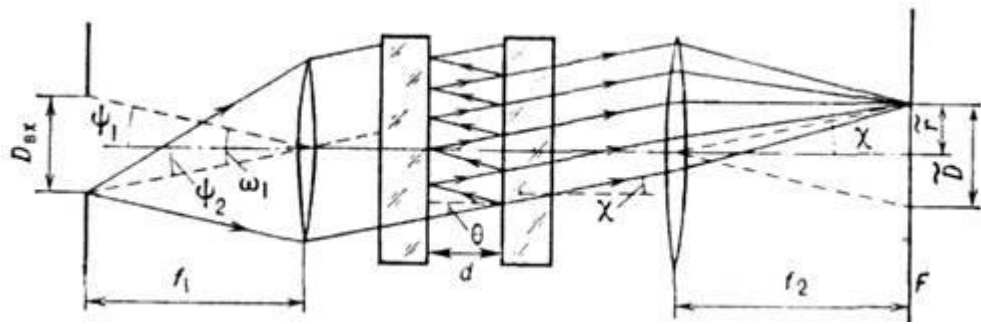


Рис. 1. Схема [интерферометра](#) Фабри-Перо.

(рис. 1). На обращённые друг к другу плоскости (изготовленные с точностью до 0,01 длины волны) нанесены высокоотражающие покрытия. И. Ф.- П. располагается между коллиматорами; в фокальной плоскости входного коллиматора устанавливается освещённая диафрагма, служащая источником света для И. Ф.- П. [Плоская волна](#), падающая на И. Ф.- П., в результате многократных отражений от зеркал и частичного выхода после каждого отражения разбивается на большое число плоских когерентных волн, отличающихся по амплитуде и по фазе. Амплитуда когерентных волн убывает по закону геом. прогрессии, а [разность хода](#) между каждой соседней парой когерентных волн, идущих в данном направлении, постоянно и равна $D=2dncosq$, где n - показатель преломления среды между зеркалами (для воздуха $n=1$), q - угол между лучом и нормалью к зеркалам. Пройди через объектив выходного коллиматора, когерентные волны интерферируют в его фокальной плоскости F и образуют пространств, интерференц. картину в виде колец равного наклона (рис. 2). Распределение интенсивности (освещённости) в интерференц. картине описывается выражением $I=t_k B T s / f_2^2$, где B - яркость источника, t_k - коэф. пропускания объективов коллиматоров, s - площадь сечения осевого параллельного пучка, f_2 - фокусное расстояние объектива выходного коллиматора, T - ф-ция пропускания И. Ф.- П.

$$T = T_{\text{макс}} (1 + \eta^2 \sin^2 k\Delta)^{-1},$$

где

$$T_{\text{макс}} = \left(\frac{\tau}{\tau + \alpha} \right)^2, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

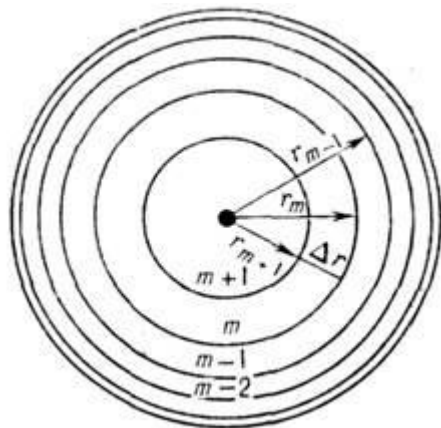


Рис. 2. Структура интерференционных полос в фокальной плоскости выходного коллиматора.

$h=2(Cr)/(1-r)$, t , r и α - соответственно коэф. пропускания зеркал, причём $t+r+\alpha=1$. Ф-ция пропускания T , а следовательно, и распределения интенсивности имеет осциллирующий характер с резкими максимумами интенсивности (рис. 3), положение k -рых определяется из условия $D_{\text{макс}}=2dncosq_{\text{макс}}=bm_l$, где m (целое число) - порядок спектра, l - длина волны. Посредине между соседними максимумами ф-ция T имеет минимумы $T_{\text{мин}}=[t/(1+r)]^2$. Поскольку положение интерференц. максимумов зависит от угла q и равно ему углу χ с выхода лучей из второй стеклянной пластинки,

то интерференц. картина имеет форму концентрич. колец (рис. 2), определяемых из условия $q_{\max} = c_{\max} = \text{const}$, локализованных в области геом. изображения входной диаграммы $\bar{D} = D_{\text{вх}} f_2 / f_1$ (рис. 1). Радиус этих колец равен $r_m = f_2 \sqrt{2(1 - m\lambda/2d)}$, откуда следует, что при $m = \text{const}$ имеется однозначная зависимость между r_m и l и, следовательно, И. Ф.- П. производит пространств, разложение излучения в спектр. Линейное расстояние между максимумами соседних колец и ширина этих колец (рис. 3) уменьшаются с увеличением радиуса, т. е. с увеличением r_m интерференц. кольца становятся уже и сгущаются. Ширина колец Δr зависит также от коэф.

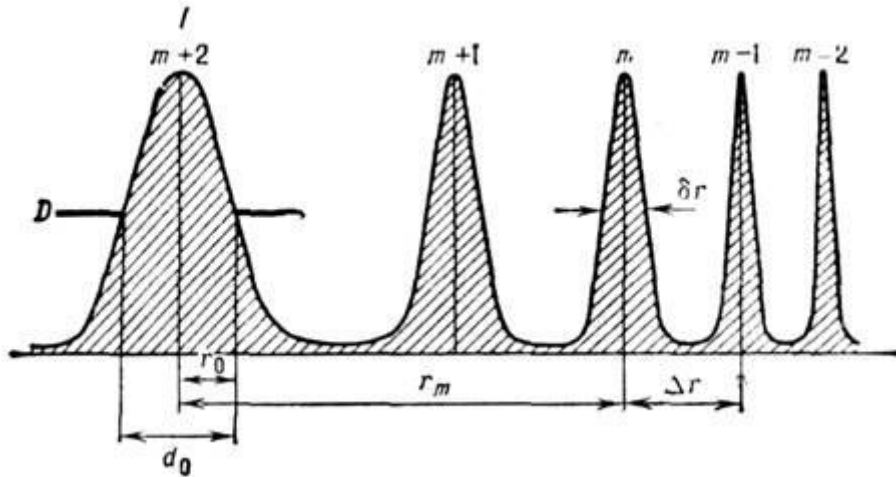


Рис. 3. Схема сечения интерференционной картины и её параметры; d_0 - диаметр выходной диафрагмы D .

отражения ρ и уменьшается с увеличением ρ . Разность квадратов радиусов соседних колец $r_m^2 - r_{m+1}^2 + a = f^2 \lambda / d$ линейно связана с длиной волны, и потому это соотношение используется при определении разностей длин волн. Смещение максимумов пропускания И. Ф.- П. с изменением длины волны определяется угловой дисперсией $d\chi/d\lambda = -(\text{tg}\chi)^{-1}$, к-рая при малых углах ($\text{сN}^\circ 10^{-2}$ рад) значительно превышает угл. дисперсию призменных и дифракц. спектрометров, что является его преимуществом. Линейная дисперсия равна $dr/d\lambda = f^2 \lambda / (2r \cos^2 \chi)$. Однако область дисперсии $Dl = l^2 / 2d \cos \chi$ обычно очень мала, в этом недостаток И. Ф.- П. Спектральная ширина [аппаратной функции](#) И. Ф.- П. (интерференц. максимума) определяется выражением

$$\delta\lambda = \frac{\lambda^2 (1 - \rho)}{2\pi V \bar{\rho} d \cos \chi}$$

, а теоретич. [разрешающая способность](#)

$$R_0 = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{6 V \bar{\rho} d \cos \chi}{\lambda (1 - \rho)}$$

растёт с увеличением коэф. отражения ρ и расстояния между зеркалами d . Предел увеличения r определяется уменьшением $T_{\max} = [t/(t+a)]^2$ и дефектами изготовления плоскостей И. Ф.- П. Увеличение R_0 за счёт увеличения d ведёт к уменьшению Dl . При фотогр. регистрации спектра фотопластинка устанавливается в фокальной плоскости F (рис. 1). При фотоэлектрич. регистрации в фокальной плоскости F на оптич. оси И. Ф.- П. обычно устанавливается круговая диафрагма, диаметр к-рой равен

линейной ширине центр, максимума $d_0 = 2r_0 = 2f_2 \sqrt{2/R_0}$. При этом поток излучения, проходящий через диафрагму и падающий на приёмник излучения, равен $\Phi = 3,4 t_{\text{ф}} T_{\max} B_s / R_0$, где R_0 - реальная разрешающая сила. Регистрация спектра производится плавным изменением d или ρ . Светосила реального И. Ф.- П. в несколько сотен раз больше светосилы дифракц. спектрометра при равной разрешающей способности, что является его преимуществом. Т. к. И. Ф.- П., обладая высокой разрешающей силой, имеет очень маленькую область дисперсии, то при работе с ним необходима предварительная монохроматизация, чтобы ширина исследуемого спектра была меньше Dl . Для этой цели применяют часто приборы скрещенной дисперсии,

сочетая И. Ф.- П. с призмным или дифракц. спектрографом так, чтобы направления дисперсий И. Ф.- П. и спектрографа были взаимно перпендикулярны. Иногда для увеличения области дисперсии используют систему из двух поставленных друг за другом И. Ф.- П. с разл. величиной расстояния d , так чтобы их отношение d_1/d_2 равнялось целому числу. Тогда область дисперсии Dl определяется более "топким" И. Ф.- П., а разрешающая сила - более "толстым". При установке двух одинаковых И. Ф.- П. увеличивается разрешающая сила и повышается контраст интерференционной картины. И. Ф.- П. широко применяются в УФ-, видимой и ИК-областях спектра при исследовании тонкой и сверхтонкой структуры спектральных линий (см. [Атомные спектры](#)), для исследования медовой структуры излучения лазеров и т. п. И. Ф.- П. также используется как резонатор в лазерах

6. Основные принципы голографии

На основе явлений интерференции и дифракции можно получить объемное изображение предмета с помощью специального метода – голографии. Этот метод предложен Габором еще в 1947 г., но реализовать идеи Габора удалось только после создания лазеров. Первое голографическое изображение со всеми эффектами объемности было получено в 1963 г. Лейтом и Упатниксом.

Обычная фотография представляет собой плоское изображение предмета. Никакого ощущения объемности при разглядывании фотоснимка не возникает. Причина этого заключается в том, что фотографическое изображение сохраняет информацию только об амплитуде световых волн, идущих от разных участков фотографируемого объекта.

Почему же пропадает информация об объемности предмета? Причина кроется в самой фотопластинке, которая как приемник светового излучения не может разрешить во времени колебания со световыми частотами. Как и другие приемники света, она реагирует только на усредненную во времени интенсивность световых колебаний, рассеянных предметом. Эта интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды световых колебаний. Значит, фотопластинка регистрирует только информацию об амплитуде падающей волны и нечувствительна к тому, в какой фазе подошла к ней световая волна. Поэтому информация о фазе световой волны, рассеянной объектом фотографирования, безвозвратно теряется.

Для того чтобы получить качественное изображение пространственного предмета, надо возможно более точно воспроизвести рассеянные им электромагнитные волны. Волна, отраженная предметом, несет информацию о нем в виде определенного распределения амплитуд и фаз световых колебаний.

Фотопластинка с запечатленной на ней структурой световых волн называется голограммой, а процесс ее получения – голографированием. Голограмма принципиально отличается от обычной фотографии тем, что на ней фиксированы не только амплитуды, но и фазы световых волн, идущих от объекта.

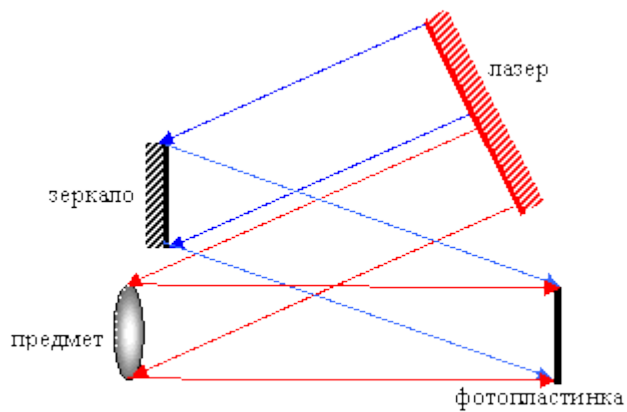


Рис. 3.34

В настоящее время разработано несколько методов голографирования. Все они основаны на одном и том же принципе (рис. 3.34). Свет лазера разделяется на два пучка. Один пучок образуется при отражении света от объекта, который голографируется. Этот пучок называется предметным. Другой пучок, который называют опорным, создается с помощью обычного

плоского зеркала и на объект не попадает. В том месте, где происходит наложение предметного и опорного пучков, помещается обычная фотопластинка. Так как источником света является лазер, то предметный и опорный пучки являются когерентными. Поэтому они интерферируют. Фотопластинка и фиксирует эту интерференционную картину.

Таким образом, голограмма – это фотография интерференции предметного и опорного пучков. Вся информация об амплитудах и фазах волны закодирована на голограмме путем изменения контраста интерференционных полос и расстояний между ними. При обычном освещении невооруженный глаз не может отличить голограмму от обычного испорченного негатива, и, тем не менее, голограмма содержит гораздо более полную информацию о предмете, чем самая хорошая фотография.

Чтобы восстановить интересующую нас предметную волну (изображение предмета), голограмма помещается туда же, где находилась при экспонировании фотопластинка, и освещается одним только опорным пучком. Для этого ту часть лазерного излучения, которая при голографировании рассеивалась предметом, перекрывают с помощью непрозрачной заслонки. На стадии восстановления изображения голограмма играет роль дифракционной решетки с плавным переходом от прозрачных участков к непрозрачным. Дифракция опорного пучка на голограмме приводит к возникновению световых волн, совпадающих с теми, которые предмет рассеивал при голографировании. Поэтому на голограмме под углом к освещающему пучку наблюдатель видит исходный объемный предмет. При этом все выглядит так, как будто мы смотрим в окно на реальный объект. Смещая глаз, можно видеть предмет в разных ракурсах. То есть, изображение, которое получается с помощью голографии, ничем не отличается от той реальной картины, которая голографировалась.

7. Общая схема и основные характеристики классического спектрального прибора: дисперсия, разрешающая сила, нормальная ширина щели

Принцип действия большинства С. п. можно пояснить с помощью имитатора, изображённого на рис. 1. Форма отверстия в равномерно освещённом экране 1 соответствует ф-ции $f(\lambda)$, описывающей исследуемый спектр - распределение энергии (потока) излучения по длинам волн λ . Отверстие в экране 2 соответствует ф-

ции $a(\lambda - \lambda')$, описывающей способность С. п. выделять из светового потока узкие интервалы $\delta\lambda$ в окрестности каждой λ' . Эту важнейшую характеристику С. п. называют функцией пропускания или аппаратной функцией (АФ). Процесс измерения спектра $f(\lambda)$ прибором $a(\lambda - \lambda')$ можно имитировать, если поместить за экраном 1 приёмник излучения и регистрировать изменения потока излучения, проходящего через остающиеся отверстия при наложении и перемещении (сканировании) экрана 2 по экрану 1. Результат регистрации будет представлять собой нек-рую ф-цию времени $F(t)$, от к-рой, зная закон сканирования $\lambda'(t)$, легко перейти к ф-ции длины волны $F(\lambda)$, описывающей форму $f(\lambda)$ с тем лучшей точностью, чем меньше была ширина АФ - интервал $\delta\lambda$. Рассмотренный процесс математически описывается

интегралом $F(\lambda') = \int a(\lambda - \lambda') f(\lambda) d\lambda$, называемым свёрткой ф-ции f с ф-цией a . Ширина АФ наряду с рабочим диапазоном длин волн является осн. характеристикой оптич. части С. п., она определяет спектральное разрешение $\delta\lambda$ и разрешающую способность $R = \lambda/\delta\lambda$. Чем шире АФ, тем меньше R , но тем больше поток излучения, пропускаемый прибором, т. е. больше оптич. сигнал, несущий измеряемую информацию, и больше отношение сигнал/шум M . Шумы, в свою очередь, зависят от полосы частот $\Delta\omega$ приёмно-усилит. системы прибора (обычно они пропорциональны $\sqrt{\Delta\omega}$). Чем меньше $\Delta\omega$, тем меньше шумы, но и тем больше инерционность системы и больше затраты времени t на измерения ($t \sim (\Delta\omega)^{-1}$). Взаимосвязь величин R , M , $\Delta\omega$ характеризуется инвариантом вида:

$$R^\alpha M(\Delta\omega)^\beta = K(\lambda). \quad (1)$$

Показатели степени α и β принимают разл. положит. значения в зависимости от конкретного типа С. п. (обычно $\alpha > 1$, $\beta < 1$). Константа «качества» K , зависящая только от λ , определяется конструктивными параметрами данного С. п. и накладывает ограничения на рабочие диапазоны значений R , M , $\Delta\omega$. верх. предел R (мин. ширина АФ) нередко определяется абберациями оптич. систем, дифракцией света, а макс. полоса $\Delta\omega$ лимитируется постоянной времени τ приёмника $\Delta\omega \sim \tau^{-1}$ излучения (или др. электрич. звеньев).

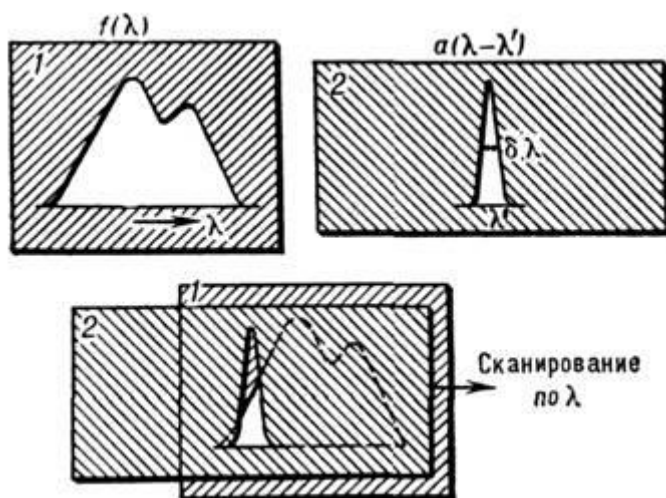


Рис. 1.

Проиллюстрированный с помощью имитатора принцип действия С. п. относится к одноканальным методам [спектрометрии](#). В распространённых наряду с ними многоканальных методах сканирование не применяется и потоки разных λ регистрируются одновременно. В имитаторе этому соответствует наложение на экран 1 другого неподвижного экрана, имеющего N отверстий для разных λ со своими АФ; при этом яток от каждого отверстия (канала) регистрируется независимо.

Общая классификация методов спектрометрии, являющихся основой разл. схем и конструкций С. п., осуществляется по двум осн. признакам - числу каналов и способам разделения λ (рис. 2).

Исторически первыми и наиб. распространёнными являются методы пространственного разделения λ (спектрально-селективной фильтрации), к-рые низ. классическими (группы 1 и 2).

СПОСОБЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ДЛИН ВОЛН		
	Спектрально-селективная фильтрация (классические методы)	Спектрально-селективная модуляция
Одноканальные приборы	<p>1</p>  <p>Спектрометры с клиновыми фильтрами Спектрометры с монохроматорами Спектрометры Фабри-Перо</p>	<p>3</p>  <p>Растровые спектрометры СИСАМ</p>
Многоканальные приборы	<p>2</p>  <p>Спектрометры с полихроматорами Спектрографы</p>	<p>4</p>  <p>Адамар-спектрометры Фурье-спектрометры</p>

Рис. 2. Классификация методов спектрометрии по числу каналов и способам разделения длин волн. Контурсы шириной $\delta\lambda$ символически изображают аппаратные функции (АФ). В одноканальных методах (1 и 3) применяется сканирование (символ \rightarrow), в многоканальных (2 и 4) - сканирование отсутствует и измерение интенсивности излучения ряда длин волн $\lambda', \lambda'', \lambda'''$... проводится одновременно.

В одноканальных С. п. группы 1 исследуемый поток со спектром $f(\lambda)$ посылается на спектрально-селективный фильтр, к-рый выделяет из потока нек-рые интервалы $\delta\lambda$ в окрестности каждой λ' и может перестраиваться (непрерывно или дискретно), осуществляя сканирование спектра во времени t по нек-рому закону $\lambda'(t)$. Выделенные компоненты $\delta\lambda$ посылаются на [приёмник оптического излучения](#), запись сигналов к-рого даёт ф-цию времени $F(t)$. Переход от аргумента t к аргументу λ позволяет получить ф-цию $F(\lambda)$ - наблюдаемый спектр.

В многоканальных С. п. группы 2 одновременно регистрируются (без сканирования по λ) неск. приёмниками потоки излучения разных длин волн $\lambda', \lambda'', \lambda''' \dots$, к-рые выделяют, напр., многоцелевым монохроматором (полихроматором). Если расстояние между каналами не превышает $\delta\lambda$ и число каналов N достаточно велико, то получаемая информация аналогична содержащейся в записи на сканирующем одноканальном приборе (при тех же $\delta\lambda$, одинаковых приёмниках и пр. равных условиях), но время измерения может быть сокращено в N раз. наиб. многоканальность достигается применением многоэлементных фотоэлектрич. приёмников излучения и фотогр. материалов (в [спектрографах](#)).

Для С. п. групп 3 и 4, получивших развитие с сер. 1960-х гг., принципиальной основой является спектрально-селективная модуляция (см: [Модуляция света](#)), при к-рой задача разделения длин волн λ , переносится из оптич. части прибора в электрическую. В одноканальном С. п. группы 3 исследуемый поток со спектром $f(\lambda)$ посылается на устройство, способное модулировать нек-рой частотой $\omega_0 = \text{const}$ лишь интервал $\delta\lambda$ в окрестности длины волны настройки λ' , оставляя остальной поток немодулированным. Сканирование $\lambda'(t)$ проводится так, чтобы различные λ' последовательно модулировались частотой ω_0 . Выделяя составляющую ω_0 в сигнале приёмника с помощью электрич. фильтра, получают ф-цию времени $F(t)$ и соответственно спектр $F(\lambda)$.

Многоканальные системы группы 4 основаны на операции мультиплексирования - одно-врем. приёме излучения от многих спектральных элементов $\delta\lambda$ в кодированной форме одним приёмником. Это обеспечивается тем, что длины волн $\lambda', \lambda'', \lambda''' \dots$ одновременно модулируются разл. частотами $\omega', \omega'', \omega''' \dots$, и суперпозиция соответствующих потоков в приёмнике излучения даёт сложный сигнал, частотный спектр к-рого по ω несёт информацию об исследуемом спектре по λ . За рамками приведённой классификации остаются лишь методы т. н. активной спектрометрии, основанной на генерации излучений перестраиваемыми по λ лазерами.

8. Квантовомеханическое описание атома водорода. Квантовые числа и энергии стационарных состояний

ПДФ

9. Векторная схема сложения угловых моментов при L-S связи. Спектры атомов и ионов с одним валентным электроном

ПДФ

10. Сверхтонкая структура спектральных линий

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА (сверхтонкое расщепление) уровней энергии - расщепление уровней энергии атома, молекулы или кристалла на неск. подуровней, обусловленное взаимодействием магн. момента ядра с магн. полем, создаваемым гл. обр. электронами, а также взаимодействием [квадрупольного момента ядра](#) с неоднородным внутриатомным электрич. полем. Вследствие сверхтонкого расщепления уровней в оптич. спектрах атомов и молекул вместо одной спектральной линии возникает группа очень близких линий - С. с. спектральных линий.

Если ядро атома или одно из атомных ядер молекулы имеет спин I , то каждый подуровень С. с. характеризуется полным моментом $F = J + I$, где J - векторная сумма

полного электронного момента и момента орбитального движения ядер. [Квантовые числа](#) F полного момента пробегают значения $F = |J - I|, |J - I| + 1, \dots, J + I$ (J и I - квантовые числа полного механ. электронного и ядерного спиновых моментов). При $J \geq I$ число подуровней равно $2I + 1$, а при $J < I$ оно равно $2J + 1$. Энергия \mathcal{E} подуровня записывается в виде:

$$\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_J + \mathcal{E}_{M1} + \mathcal{E}_{E2},$$

где \mathcal{E}_J - энергия уровня в пренебрежении С. с., \mathcal{E}_{M1} - энергия магн. диполь-дипольного взаимодействия, \mathcal{E}_{E2} - энергия электрич. квадрупольного взаимодействия.

В атомах и ионах осн. роль играет магн. взаимодействие, энергия к-рого

$$\mathcal{E}_{M1} = \frac{1}{2} h A C, \quad C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1);$$

константа A (Гц) определяется усреднением по состоянию с полным моментом F оператора магн. взаимодействия электронов с ядерным моментом Величина взаимодействия пропорц. ядерному $\hat{V}_{M1} = h A I J$ магнетону $\mu_{яд} = (m/m_p) \mu_0$, где μ_0 - магнетон Бора, m - масса электрона и m_p - масса протона. Расстояние между подуровнями С. с. в атоме примерно в 1000 раз меньше, чем расстояние между компонентами [тонкой структуры](#). Характерные величины сверхтонкого расщепления (\mathcal{E}_{M1}/h) для [основного состояния атомов](#) порядка одного или неск. ГГц. Сверхтонкое расщепление возбуждённых уровней энергии убывает пропорц. энергии связи возбуждённого электрона в степени $3/2$ и быстро уменьшается с увеличением орбитального момента электрона. В случае водородподобных атомов (H, He⁺ и т. д.)

$$A = \frac{(Ry/2\pi h) \alpha^2 Z^3}{n^3(l+1/2)J(J+1)} \cdot \frac{m}{m_p} g_I,$$

где $Ry = me^4/2h^2$ - Ридберга постоянная, α - тонкой структуры постоянная, Z - заряд ядра (в единицах заряда электрона), n и l - главное и орбитальное квантовые числа, g_I - ядерный [Ланде множитель](#). Электрич. квадрупольное взаимодействие существует при $J \geq 1$ для несферич. ядер с $I \geq 1$. Оно даёт поправки к энергии подуровней атома

$$\mathcal{E}_{E2} = \frac{3h}{8} B \frac{C(C+1) - 4/3 I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)}.$$

Константа B определяется усреднением по состоянию с полным моментом F оператора квадрупольного взаимодействия

$$V_{E2} = 3/4 h B [\hat{I}_i \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{I}_i - 2/3 I(I+1) \delta_{ik}] J_i J_k,$$

где $i, k = 1, 2, 3$, δ_{ik} - [Кронекера символ](#). Обычно постоянная квадрупольного взаимодействия B на один-полтора порядка меньше константы A . Квадрупольное взаимодействие приводит к нарушению правила интервалов Ланде.

Для дипольных переходов между подуровнями С. с. разных уровней выполняются [отбора правила](#): $\Delta F = 0, \pm 1; F + F' \geq 1$. Между подуровнями С. с. одного уровня разрешены магн. дипольные переходы с указанными выше правилами отбора, а также электрич. $\Delta F = 0, \pm 1, \pm 2; F + F' \geq 2$ квадрупольные переходы с правилами отбора.

Почти у всех молекул в основном электронном состоянии суммарный механич. момент электронов равен нулю и магн. С. с. колебательно-вращат. уровней энергии гл. обр. связана с вращением молекулы. В случае двухатомных, линейных многоатомных молекул и молекул типа симметричного волчка (см. [Молекула](#)), содержащих одно ядро со спином I на оси молекулы,

$$\mathcal{E}_{M1} = h \frac{aK^2}{J(J+1)+b} \cdot C,$$

где J и K - квантовые числа полного вращат. момента и его проекции на ось волчка соответственно. Магн. расщепления составляют 1-100 кГц. Если спином обладают неск. ядер молекулы, то вследствие магн. взаимодействия ядерных моментов возникают дополнит. расщепления порядка неск. кГц. Магнитная С. с. уровней энергии молекул, обладающих электронным моментом, того же порядка, что и для атомов.

Если молекула в еостоянии $^1\Sigma$ содержит на своей оси ядро с $I \geq 1$, гл. роль играет квадрупольное расщепление:

$$\mathcal{E}_{E2} = \frac{3}{8} h\beta \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) \frac{C(C+1) - 4/3 I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)(2J-1)(2J+3)},$$

где β (Гц) - константа, характерная для уровня с данными K и J . Величины квадрупольных расщеплений составляют десятки и сотни МГц.

В растворах, стёклах и кристаллах С. с. могут, напр., иметь уровни энергии примесных ионов, свободных радикалов, электронов, локализованных на дефектах решётки.

С. с. изучается методами магн. [резонанса](#), др. методами [радиоспектроскопии](#). Для возбуждённых состояний используют методы двойного резонанса (оптический - радиочастотный, инфракрасный - радиочастотный резонансы), а также методы нелинейной [лазерной спектроскопии](#).

Разл. изотопы хим. элементов обладают разл. значениями ядерного спина, а их линии испытывают изотопич. сдвиг. Поэтому часто происходит наложение спектров разных изотопов и С. с. спектральных линий дополнительно усложняется.

11. Расщепление линий в магнитном поле: эффект Зеемана и Пашена – Бака

ПДФ

12. Линейный и квадратичный эффект Штарка

Эффект установлен в 1913 г. немецким ученым Йоханессом Штарком. Характеризует зависимость спектра излучения атомов от напряжённости электрического поля. Зависимость может быть линейной и квадратичной. Для атомов, имеющих ненулевой дипольный момент сдвиг линий спектра пропорционален напряженности электрического поля в первой степени, а для других атомов – во второй. Объясняется это тем, что диполь с дипольным моментом (P) в электрическом поле имеет дополнительную энергию (ΔW) :

$$P = q \cdot l, \quad \Delta W = -(P \cdot E). \quad (5.3)$$

Если в обычном состоянии дипольный момент у молекул отсутствует, то под действием поля он появляется. Это является причиной квадратичной

зависимости спектра расщепления от напряженности электрического поля. При этом поле может быть либо внешним по отношению к источнику, либо внутренним, создаваемым соседними атомами или ионами.

Эффект Штарка по сути аналогичен эффекту Зеемана. Под действием электрического поля облако электронов, окружающих ядро излучающего атома, изменяет свое положение относительно ядра. В результате изменяются энергетические уровни электронов в атоме. Поскольку свет испускается при переходе электрона с одного энергетического уровня на другой, изменение энергетических уровней приводит к изменению спектра испускаемого света. Эффект Штарка является одним из наиболее убедительных подтверждений квантовой теории строения вещества.

Теория квантово - размерного эффекта Штарка используется при исследовании полупроводниковых нанокристаллов, находящихся в условиях, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью нанокристалла играет доминирующую роль. Установлено, что сдвиги уровней размерного квантования электрона и дырки в нанокристалле во внешнем однородном электрическом поле в области межзонного поглощения определяются квадратичным эффектом Штарка. Предложен новый электрооптический метод, дающий возможность определить величины критических радиусов нанокристаллов, в которых могут возникнуть объемные экситоны.

Эффект был открыт при изучении спектра водорода. Кроме водорода данный эффект подробно изучен в спектрах гелия, щелочных металлов (Li, Na, K и т.д.) и ряда др. элементов.

Этот эффект имеет полностью квантовомеханическую природу и не может быть объяснён в рамках классической физики. Электронные термы расщепляются не только во внешнем поле, но и в поле, созданном соседними атомами и молекулами. Поэтому штарковское расщепление лежит в основе теории кристаллического поля, которая имеет большое значение в химии.

Линейный эффект Штарка, то есть расщепление термов, величина которого пропорциональна напряжённости электрического поля, наблюдается для единственной физической системы — атома водорода. Этот факт объясняется тем обстоятельством, что для атома водорода существует вырождение электронных термов с разными значениями орбитального квантового числа, какое не присуще никакому другому элементу.

Эффект Штарка был объяснен на основе квантовой механики. Квантовая система (атом, молекула) в состоянии с определенной энергией ε приобретает во внеш. Электрическом поле E дополнительную энергию $\Delta\varepsilon$ (т.к. электрич. поле изменяет состояние входящих в систему заряженных частиц, напр., электронов в атоме). В результате уровень энергии, k -рому соответствует одно возможное состояние атома (невырожденный уровень), в электрич. поле будет иметь энергию $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, т.е. он сместится. Для вырожденного уровня энергии (ему соответствует неск. возможных состояний системы с одинаковой энергией ε) различные состояния могут приобрести разные дополнительные

энергии $\Delta\varepsilon_\alpha$, ($\alpha = 1, 2, \dots, g$, где g - степень вырождения уровня). В результате вырожденный уровень расщепляется на подуровни с энергией $\varepsilon + \Delta\varepsilon_\alpha$, число которых равно числу различных значений α . Так, уровень энергии атома с заданным значением момента количества движения $M = (h/2\pi)\sqrt{J(J+1)}$ ($J=0, 1, 2, \dots$ - квантовое число) расщепляется в электрич. поле на подуровни, характеризуемые различными значениями др. квантового числа m (различной величиной проекции момента M на направление электрического поля). Однако значениям $-m$ и $+m$ соответствует одинаковая дополнительная энергия $\Delta\varepsilon$, так что все Штарковские подуровни (с $m \neq 0$) оказываются дважды вырожденными (в отличие от расщепления в магнитном поле, где все подуровни не вырождены).

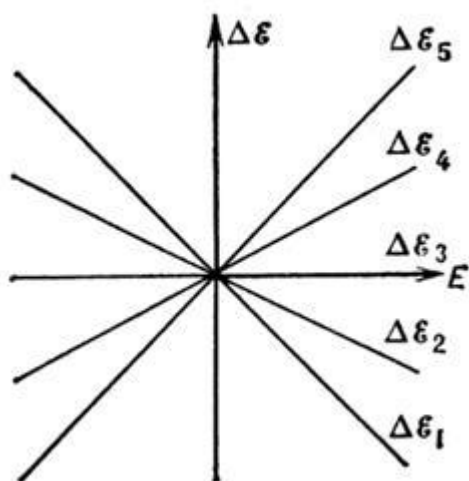


Рис. 1. Зависимость величины расщепления $\Delta\varepsilon$ от напряженности электрического поля E при линейном эффекте Штарка (расщепление уровня атома водорода, которому соответствует главное квантовое число $n=3$, на 5 подуровней).

Различают линейный эффект Штарка, когда $\Delta\varepsilon$ пропорционально E (рис. 1), и квадратичный эффект Штарка, когда $\Delta\varepsilon$ пропорционально E^2 (рис. 2). В первом случае картина расщепления уровней энергии и получающихся при переходах между ними спектральных линий симметрична, во втором - несимметрична. Линейный эффект Штарка характерен для водорода в не слишком сильных полях (в полях $\sim 10^4$ В/см он составляет тысячные доли эВ). Уровень энергии атома водорода с заданным значением главного квантового числа n симметрично расщепляется на $2n-1$ равноотстоящих подуровней (рис. 1 соответствует $n=3$, $2n-1=5$). У компонентов спектральных линий, обусловленных переходами между расщепленными в электрическом поле уровнями, наблюдается эффект поляризации. Если электрическое поле ориентировано перпендикулярно к наблюдателю, то часть компонентов поляризована продольно (π -компоненты), остальные - поперечно (σ -компоненты). При продольном направлении поля π -компоненты не появляются, а на месте σ -компонентов возникают неполяризованные компоненты. Интенсивности разных компонентов различны.

На рис. 3 показано расщепление в результате эффект Штарка спектральные линии водорода H_{α} .

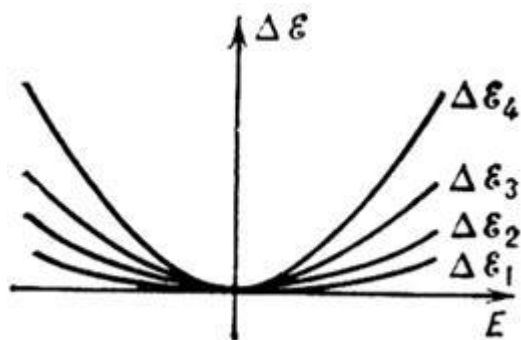


Рис. 2. Зависимость величины расщепления $\Delta \epsilon$ от напряженности электрического поля E при квадратичном эффекте Штарка (подуровни оказываются отстоящими на разные расстояния).

Кроме водорода линейный эффект Штарка наблюдается в водородоподобных атомах (He^+ , Li^{2+} , B^{3+} и т.д.) и для сильно возбужденных уровней других атомов (в ряде случаев эффект Штарка приводит к появлению запрещенных спектральных линий).

В сильных полях, а также в слабых полях для ряда элементов имеет место главным образом квадратичный эффект Штарка с асимметричной картиной расщепления. Величина квадратичного эффекта невелика (в полях $\sim 10^5$ В/см расщепление достигает десятитысячных долей эВ).

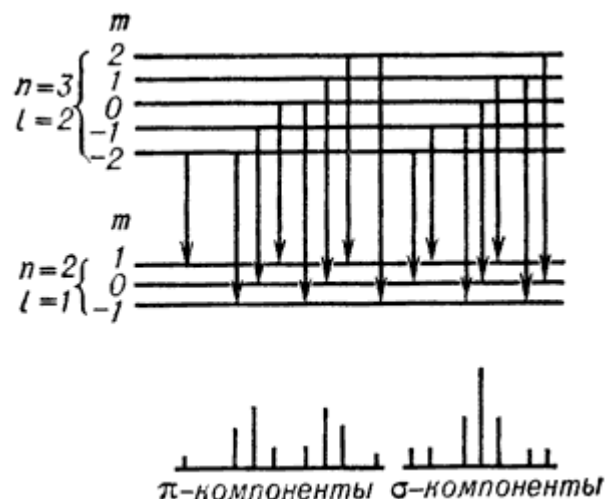


Рис. 3. Расщепление линии водорода H_{α} в электрическом поле. Различно поляризованы компоненты линии (π и σ) возникают при определенных комбинациях подуровней.

Эффект Штарка наблюдается не только в постоянных, но и в переменных электрических полях. Влияние высокочастотного электрического поля на уровни энергии атомов (ионов) определяет, в частности, уширение спектральных линий космической плазмы. Движение частиц плазмы и связанное с этим изменение расстояний между ними приводят к быстрым изменениям электрического поля около каждой излучающей частицы. В результате энергетические уровни атомов (ионов), расщепляясь, смещаются на неодинаковую величину. Для излучения совокупности таких частиц характерно увеличение ширины спектральных линий (т.н. штарковское уширение линий).

13. Естественная ширина линии. Доплеровское уширение. Уширение, вызванное взаимодействием с частицами

Ширина спектральных линий - интервал частот ν характеризующий *спектральные линии* в спектрах оптических атомов, молекул и других квантовых систем. Каждому излучательному квантовому переходу между дискретными уровнями энергии E_k и E_i соответствует некоторый интервал $\delta\nu_{ki}$ частот, близких к частоте перехода

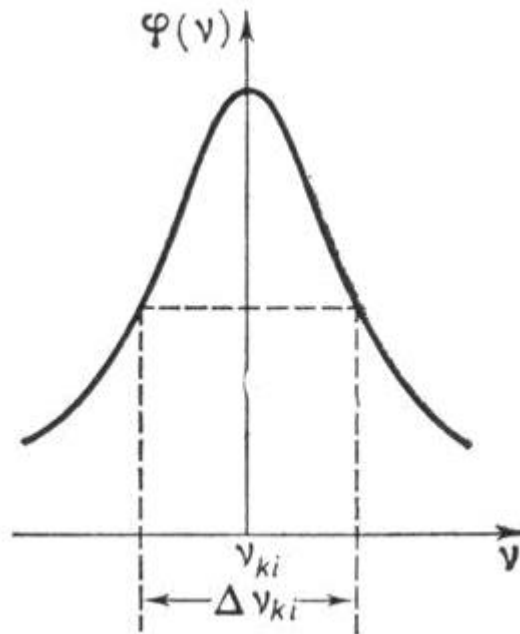
$$\nu_{ki} = \frac{E_k - E_i}{h} = \frac{E_k - E_i}{2\pi\hbar}$$

Значение $\delta\nu_{ki}$ определяет *ширину спектральных линий*, степень *немонохроматичности* данной *спектральной линии*. *Контур спектральной линии* $I(\nu)$ (зависимость *интенсивности* испускания (поглощения) от частоты) обычно имеет максимум при частоте перехода ν_{ki} или вблизи неё; за *ширину спектральных линий* принимают разность частот, которым соответствует уменьшение интенсивности вдвое (её называют иногда *полушириной спектральной линии*). Если не учитывать эффект Доплера, *ширина спектральных линий* $\delta\nu_{ki}$ определяется суммой ширин уровней энергии E_k и E_i :

$$\Delta\nu_{ki} = \frac{\Delta E_k - \Delta E_i}{h} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_k} + \frac{1}{\tau_i} \right)$$

, то есть $\delta\nu_{ki}$ тем больше, чем меньше *времена жизни* t_k и t_i . В зависимости от типа уширения получается симметричный или асимметричный контур спектральных линий (на рисунке 1 показан симметричный, так называемый дисперсионный, контур).

рис.1



Симметричный контур спектральной линии

Частоте ν_{ki} соответствует максимальная интенсивность $I(\nu)$ испускания; $\delta\nu_{ki}$ – ширина спектральной линии, равна интервалу между частотами, которые соответствуют интенсивности, вдвое меньшей максимальной. Рассмотренный выше механизм носит название *естественное уширение спектральных линий*.

Естественная форма линии возникает в идеальных условиях, если атом покоится в лабораторной системе отсчета и не подвергается в процессе излучения внешним воздействиям. Реальные источники излучения представляют собой совокупность большого числа атомов (молекул), взаимодействующих с окружающей средой и друг другом. Это приводит к дополнительному *уширению спектральных линий*. Существует две группы факторов, влияющих на ширину спектральных линий. Первая – вызывает в излучении каждого атома одинаковое уширение линии. Это – *однородное уширение*. Вторая группа причин вызывает у разных атомов разную величину уширения линий. *Спектральные линии* таких источников можно представить как наложение спектральных линий, излучаемых отдельными атомами. Такое уширение называют *неоднородным уширением*.

Согласно классическим представлениям процесс столкновения приводит к нарушению (обрыву) процесса излучения классического осциллятора. В результате этого наблюдаемое время жизни (в отличие от радиационного) уменьшается. Это приводит к *уширению контура* излучаемой линии. *Уширение спектральных линий*, причиной которых является столкновение атомов, называется *ударным*.

Если средний промежуток между столкновениями $\Delta t_{\text{ст}}$ много меньше естественного времени жизни осциллятора τ_0 ($\Delta t_{\text{ст}} \ll \tau_0$), то уменьшение амплитуды за время между столкновениями можно не учитывать, и для определения *спектра* интенсивности можно использовать выражение

$$I_{\omega} \sim \frac{\left[\sin\left((\omega - \omega_0) \frac{\tau_{\text{ст}}}{2} \right) \right]^2}{(\omega - \omega_0)^2 \frac{\tau_{\text{ст}}}{2}}$$

Однако, здесь необходимо учесть то обстоятельство, что промежутки времени между столкновениями являются случайными и описываются распределением Пуассона. Поэтому *спектральная линия* излучения в этом случае будет определяться функцией Лоренца:

$$I_{\omega} = I_0 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau_{\text{ст}}^2}$$

Форма линии (спектральная плотность энергии излучения), которая определяется этим равенством называется *лоренцевым контуром*. *Ударное уширение* является *однородным*. Контур *однородно уширенной линии* описывается функцией Лоренца. Этот вид уширения особенно проявляется для газов, находящихся при высоких температурах и больших давлениях. В современных

ртутных лампах сверхвысокого давления, где давление паров ртути достигает 20—30 атм, «линии» ртутного излучения настолько уширены, что само выражение «спектральные линии» теряет смысл. Заметное *уширение спектральных линий* также наблюдается при добавлении к светящемуся газу значительных количеств постороннего газа.

Доплеровское уширение – наиболее существенная причина, которая определяет *ширину спектральных линий*. Например, при комнатных температурах для водорода *доплеровская ширина спектральной линии* почти в 500 раз больше естественной.

Причиной *доплеровского уширения спектральных линий* является *эффект Доплера*. Суть явления Доплера для световых волн состоит в том, что *спектр излучения* атома, который движется с некоторой скоростью в лабораторной системе отсчета, имеет некоторый сдвиг на частоте относительно спектра покоящегося атома. Выделяют поперечный и продольный *эффекты Доплера*. Продольный эффект наблюдается при относительном сближении или удалении источника или приемника. Поперечный эффект наблюдается при движении источника в направлении, перпендикулярном линии, соединяющей источник с наблюдателем. Поперечный эффект значительно меньше продольного. Поэтому ограничимся подробным рассмотрением *уширения спектральных линий* вследствие лишь продольного *эффекта Доплера*. Частота излучения, регистрируемого приемником, при нерелятивистском движении источника определяется выражением

$$\omega = \omega_0 \left(1 \pm \frac{v_z}{c} \right)$$

где ω - частота излучения неподвижного источника, c – скорость света, v_z - проекция скорости на направление наблюдения (ось Z). Причем знак «+» соответствует движению частицы к наблюдателю, а «-» от наблюдателя. При движении частицы к наблюдателю

$$v_z = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} c$$

Поскольку излучающие атомы двигаются хаотично, то полный *спектр* источника будет определяться наложением сдвинутых на определенную величину $\Delta\omega_i$ одинаковых по форме спектральных распределений отдельных атомов.

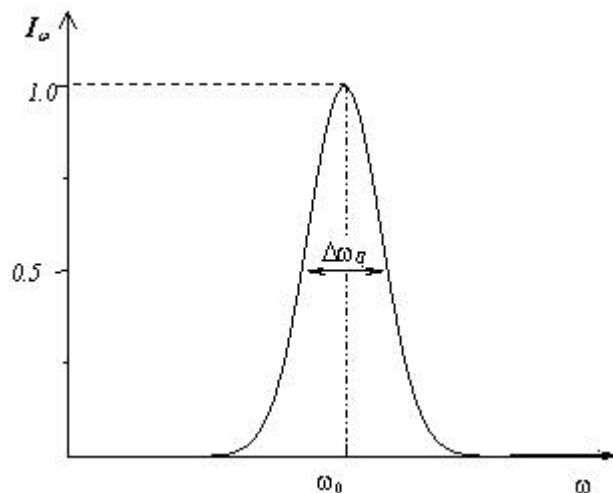
Получим для этого случая спектральное распределение. Для простоты будем считать, что ширина линии много меньше доплеровской, т.е. будем считать излучение атома монохроматическим с частотой ω_0 . Вероятность того, что в состоянии теплового равновесия при температуре T атом имеет скорость, которая находится в интервале от v до $v+dv$, будет равна

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv$$

Если в это распределение подставим v , то получим вероятность того, что частоты будут распределены в интервале от ω до $\omega+d\omega$

$$P(\omega)d\omega = \frac{c}{\omega_0} \left(\frac{m}{2\pi k} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)^2 \right] d\omega$$

рис.2



Форма спектральной линии при доплеровском уширении

Для интенсивности будем иметь

$$I(\omega)d\omega = I_0 \exp\left[-\frac{mc^2}{2kT} \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0}\right] d\omega$$

Контур *спектральной линии*, который описывается этим выражением, называется гауссовым. Гауссов контур имеет колоколоподобную форму.

Полуширина доплеровской спектральной линии равна

$$\Delta\omega_D = 2\omega_0 \left(\frac{2kT}{mc^2}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\ln 2} = 1,67 \frac{v_x}{c} \omega_0$$

$$v_x = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Таким образом, *эффект Доплера* является наиболее существенным фактором *уширения спектральных линий*. Величина *доплеровского уширения* зависит от температуры излучающего газа.

Также причинами *уширения линий* могут быть воздействия на излучающий атом различных силовых полей, в первую очередь электрических полей, создаваемых окружающими атомами. В постоянных электрических полях *спектральные линии* претерпевают расщепление (эффект Штарка). В переменных полях изменение спектральных линий носит более сложный характер. Это—одна из основных причин *уширения спектральных линий*.

14. 1

15. Вращательные, колебательно-вращательные, электронно-колебательно- вращательные и сплошные спектры двухатомных молекул. Линия, ветвь, полоса, система полос, континуум

Молекулярные спектры гораздо сложнее и разнообразнее атомных. Это обусловлено тем, что в молекулах имеются дополнительные степени свободы и наряду с движением электронов вокруг ядер атомов, образующих молекулу, происходят колебания самих ядер относительно равновесного положения, а также вращение молекулы как целого. Ядра в молекуле образуют линейную, плоскую или трехмерную конфигурацию. Плоская и трехмерная молекулы, состоящие из N атомов, обладают 3N–6 колебательными и тремя вращательными степенями свободы, а линейная – 3N–5 колебательными и двумя вращательными степенями свободы. Таким образом, молекула кроме электронной энергии имеет колебательную и вращательную внутренние энергии, а также новые системы уровней.

Вращательные спектры.

Двухатомную молекулу можно упрощенно рассматривать как жесткий ротор с моментом инерции I. Решение уравнения Шрёдингера для жесткого ротора дает следующие разрешенные уровни энергии:

$$E_J = \hbar^2 J(J+1) / 2I, \quad J = 0, 1, 2, \dots,$$

где J – квантовое число, характеризующее вращательный момент количества движения молекулы. Правило отбора для разрешенных переходов таково: $\Delta J = \pm 1$. Следовательно, чисто вращательный спектр состоит из ряда эквидистантных линий с частотами

$$\nu = (E_{J+1} - E_J) / \hbar = 2B(J+1), \quad \text{где } B = \hbar / 4\pi I.$$

Вращательные спектры многоатомных молекул имеют сходную структуру.

Колебательно-вращательные спектры.

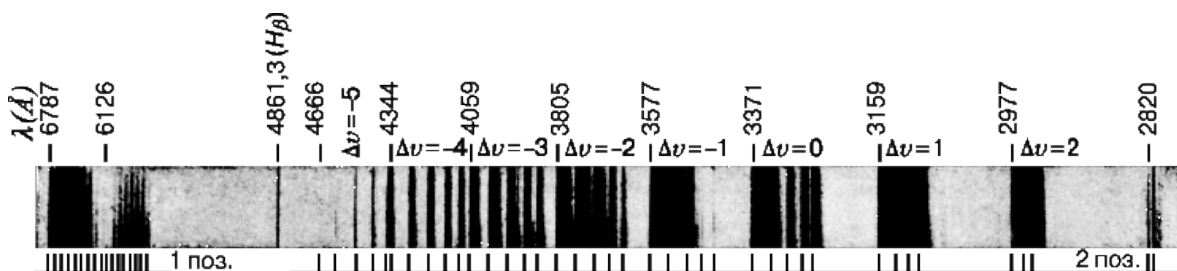
В действительности молекулярные связи не являются жесткими. В простейшем приближении движение ядер двухатомной молекулы можно рассматривать как колебания частиц с приведенной массой μ относительно положения равновесия в потенциальной яме с гармоническим потенциалом. Если гармонический потенциал имеет вид $V(x) = kx^2/2$, где x – отклонение межъядерного расстояния от равновесного, а k – коэффициент упругости, то решение уравнение Шрёдингера дает следующие возможные уровни энергии: $E_v = h\nu(v+1/2)$.

Здесь ν – частота колебаний, определяемая формулой $\nu = (\frac{1}{2} \pi) \sqrt{k / \mu}$, а v – колебательное квантовое число, принимающее значения $v = 1, 2, 3, \dots$. Правило отбора для разрешенных (инфракрасных) переходов: $\Delta v = \pm 1$. Таким образом, для колебательных переходов существует единственная частота ν . Но поскольку в молекуле одновременно происходят колебания и вращение, возникает колебательно-вращательный спектр, в котором на колебательную частоту молекулы налагается «гребенка» вращательных линий.

Электронные спектры.

У молекул имеется большое число возбужденных электронных уровней, переходы между которыми сопровождаются изменением колебательной и вращательной энергии. В результате этого структура электронных спектров молекул существенно усложняется, поскольку: 1) электронные переходы часто перекрываются; 2) не соблюдается правило отбора для колебательных переходов (отсутствует ограничение по Δv); 3) сохраняется правило отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ для разрешенных вращательных переходов. Электронный спектр представляет собой серию колебательных полос, каждая из которых содержит десятки или сотни вращательных линий. Как правило, в молекулярных спектрах наблюдаются несколько электронных переходов в близкой инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. Например, в спектре молекулы йода (J_2) имеется около 30 электронных переходов.

С появлением лазеров исследование электронных спектров молекул, особенно многоатомных, вышло на новый уровень. Перестраиваемое в широких пределах интенсивное лазерное излучение используется в спектроскопии высокого разрешения для точного определения молекулярных констант и потенциальных поверхностей. Лазеры с видимым, инфракрасным и микроволновым излучением применяются в экспериментах по двойному резонансу для исследования новых переходов. [См. также МОЛЕКУЛ СТРОЕНИЕ.](#)



Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния.

Молекулярные спектры поглощения обусловлены электрическими дипольными переходами. Электрический диполь – это совокупность двух точечных электрических зарядов, равных по величине, противоположных по знаку и находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Произведение положительного заряда на расстояние между зарядами называется электрическим дипольным моментом. Чем больше дипольный момент, тем сильнее система может поглощать и излучать электромагнитную энергию. У полярных молекул, таких, как HCl, имеющих большой дипольный момент и сильно поглощающих на соответствующих частотах, наблюдаются колебательно-вращательные спектры. С другой стороны, неполярные молекулы, такие, как N₂, O₂ и N₂, не имеют постоянного дипольного момента, и, следовательно, не могут при вращении излучать или поглощать электромагнитную энергию, поэтому у них отсутствуют вращательные спектры. К тому же колебания таких молекул столь симметричны, что не приводят к появлению дипольного момента. Этим обусловлено отсутствие у них инфракрасного колебательного спектра.

Важным спектроскопическим методом исследования структуры молекул является изучение рассеяния света. Рассеяние света – это процесс, в котором под действием падающего света в атоме или молекуле возбуждаются колебания дипольного момента, сопровождающиеся излучением полученной энергии. Переизлучение происходит в основном на частоте падающего света (упругое рассеяние), но может наблюдаться слабое неупругое рассеяние на смещенных (комбинационных) частотах. Упругое рассеяние называется рэлеевским, а неупругое – рамановским или комбинационным. Линии, соответствующие комбинационному рассеянию, смещены относительно линии падающего света на частоту молекулярных колебаний рассеивающего образца. Поскольку молекула может еще и вращаться, на частоту смещения налагаются вращательные частоты.

Молекулы с гомеоплярной связью, не имеющие инфракрасного спектра, следует изучать методом комбинационного рассеяния. В случае многоатомных молекул с несколькими частотами колебаний часть спектральной информации можно получить из инфракрасных спектров поглощения, а часть – из спектров комбинационного рассеяния (в зависимости от симметрии колебаний). Полученные сведения дополняют друг друга, поскольку благодаря разным правилам отбора содержат информацию о разных молекулярных колебаниях.

Инфракрасная и рамановская спектроскопия многоатомных молекул является мощным аналитическим методом, подобным спектроскопическому анализу атомов. Каждой молекулярной связи соответствует характерная колебательная закономерность в спектре, по которой можно идентифицировать молекулу или определить ее структуру.

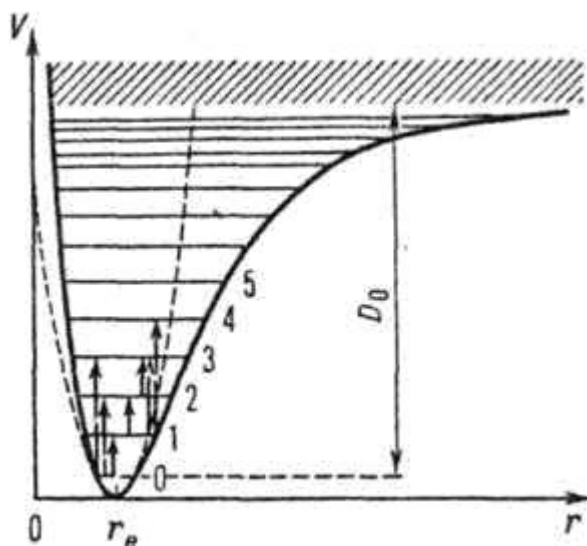
16. Колебательные спектры молекул

Колебательные спектры - молекулярные спектры, обусловленные квантовыми переходами между колебательными уровнями энергии молекул. Экспериментально наблюдаются как инфракрасные

спектры поглощения так и спектры *комбинационного рассеяния*; диапазон волновых чисел $\sim 10\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ (частоты колебательных переходов $3 \cdot 10^{11}\text{-}10^{14}$ Гц). Колебательные уровни энергии определяются квантованием колебательного движения атомных ядер.

В простейшем случае двухатомную молекулу представляют моделью двух взаимодействующих точечных масс m_1 и m_2 с равновесным расстоянием r_e между ними (длина связи), а колебательное движение ядер считается гармоническим и описывается единственной, координатой $q=r-r_e$, где r – текущее межъядерное расстояние. Зависимость потенциальной энергии колебательного движения V от q определяют в приближении гармонического осциллятора (колеблющаяся материальная точка с приведенной массой $m=m_1m_2/(m_1+m_2)$) как функцию $V=1/2(K_e q^2)$, где $K_e=(d^2V/dq^2)_{q=0}$ – гармоническая силовая постоянная (рисунок 1).

рис.1



Зависимость потенциальной энергии V гармонического осциллятора (пунктирная кривая) и реальной двухатомной молекулы (сплошная кривая) от межъядерного расстояния r (r_e – равновесное значение r); горизонтальными прямыми линиями показаны колебательные уровни (0, 1, 2, ... значения колебательного квантового числа), вертикальными стрелками – некоторые колебательные переходы; D_0 – энергия диссоциации молекулы; заштрихованная область отвечает сплошному спектру молекулы (пунктирная кривая)

Согласно классической механике, частота гармонических колебаний

$$\nu = 1/2\pi\sqrt{K_e/\mu}.$$

Квантовомеханическое рассмотрение такой системы дает дискретную последовательность равноотстоящих уровней энергии

$$E(\nu) = h\nu_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

, где $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ – *колебательное квантовое число*, ν_e – гармоническая колебательная постоянная молекулы (h – постоянная Планка). При переходе между соседними уровнями, согласно *правилу отбора* $\Delta\nu=1$, поглощается фотон с энергией

$$h\nu = \Delta E = E(\nu + 1) - E(\nu) = h\nu_e$$

, то есть частота перехода между двумя любыми соседними уровнями всегда одна и та же, причем совпадает с классической частотой гармонических колебаний. Поэтому ν_e называют также гармонической частотой. Для реальных молекул кривая потенциальной энергии не является указанной квадратичной функцией q , то есть параболой.

Колебательные уровни все более сближаются по мере приближения к пределу диссоциации молекулы и для модели *ангармонического осциллятора* описываются уравнением:

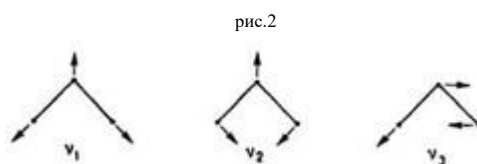
$$E(\nu) = \hbar[\nu_e(\nu + 1/2) - X_1(\nu + 1/2)^2]$$

где X_1 – первая постоянная ангармоничности. Частота перехода между соседними уровнями не остается постоянной, и, кроме того, возможны переходы, отвечающие *правилам отбора* $\Delta\nu=2, 3, \dots$. Частота

перехода с уровня $\nu=0$ на уровень $\nu=1$ называется основной, или фундаментальной, частотой, переходы с уровня $\nu=0$ на уровни $\nu>1$ дают обертоновые частоты, а переходы с уровней $\nu>0$ - так называемые горячие частоты. В инфракрасном спектре поглощения двухатомных молекул колебательные частоты наблюдаются только у гетероядерных молекул (HCl, NO, CO и т.п.), причем правила отбора определяются изменением их электрического дипольного момента при колебаниях.

В спектрах комбинационного рассеяния колебательные частоты наблюдаются для любых двухатомных молекул, как гомоядерных, так и гетероядерных (N_2 , O_2 , CN), так как для таких спектров правила отбора определяются изменением поляризуемости молекул при колебаниях. Определяемые из колебательного спектра гармонические постоянные K_e и ν_e , постоянные ангармоничности, а также энергия диссоциации D_0 - важные характеристики молекулы, необходимые, в частности, для термодинамических расчетов. Изучение колебательно-вращательных спектров газов и паров позволяет определять вращательные постоянные B_v , моменты инерции и межъядерные расстояния двухатомных молекул. Многоатомные молекулы рассматривают как системы связанных точечных масс.

Колебательное движение ядер относительно равновесных положений при неподвижном центре масс в отсутствие вращения молекулы как целого описывают обычно с использованием так называемых внутренних естественных координат q_i , выбираемых как изменения длин связей, валентных и двугранных углов пространств, модели молекулы. У молекулы, состоящей из N атомов, имеется $n=3N - 6$ (у линейной молекулы $3N - 5$) колебательных степеней свободы. В пространстве естественных координат q_i сложное колебательное движение ядер можно представить отдельными колебаниями, каждое с определенной частотой ν_k (k принимает значения от 1 до n), с которой меняются все естественные координаты q_i при определенных для данного колебания амплитудах q_{0i} и фазах. Такие колебания называются нормальными. Например, трехатомная линейная молекула AX_2 имеет три нормальных колебания:



Три нормальных колебания трехатомной линейной молекулы

Колебание ν_1 называют симметричным валентным колебанием (растяжения связей), ν_2 - деформационным колебанием (изменение валентного угла), ν_3 антисимметричным валентным колебанием. В более сложных молекулах встречаются и другие нормальные колебания (изменения двугранных углов, крутильные колебания, пульсации циклов). Квантование колебательной энергии многоатомной молекулы в приближении многомерного гармонического осциллятора приводит к следующей, системе колебательных уровней энергии:

$$E(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_n) = h \sum_{k=1}^n \nu_{ek} \left(\nu_k + \frac{d_k}{2} \right),$$

где ν_{ek} - гармонические колебательные постоянные, ν_k - колебательные квантовые числа, d_k - степень вырождения уровня энергии по k -му колебательному квантовому числу. Основные частоты в колебательном спектре обусловлены переходами с нулевого уровня (все $\nu_k=0$, колебательная энергия на уровне, характеризуемые

$$E(0, 0, \dots, 0) = h \sum_{k=1}^n \nu_{ek}/2]$$

такими наборами квантовых чисел ν_k , в которых только одно из них равно 1, а все остальные равны 0. Как и в случае двухатомных молекул, в ангармоническом приближении возможны также обертоновые и "горячие" переходы и, кроме того, так называемые комбинированные, или составные, переходы с участием уровней, для которых отличны от нуля два или более из квантовых чисел ν_k (рис. 3).

рис.3



Система колебательных термов E/hc (см⁻¹; c - скорость света) молекулы H₂O и некоторые переходы; v_1, v_2, v_3 - колебательные квантовые числа.

Колебательные спектры многоатомных молекул отличаются высокой специфичностью и представляют сложную картину, хотя общее число экспериментально наблюдаемых полос могут быть существенно меньше возможного их числа, теоретически отвечающего предсказываемому набору уровней. Обычно основным частотам соответствуют более интенсивные полосы в *колебательном спектре*. *Правила отбора* и вероятность переходов в инфракрасных и спектрах *комбинационного рассеяния* различны, так как связаны соответственно с изменениями электрического дипольного момента и поляризуемости молекулы при каждом нормальном колебании. Поэтому появление и интенсивность полос в инфракрасных и комбинационного рассеяния спектрах по-разному зависит от типа симметрии колебаний (отношения конфигураций молекулы, возникающих в результате колебаний ядер, к операциям симметрии, характеризующим ее равновесную конфигурацию). Некоторые из полос *колебательного спектра* могут наблюдаться только в инфракрасном или только в спектре комбинационного рассеяния, другие - с разной интенсивностью в обоих спектрах, а некоторые вообще экспериментально не наблюдаются.

17. 6

18. Люминесценция и ее основные законы.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ (от лат. lumen, род. п. luminis - свет и -escent - суффикс, означающий слабое действие) - [излучение](#), представляющее собой избыток над [тепловым излучением](#) тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых [колебаний](#). Первая часть определения Л. отделяет её от теплового равновесного излучения и указывает на то, что понятие Л. применимо только к совокупности атомов (молекул), находящихся в состоянии, близком к равновесному (отклонение от равновесного состояния может заключаться в том, что одна термодинамич. подсистема, напр. ионы, имеет определ. темп-ру, а другая - валентные электроны - находится в неравновесном состоянии). При сильном отклонении от равновесного состояния говорить о [тепловом излучении](#) или Л. не имеет смысла. В видимой области спектра тепловое излучение становится заметным только при темп-ре $\sim 10^3$ - 10^4 К, люминесцировать же в этой области тело может при любой темп-ре, поэтому Л. часто наз. холодным свечением.

Вторая часть определения - признак длительности - была введена С. И. Вавиловым, чтобы отделить Л. от разл. видов рассеяния, отражения, параметрич. преобразования света, тормозного и Черенкова - Вавилова излучений. В отличие от [рассеяния света](#), при Л. между поглощением и испусканием происходят промежуточные процессы, длительность к-рых больше периода световой волны. Однако критерий сравнения длительности этих процессов с периодом световой волны недостаточен, чтобы, напр., отделить резонансное рассеяние от т. н. резонансной флуоресценции (см. ниже). При большом времени жизни возбуждённого состояния акт резонансного рассеяния длится долее периода световых колебаний, как и процессов [когерентного](#) испускания света, системой атомов (см. [Фотонное эхо](#)). Однако в этих процессах сохраняются определ. соотношения между фазами поглощённой и испущенной световых волн, в то время как при Л. эта корреляция утрачивается. Поэтому целесообразно отделять Л. от др. процессов по времени фазовой релаксации [поляризации](#) среды.

Л. в природе - северное сияние, свечение нек-рых насекомых, минералов, гниющего дерева - наблюдалась давно, однако систематически Л. изучается с 17 в. Л.-квантовый процесс, происходит при квантовых переходах в атомах, молекулах, кристаллах.

Виды **люминесценции**. По виду возбуждения различают фотолюминесценцию (возбуждение светом), радиолюминесценцию (возбуждение проникающей радиацией; к ней, в частности, относятся рентгено-, катодо-, ионо- и а-люминесценции), электролюминесценцию (возбуждение электрич. полем), кандолюминесценцию (возбуждение при механич. воздействиях, напр. при разрушении кристаллич. решётки), хемилюминесценцию (возбуждение при хим. реакции), в частности биолюминесценцию, радикалорекombинационную Л., лиолюминесценцию (возбуждение при растворении кристаллов).

По длительности свечения различают флуоресценцию (быстрозатухающую Л.) и фосфоресценцию (длительная Л.). Это деление условное, оно зависит от временного разрешения регистрирующих приборов. Иногда термины "флуоресценция" и "фосфоресценция" используют, чтобы отличить Л., происходящую при переходах с синглетных уровней, от переходов, происходящих с метастабильных триплетных уровней.

По механизму элементарных процессов различают резонансную, спонтанную, метастабильную, или вынужденную, и рекомбинационную Л.

Кроме способа возбуждения к осн. характеристикам Л. относятся энергетич. и квантовый выход Л., кинетика Л., спектральный состав свечения и возбуждающего света, механизм преобразования энергии.

Люминесцировать могут вещества во всех агрегатных состояниях - газы и пары, растворы органич. веществ, стёкла, кристаллич. вещества; осн. условие - наличие дискретного спектра. Вещества с непрерывным энергетич. спектром (напр., металлы в конденсированном состоянии) не люминесцируют, т. к. в них энергия возбуждения непрерывным образом переходит в теплоту. Кроме того, для возникновения Л. вероятность излучат. переходов должна превышать вероятность безызлучательного. Соотношение между этими вероятностями определяет эффективность Л. Интенсивность Л. зависит от интенсивности возбуждения, поэтому не может служить характеристикой Л. Более однозначная характеристика - выход Л. - отношение энергии Л. к поглощённой энергии возбуждения (при фотолюминесценции - [квантовый выход](#) Л. - отношение числа испущенных и поглощённых квантов света).

Тушение люминесценции. Повышение вероятности безызлучательных переходов влечёт за собой тушение Л. Эта вероятность зависит от мн. факторов, возрастает, напр., при повышении темп-ры (температурное тушение), концентрации люминесцирующих молекул (концентрационное тушение) или примесей (примесное тушение). Тушение Л. зависит как от природы люминесцирующего вещества и его агрегатного состояния, так и от внеш. условий.

При низком давлении люминесцируют пары металлов, благородные газы, пары мн. органич. веществ. В достаточно разреженных атомных парах, когда время между соударениями больше времени жизни возбуждённого состояния, выход Л. близок к единице. При столкновениях энергия возбуждения может переходить в кинетич. энергию атомов, что уменьшает выход Л. В молекулярных парах энергия электронного возбуждения может безызлучательно переходить в колебательно-вращательную энергию молекул, к-рая при соударениях переходит в кинетич. энергию. Такие процессы часто приводят к полному тушению Л.

В конденсированных средах ещё более вероятны безызлучат. переходы энергии электронного возбуждения в колебательную и распределение её между мн. молекулами

в результате их взаимодействия, что приводит систему к состоянию термодинамич. равновесия. Поэтому Л. наблюдается не у всех веществ, а лишь у тех, для к-рых по тем или иным причинам отношение вероятностей излучат. и безызлучат. переходов высоко. У специально приготовленных ярко люминесцирующих веществ - [люминофоров](#) - квантовый выход фотолюминесценции составляет десятки процентов, а у нек-рых приближается к единице.

В жидком состоянии люминесцируют растворы органич. веществ с цепями сопряжённых двойных связей, в т. ч. большинства ароматич. соединений (некрые из них - стильбен, антрацен и др. - способны люминесцировать и в кристаллич. состоянии), растворы ураниловых и платиносинеродистых солей, нек-рых солей редкоземельных и переходных металлов (примеси этих солей в кристаллич. и стеклообразных матрицах также способны к Л.). Люминесцируют нек-рые щёлочно-

галоидные кристаллы, а также кристаллы групп $A_{II}B_{VI}$ (напр., ZnS) и $A_{III}B_{V}$, особенно кристаллы, содержащие примеси-активаторы (см. [Кристаллофосфоры](#)).

Механизм и свойства люминесценции. При возбуждении Л. атом (молекула), поглощая энергию, переходит с основного уровня энергии 1 (рис. 1) на возбуждённый уровень 3. В атомных парах (Hg, Na, Cd и др.), нек-рых простых молекулах и в примесных атомах Л. может происходить непосредственно при переходе $3 \rightarrow 1$.

В этом случае частоты Л. и возбуждающего света совпадают, а Л. наз. резонансной. При взаимодействии с окружающими атомами возбуждённый атом может передать им часть энергии и перейти на уровень 2, при излучат. переходе с к-рого и происходит Л., наз. спонтанной. Как правило, уровень испускания 2 лежит ниже уровня 3, часть энергии при возбуждении теряется на тепло, а длина волны испущенного света больше, чем поглощённого (стоксова люминесценция; см. [Стокса правило](#)). Возможны и процессы, когда излучающий атом получает дополнит. энергию от др. атомов; тогда испущенный квант может иметь меньшую длину волны (антистоксова Л.). Эта добавочная энергия может быть как энергией теплового движения атомов, так и результатом суммирования энергии возбуждения - передачи энергии, поглощённой неск. атомами, одному излучающему атому (см. [Кооперативная люминесценция](#)).

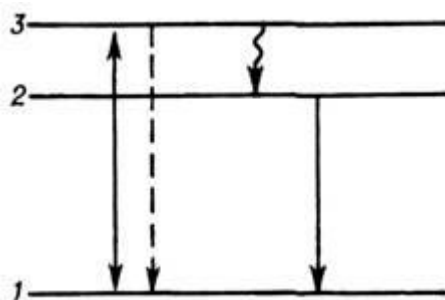


Рис. 1. Схема квантовых переходов при элементарном процессе люминесценции: 1 - основной уровень энергии; 2 - уровень испускания; 3 - уровень возбуждения. Пунктирной линией обозначен переход, соответствующий резонансной люминесценции, волнистой - безызлучательный переход.

В нек-рых случаях атом (молекула), прежде чем перейти на уровень испускания 2 (рис. 2), оказывается на промежуточном метастабильном уровне 4 и для перехода на уровень 2 ему необходимо сообщить дополнит. энергию, напр. энергию

теплового движения или света. Л., возникающая при таких процессах, наз. метастабильной (вынужденной или стимулированной).

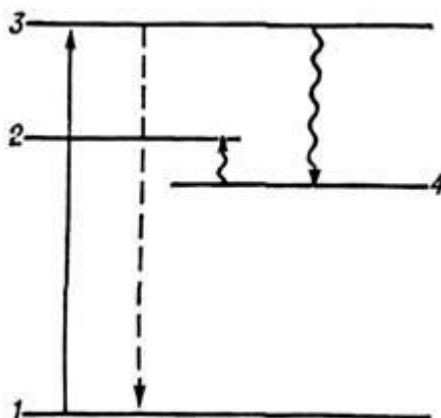


Рис. 2. Схема квантовых переходов при метастабильной (стимулированной) люминесценции: 1, 2, 3 - то же, что на рис. 1; 4 - метастабильный уровень.

В молекулах мн. органич. веществ метастабильным уровнем наиб. часто служит триплетный. В этих молекулах наблюдается как быстрое затухающая Л., соответствующая переходам между синглетными уровнями, так и более длительная Л. с участием триплетных уровней. Во мн. веществах триплет-синглетный переход также является излучательным, это приводит к появлению в спектре Л. дополнительной, более длинноволновой полосы.

При спонтанной Л. уровни 2 и 3 могут относиться к одному и тому же электронному состоянию, но к различным колебат. состояниям. Время колебат. релаксации $\sim 10^{-11}-10^{-13}$ с, т. е. существенно меньше времени жизни возбуждённого электронного состояния. Т. о., за время, много меньшее времени высвечивания Л., в системе успевает установиться термодинамич. равновесие по колебат. степеням свободы. Это равновесное распределение и определяет спектральный состав полосы Л. В этом случае говорят о независимости спектра фотолюминесценции от длины волны возбуждающего света, а для определ. электронного состояния спектры поглощения и Л. зеркально симметричны относительно частоты чисто электронного перехода (см. [Лёвшина правило](#)).

При наблюдении Л. за очень короткие промежутки времени, когда в веществе ещё не установилось термодинамич. равновесие, можно обнаружить, что спектр Л. отличается от равновесного (см. [Горячая люминесценция](#)). Ширина спектральных полос Л. зависит от размеров молекул, агрегатного состояния, темп-ры и имеет значение (в волновых числах) от 10^{-3} (Л. атомов в атомных пучках) и единиц см^{-1} (Л. примесей редкоземельных элементов в кристаллах) до 10^3 см^{-1} (Л. растворов сложных органич. молекул).

Уровень испускания может принадлежать как тому же атому (молекуле), к-рый поглотил энергию возбуждения (такие переходы называются внутрицентровыми), так и др. частице. Передача энергии др. атомам и молекулам осуществляется электронами при электронно-ионных ударах, при процессах [ионизации](#) и рекомбинации, индуктивно-резонансным или обменным путём, при непосредственном столкновении возбуждённого атома с невозбуждённым. Из-за малой концентрации атомов в разреженных газах процессы резонансной и обменной передачи энергии в них играют малую роль. Они становятся существенными в конденсированных средах, где энергия возбуждения может передаваться также с помощью колебаний ядер. И, наконец, в

кристаллах определяющей становится передача энергии с помощью электронов проводимости, дырок и электронно-дырочных пар (экситонов). Если заключит. актом передачи энергии является рекомбинация (напр., электронов и ионов или электронов и дырок), то сопровождающая этот процесс Л. наз. рекомбинационной.

В реальных кристаллах необходимо учитывать происходящие в них промежуточные процессы. Упрощённая схема переходов в кристаллофосфорах представлена на рис. 3. Между энергетическими зонами-валентной (1) и проводимости (3) расположены локальные уровни энергии, связанные с атомами примесей или дефектами решётки. Если переходы между уровнями локального центра сопровождаются излучением, то такие центры наз. центрами свечения или центрами Л. (уровни 2 и 4). Помимо центров свечения примеси и др. дефекты решётки могут создавать ловушки (5) электронов и центры безызлучат. рекомбинации (6) (центры тушения). Поглощение света при фотолюминесценции или электронный удар при электролюминесценции переводит электроны из валентной зоны или центра Л. в зону проводимости (переходы а к б соответственно). При межзонном возбуждении дырка из валентной зоны может уйти на центр Л. (в). В зоне проводимости электроны диффундируют, оседая на т. н. мелких ловушках и затем термически высвобождаясь из них (переходы г и д соответственно). Далее они могут возвратиться на ионизованный центр Л. (г) и при рекомбинации испустить квант света.



Рис. 3. Схема переходов при люминесценции кристаллофосфоров: 1 - валентная зона; 2 и 4 - уровни центра люминесценции; 3 - зона проводимости; 5 - ловушки электронов; 6 - уровень безызлучательной рекомбинации. Переходы а и б соответствуют возбуждению люминесценции, в - ионизация центра дыркой, г и д - оседание электронов на ловушках и их освобождение.

В чистых кристаллах с малым кол-вом примесей наблюдаются также полосы экс и тонной Л., соответствующие рекомбинации экситонов. В нек-рых кристаллах возможно наблюдение т. н. краевой Л., соответствующей непосредственной межзонной рекомбинации электронов и дырок. В процессе миграции электронов по зоне проводимости может возникать их безызлучат. рекомбинация с центрами тушения (6), захватившими дырки из валентной зоны.

Кинетика люминесценции. Кинетика затухания спонтанной Л. в простейшем случае, когда можно пренебречь временем колебат. релаксации и малы вероятности безызлучат. переходов, описывается экспоненциальным законом:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau),$$

где I_0 и I - интенсивности Л. соответственно в нач. момент времени и через время t ; τ характеризует ср. время жизни возбуждённого состояния, равное обратной величине вероятности A спонтанного перехода в единицу времени (см. [Эйнштейна коэффициенты](#)). Если квантовый выход Л. меньше единицы, то $1/\tau = A + q$, где q - вероятность безызлучат. потери энергии электронного возбуждения. В этом случае экспоненциальный закон затухания сохраняется только при $q = \text{const}$. Когда q оказывается зависящим от времени (напр., если тушение определяется диффузионным сближением молекул люминесцирующего вещества и тушителя при индуктивно-резонансном или обменном механизме передачи энергии; см. [Перенос энергии](#)), затухание Л. не является экспоненциальным. Отклонение от экспоненциальной зависимости может возникать также при Л. вещества большой толщины, когда спектры Л. и поглощения перекрываются; тогда явления реабсорбции и переизлучения (см. [Перенос излучения](#)) приводят к затягиванию Л. При большой мощности возбуждения может возникнуть инверсия населённости в веществе, когда на нижних колебат. уровнях возбуждённого электронного состояния оказывается больше частиц, чем на колебат. уровнях осн. электронного состояния. В этом случае наблюдается эффект усиления света, которое приводит к изменению спектрального состава Л., её яркости, кинетики и угл. распределения. Такая Л. наз. суперлюминесценцией.

Кинетика метастабильной Л. после прекращения возбуждения в случае с одним метастабильным уровнем определяется суммой двух экспонент:

$$I(t) = C_1 \exp(-t/\tau_1) + C_2 \exp(-t/\tau_2),$$

причём времена жизни τ_1 и τ_2 на уровнях зависят от вероятностей излучат. и безызлучат. переходов, а предэкспоненциальные множители C_1 и C_2 - кроме того, и от нач. состояния молекул. Вероятность W безызлучат. перехода с метастабильного уровня 4 на уровень испускания 2 при поглощении энергии теплового движения зависит от абс. темп-ры T :

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right),$$

где $\Delta\varepsilon$ - глубина метастабильного уровня 4 относительно уровня 2. В связи с этим время затухания метастабильной Л. оказывается резко зависящим от темп-ры, в отличие от спонтанной, в к-рой температурная зависимость проявляется только через тушение.

В простейшем случае кинетика рекомбинационной Л. описывается ур-нием бимолекулярной реакции, решение к-рого приводит к гиперболич. закону затухания:

$$I = I_0 / (1 + pt)^2$$

(p - постоянная).

Кинетика Л. кристаллофосфоров сложна и определяется вероятностями излучат. и безызлучат. переходов, вероятностями захвата и освобождения электронов и дырок ловушками. Во мн. случаях в широком диапазоне времён кинетика затухания Л. аппроксимируется гиперболой Беккереля:

$$I = I_0 / (1 + pt)^\alpha,$$

где $\alpha \leq 2$. При включении возбуждающего света наблюдаются процессы нарастания яркости Л., связанные с накоплением электронов на ловушках. В зависимости от условий, в частности от глубины ловушек и темп-ры, затухание Л. кристаллофосфоров может продолжаться от $\sim 10^{-8}$ с до неск. часов. Если происходят процессы тушения, то сокращается время затухания Л. и уменьшается её выход.

При изучении Л. кристаллофосфоров необходимо учитывать также освобождение электронов из ловушек под действием возбуждающего света (т. н. высвечивающее действие света). Запасённая электронам на ловушках энергия (запасённая светосумма) может быть освобождена при нагревании кристаллофосфора. Метод термовысвечивания применяется для исследования энергетич. спектра уровней захвата. Освобождение ИК-светом электронов из ловушек предварительно возбуждённого кристаллофосфора используется для создания вспышечных фосфоров, предназначенных для визуализации ИК-света (см. [Сенсибилизированная люминесценция](#)).

Исследование кинетики Л. позволяет судить о вероятностях переходов, процессах миграции энергии и процессах взаимодействия атомов и молекул. Кинетика Л. изучается с помощью спектрофлуориметров. Совр. спектрофлуориметры, основанные на высокочастотной модуляции возбуждающего света или использующие лазеры с пикосекундной длительностью возбуждающих импульсов света, имеют временное разрешение в неск. пикосекунд. С их помощью удаётся исследовать процессы внутримолекулярной релаксации колебат. энергии.

19. Влияние среды и межмолекулярных взаимодействий на оптические спектры молекул

20. Межмолекулярный перенос энергии. Комплексы с переносом заряда и их проявление в спектрах

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, взаимодей. молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых хим. связей. Межмолекулярное взаимодействие определяет отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и мол. кристаллов. От межмолекулярного взаимодействия зависят мн. структурные, спектральные, термодинамич., теплофиз. и др. св-ва в-в. Появление понятия межмолекулярного взаимодействия связано с именем Й. Д. Ван-дер-Ваальса, к-рый для объяснения св-в реальных газов и жидкостей предложил в 1873 ур-ние состояния, учитывающее межмолекулярное взаимодействие (см. [Ван-дер-Ваальса уравнение](#)). Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия часто называют ван-дер-ваальсовыми.

Виды межмолекулярного взаимодействия. Основу межмолекулярного взаимодействия составляют кулоновские силы взаимодей. между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. В экспериментально определяемых св-вах в-ва проявляется усредненное взаимодей., к-рое зависит от расстояния R между молекулами, их взаимной ориентации, строения и физ. характеристик (ди-польного момента, поляризуемости и др.). При больших R, значительно превосходящих линейные размеры l самих молекул, вследствие чего электронные оболочки молекул не перекрываются, силы межмолекулярных взаимодействий можно достаточно обоснованно подразделить на три вида-электростатические, поляризационные (индукционные) и дисперсионные. Электростатич. силы иногда называют

ориентационными, однако это неточно, поскольку взаимная ориентация молекул может обуславливаться также и поляризац. силами, если молекулы анизотропны.

При малых расстояниях между молекулами ($R \sim l$) различать отдельные виды межмолекулярных взаимодействий можно лишь приближенно, при этом, помимо названных трех видов, выделяют еще два, связанные с перекрыванием электронных оболочек, - обменное взаимодействие и взаимодействия, связанные с переносом электронного заряда. Несмотря на некую условность, такое деление в каждом конкретном случае позволяет объяснять природу межмолекулярного взаимодействия и рассчитать его энергию.

Энергия электростатического взаимодействия $V_{эл-ст}$ представляет собой энергию кулоновского взаимодействия, вычисленную в предположении, что распределение зарядовой плотности отвечает изолир. молекулам ($R = \infty$). В общем случае электрич. потенциал вокруг молекулы изменяется не только по абс. величине, но и по знаку. Если взаимная ориентация двух молекул такова, что область положит. потенциала одной из них приблизительно совпадает с областью, в которой локализован отрицат. заряд другой, то $V_{эл-ст} < 0$, т. е. электростатич. взаимодействие молекул ведет к их притяжению. При $R \gg l$ энергия $V_{эл-ст}$ становится равной сумме энергий взаимодействия мультиполей (диполей, квадруполей и т. д.); для полярных молекул главный вклад дает обычно диполь-дипольное взаимодействие. Его энергия $V_{дип-дип}$ может иметь разный знак в зависимости от ориентации диполей. При ориентации молекул А и В, соответствующей минимуму энергии взаимодействия, $V_{дип-дип} = -2p_A p_B / R^3$, где p_A и p_B - дипольные моменты молекул А и В соответственно. В газовой фазе, где молекулы почти свободно вращаются, более вероятны такие их взаимные ориентации, которые отвечают притяжению диполей. При этом средняя энергия взаимодействия равна:

$$V_{дип-дип} = -2p_A^2 p_B^2 / 3kTR^6, \quad (1)$$

где Т-абс. т-ра, k-постоянная Больцмана. При фиксированной ориентации молекул, напр. в твердом теле, $V_{дип-дип}$ слабо зависит от Т и изменяется пропорционально R^{-3} . Если взаимодействующие молекулы обладают квадрупольными или более высокого порядка электрич. моментами, в выражение для $V_{эл-ст}$ входят также слагаемые, отвечающие взаимодействию этих мультиполей. По этой причине, в частности, энергетически наиб. выгодная ориентация молекул может отличаться от оптимальной ориентации их дипольных моментов.

Поляризац. взаимодействие обусловлено деформацией электронной оболочки одной молекулы под влиянием электрич. поля другой, что всегда приводит к понижению энергии (притяжению молекул). При больших расстояниях между нейтральными молекулами главный вклад в поляризац. энергию $V_{пол}$ дает взаимодействие постоянного диполя полярной молекулы с индуцированным диполем другой. Поэтому это взаимодействие иногда называют индукционным. Согласно ф-ле Дебая,

$$V_{пол} = -(p_A^2 \alpha_B + p_B^2 \alpha_A) / R^6, \quad (2)$$

где α_A и α_B - средние статич. поляризуемости молекул А и В соответственно. Если поляризуемости молекул анизотропны, то в выражении для $V_{пол}$ появляются дополнит. члены, зависящие от взаимной ориентации молекул.

Межмолекулярное взаимодействие, связанное с переносом электронного заряда с одной молекулы на другую, близко по физ. смыслу к поляризац. межмолекулярному

взаимодействию. Перенос заряда происходит при перекрывании электронных оболочек молекул, если их сродство к электрону различно. Перенос заряда можно наглядно рассматривать как "далеко зашедшую" поляризацию, однако энергия межмолекулярного взаимодействия, связанного с переносом заряда, $|V|_{п.з}$ по своему абс. значению существенно меньше $|V_{пол}|$ и очень быстро (экспоненциально) стремится к нулю с увеличением R . Строго разделить вклады поляризации и переноса заряда в энергию межмолекулярного взаимодействия затруднительно, поэтому часто вычисляют суммарную величину, обозначаемую просто $V_{пол}$.

Дисперсионное межмолекулярное взаимодействие определяется корреляцией движения электронов двух взаимодействующих молекул, в результате чего среднее расстояние между электронами этих молекул несколько увеличивается. Это приводит к уменьшению энергии их взаимодействия, т.е. к притяжению молекул. Дисперсионное взаимодей. имеет универсальный характер: оно существует между любыми молекулами. Энергия дисперсионного взаимодей. $V_{дисп}$ двух атомов или сферически симметричных молекул при $R \gg l$ приближенно описывается ф-л о й Л о н д о н а:

$$V_{дисп} = -3\alpha_A\alpha_B I_A I_B / 2(I_A + I_B) R^6, \quad (3)$$

где I_A и I_B -потенциалы ионизации молекул А и В соответственно. Для молекул иной формы зависимость $V_{дисп}$ от R и от их физ. характеристик оказывается более сложной (подробнее см. Дисперсионное взаимодействие). При близких расстояниях ($R \sim l$) дисперсионное межмолекулярное взаимодействие усложняется и обычно наз. корреляционным. Его энергия V м.б. вычислена методами квантовой химии. При сверхдальних расстояниях между молекулами (порядка 100 нм) на их взаимодей. начинает сказываться конечность скорости распространения электр. сигнала (скорости света), в силу чего заряды взаимодей. не мгновенно, а с нек-рым запаздыванием; $V_{дисп}$ оказывается пропорциональным R^{-7} .

Энергия обменного взаимодействия молекул $V_{обм}$ обусловлена тем, что в соответствии с принципом Паули в одном и том же квантовом состоянии не могут находиться два электрона с одинаковыми спинами. Вследствие этого электронная плотность в пространстве между молекулами при перекрывании их электронных оболочек уменьшается (подробнее см. Обменное взаимодействие).

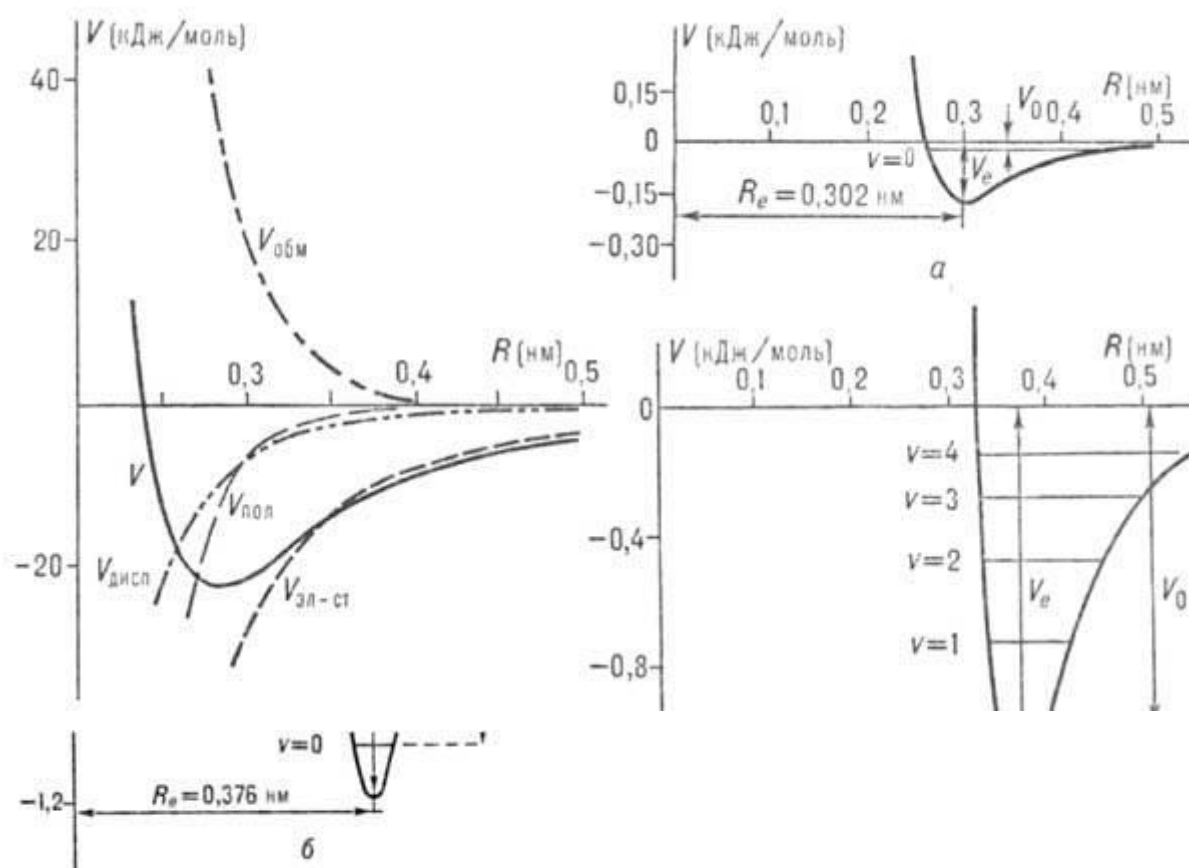
Полная энергия межмолекулярного взаимодействия, или межмолекулярный потенциал, V приблизительно равняется сумме вкладов отдельных видов межмолекулярного взаимодействия:

$$V = V_{эл-ст} + V_{пол} + V_{дисп} + V_{обм}. \quad (4)$$

При $R \gg l$ последний член обращается в нуль, а первые три можно вычислить по ф-лам (1)-(3). При малых расстояниях между молекулами эти ф-лы, строго говоря, не пригодны для количеств. определения V , однако во мн. случаях они дают правильную качеств. картину межмолекулярного взаимодействия. Если обе или одна из молекул имеет электр. заряд, то ф-ла (4) остается в силе, однако каждое слагаемое изменится и будет отражать действие дополнит. заряда одной молекулы на другую.

При нек-ром расстоянии $R = R_e$ и подходящей взаимной ориентации молекул А и В силы притяжения становятся равными силам отталкивания, потенциал $V(R)$ имеет минимум и

система находится в **равновесии**. Если при этом глубина потенц. ямы больше нулевой энергии межмол. колебания, то **молекулы** образуют устойчивый комплекс (ассоциат), что подтверждается спектральными данными. Расчеты показывают, что в тех случаях, когда **молекулы полярны** (или имеют электрич. заряд), наибольший по абс. величине вклад в энергию притяжения при $R \approx R_e$ дает $V_{эл-ст}$. Величина $V_{обм}$ того же порядка, но она приводит к отталкиванию **молекул**. Вклады $V_{пол}$ и $V_{дисп}$ составляют при этом, как правило, от 20 до 40% суммарной энергии притяжения; $V_{дисп}(V_{корр})$ играет существ. роль только для межмолекулярного взаимодействия неполярных или слабо **полярных молекул** (с малым **дипольным моментом**). Типичная зависимость от R полной энергии взаимодей. **полярных молекул** и отдельных ее вкладов приведена на рис. 1 для димера **воды**.



В зависимости от энергии **диссоциации** различают слабые и сильные мол. комплексы. Наименее устойчивые комплексы, наблюдаемые при низких T -рах, образуют **атомы инертных газов**. Так, энергия **диссоциации** комплекса $Ne \cdot Ne$ равна 0,02 кДж/моль, комплекса $Ar \cdot Ar$ - 1,0 кДж/моль (рис. 2). Низкую энергию **диссоциации** (1-10 кДж/моль) имеют также комплексы неполярных **молекул**, напр. $(H_2)_2$, $(N_2)_2$, $(C_2H_4)_2$, **бензол** $(Hal)_2$ и др. Более устойчивые комплексы образуются **полярными молекулами**. Примером очень прочного ассоциата может служить $C_5H_5N \cdot AlBr_3$, энергия **диссоциации** к-рого равна 190 кДж/моль, т.е. сравнима с энергией хим. связи. В газовой фазе существуют не только димеры $(HF)_2$, $(H_2O)_2$, $HF \cdot H_2O$ и др., но и комплексы из трех и большего числа **молекул**, напр. $(HF)_3$, $(HF)_6$, $(H_2O)_3$, $(NH_3)_3$. Для таких ассоциатов циклич. структура, как правило, более устойчива, чем цепочечная. Особую группу образуют **ион-молекулярные комплексы**, напр. $Na^+ \cdot (NH_3)_m$, $F^- \cdot (H_2O)_m$ ($m = 1, 2, \dots, 6$), для к-рых энергия отрыва одного **лиганда** составляет от 80 до 150 кДж/моль.

Специфические межмолекулярные взаимодействия. Частный случай межмолекулярного взаимодействия-водородная связь. От межмолекулярных взаимодействий **полярных молекул**, не содержащих **атомов Н**, она в целом не отличается ни по энергии **диссоциации** (10-100 кДж/моль), ни по относит. величине разл. вкладов в межмол. потенциал; во всех случаях главный вклад в энергию притяжения дает $V_{эл-ст}$ (кривая на рис. 1 относится к Н-связи $\text{HO—H} \dots \text{OH}_2$). Специфично для **водородной связи** сильное взаимод. разл. колебат. степеней свободы в комплексах. Это приводит, в частности, к длинноволновому смещению и уширению ИК полосы АН-группы (напр., O—H).

Важный вид мол. комплексов - комплексы с переносом заряда. В их основном **квантовом состоянии** перенос электронного заряда не более, чем при обычных видах межмолекулярных взаимодействий, однако при возбуждении происходит значит. перенос заряда от одной **молекулы (донора)** к другой (акцептору); в спектре поглощения появляется дополнит. полоса в ближней УФ области. Пример -мол. комплексы **иода** (акцептор) с **аминами** NR_3 . ИК спектры комплексов с переносом заряда сходны со спектрами комплексов с **водородной связью**.

Мол. комплексы образуются и при т. наз. **резонансном взаимодействии**. Оно возникает, как правило, между одинаковыми **молекулами**, если сначала (при $R \gg R_e$) одна из них находится в **возбужденном состоянии**, а другая-в основном состоянии. При сближении **молекул** возникают два возбужденных уровня энергии, смещенных в разные стороны по отношению к энергии исходного **возбужденного состояния**. Величину этого сдвига называют резонансной энергией. Энергия ниж. уровня часто имеет минимум при нек-ром R , что соответствует образованию квазиравновесного комплекса (димера) в **возбужденном состоянии** (рис. 3).

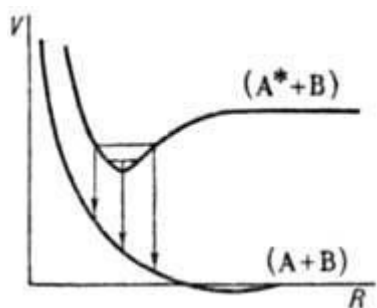


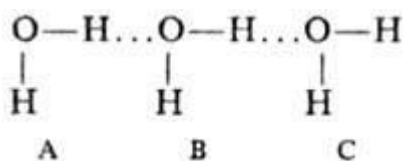
Рис. 3. Кривые потенциальной энергии V для **эксимера**; $(A + B)$ -основное состояние, $(A^* + B)$ -первое **электронно-возбужденное состояние**. Стрелки указывают пути излучат. перехода из верхнего состояния в нижнее.

Такой комплекс наз. **эксимером**. **Эксимеры** с временами жизни порядка 10^{-8} с наблюдаются, напр., в р-рах **красителей**. Сходное расположение уровней энергии может возникать и при сближении неодинаковых **молекул**; образуемые при этом возбужденные комплексы наз. **эксип-лексами**.

Многочастичные межмолекулярные взаимодействия. Для системы, состоящей более чем из двух **молекул**, полная энергия межмолекулярного взаимодействия отличается от суммы парных взаимодействий (неаддитивность). Так, при взаимод. трех частиц A, B, C энергию межмолекулярного взаимодействия можно записать в след. виде:

$$V = V_{AB} + V_{BC} + V_{AC} + V_{ABC},$$

где первые три слагаемых представляют собой энергии парных межмолекулярных взаимодействий, а последний член-энергию тройного межмолекулярного взаимодействия, которое обуславливает отступление от аддитивности. Влияние многочастичных взаимодействий на св-ва в-в обнаруживается экспериментально даже в случае **инертных газов**. Напр., равновесные расстояния различны в димерах (в газовой фазе) и в **кристаллах** вследствие неаддитивности обменной и дисперсионной энергий (электростатич. энергия межмолекулярного взаимодействия всегда аддитивна). Наиб. заметно влияние многочастичных взаимодействий для комплексов **полярных молекул** и для **ион-молекулярных комплексов**. В них неаддитивность межмолекулярного взаимодействия обуславливают гл. обр. поляризационные силы, причем абс. величина и знак отклонения от аддитивности в энергии зависят от взаимного расположения частиц. Механизм многочастичного взаимодействия **полярных молекул** можно пояснить на примере **воды**. При последоват. расположении трех **молекул**



молекула В под влиянием диполя **молекулы А** поляризуется и ее **атомы Н** приобретают дополнит. положит. заряд. Благодаря этому взаимодей. В с С становится несколько более сильным, чем при парном взаимодействии. При переходе от газовой фазы, содержащей димеры А:В, к конденсированной фазе величины R_e уменьшаются, а $|V|$ возрастают. Наряду с многочастичным взаимодействием в этот эффект дает вклад также парное диполь-дипольное взаимодействие **молекул**, принадлежащих разным димерам. Установлено экспериментально, что, напр., расстояние R_e (F...F) в **кристаллах** HF меньше на ~ 10%, а $|V|$ больше на ~ 39%, чем в газовой фазе; для **воды** соотв. значения составляют 6% и ~50%.

Модельные межмолекулярные потенциалы. При больших расстояниях между **молекулами** ($R \gg l$) зависимость потенциала парного межмолекулярного взаимодействия от R определяют методами **возмущений теории**, напр. ф-лы (1)-(3). При расстояниях, близких к равновесному R_e , зависимость V от R м. б. определена численными методами **квантовой химии**. Вместе с тем для решения мн. практич. задач важно знать аналит. зависимость $V(R)$. Предложено неск. разл. модельных ф-ций. Эти ф-ции должны удовлетворять трем условиям общего характера: 1) при $R = \infty$ $V = 0$, 2) при $R = R_e$ $V(R)$ имеет минимум, 3) при $R < R_e$ V быстро возрастает (отталкивание). Параметры, входящие в выражение для модельного потенциала, выбирают так, чтобы вычисленные с его помощью значения физ. величин, зависящих от межмолекулярного взаимодействия, совпадали или были достаточно близки к значениям, определяемым экспериментально.

Одним из распространенных потенциалов является потенциал Морса (Морзе):

$$V(R) = V_e \{ \exp[-2\beta(R - R_e)] - 2 \exp[-\beta(R - R_e)] \}. \quad (5)$$

В него входят три эмпирич. параметра: V_e , b и R_e . Параметр V_e равен глубине потенц. ямы, связанной с энергией **диссоциации** V_0 мол. комплекса соотношением: $V_e = V_0 + \frac{1}{2} h\nu$, где $\frac{1}{2} h\nu$ - нулевая энергия межмол. колебаний (ν - частота этих колебаний, h - **постоянная Планка**) (см. рис. 2); параметр b определяется из условия, чтобы ф-ция (5) давала правильное значение

частоты ν ; расстояние R_e можно определить, напр., из вращат. микроволнового спектра ассоциата или одним из дифракц. методов.

На больших расстояниях R ф-ция (5) экспоненциально стремится к нулю, тогда как в действительности потенциал межмолекулярного взаимодействия убывает по степенному закону [согласно ф-лам (1)-(3) как R^{-6}]. Эту закономерность отражает потенциал Ленна-рда-Джонса:

$$V(R) = V_e [(R_e/R)^{12} - 2(R_e/R)^6]. \quad (6)$$

Согласно (6), энергия отталкивания возрастает с уменьшением R пропорционально R^{-12} . Квантовохим. расчеты показывают, однако, что энергия должна возрастать приблизительно экспоненциально, как в потенциале Морса. Правильному поведению при $R \rightarrow \infty$ и $R \rightarrow 0$ удовлетворяет потенциал Букингема:

$$V(R) = ae^{-\lambda R} - bR^{-6}, \quad (7)$$

содержащий эмпирич. параметры a , b и l .

Приведенные модельные потенциалы не учитывают взаимной ориентации взаимодейств. частиц. Для расчета взаимодейств. многоатомных молекул произвольной формы Т. Хиллом, а затем А.И.Китайгородским был разработан метод атом-атомных потенциалов. Согласно этому методу, межмол. потенциал V записывается в виде суммы потенциалов V_{ab} парных взаимодейств. каждого атома a одной молекулы с каждым атомом b другой, причем V_{ab} выражается к.-л. простой аналит. ф-цией, напр. потенциалом Букингема (7). Для каждой пары валентно не связанных атомов из эксперимента определяют эффективные значения входящих в V_{ab} параметров, к-рые предполагаются универсальными, не зависящими от того, в какие молекулы входит данная пара атомов. Метод применим к мол. кристаллам, полимерам, сложным мол. комплексам. С его помощью рассчитывают конформации мол. изомеров, взаимные расположения молекул в элементарной ячейке, теплоты сублимации кристаллов и др. Приближенность метода заключается, в частности, в том, что многочастичные взаимодействия учитываются только косвенно, выбором эффективных значений параметров в атом-атомном потенциале.

Существует ряд методов, позволяющих в простых случаях определять межмол. потенциалы непосредственно из эксперим. данных, не прибегая к модельным потенциалам, напр. по вращательно-колебат. спектрам мол. комплексов, по рассеянию молекул при столкновениях или по данным о вязкости газов.

Межмолекулярные взаимодействия изучают разл. физ. методами, основные из к-рых-молекулярных пучков метод, дифракционные методы, в частности газовая электронография, масс-спектрометрия по-выш. давления, ЯМР, микроволновая спектроскопия, ЯКР, колебат. спектроскопия (инфракрасная и комбинац. рассеяния), вакуумная УФ спектроскопия; изучение температурных зависимостей вириальных коэф., коэф. вязкости, диффузии, теплопроводности и др. Важную роль в исследовании межмолекулярных взаимодействий играют расчетные методы квантовой химии.

Фотохимией называется раздел физической химии, изучающий закономерности протекания химических процессов, обусловленных действием света. Основной процесс, проходящий под действием света, – фотодиссоциация, или возбуждение молекул.

Гротгус в России (1817) и Дрейпер в США (1839) независимо друг от друга сформулировали закон, согласно которому **химически активны лишь те лучи, которые поглощаются реакционной смесью.** Этот закон очевиден и не имеет исключений. Обратное утверждение, что лучи, которые поглощаются при реакции, являются фотохимически активными, не верно, так как не все они вызывают фотохимическую реакцию. Закон Гротгуса – Дрейпера непосредственно связывает химическое действие света с его поглощением веществом.

Ламберт (1760) установил, что **ослабление интенсивности dI света, прошедшего через слой толщиной dl , прямо пропорционально толщине слоя и интенсивности падающего света I ,** а Бер (1853) показал, что поглощение тонким слоем прямо пропорционально числу частиц (молекул) или их концентрации в слое. Объединенный закон Ламберта – Бера можно записать в форме

$$I = I_0 e^{-knl}, \quad (1)$$

I_0 – интенсивность светового потока до прохождения поглощающего слоя;

I – то же после поглощения в слое толщиной l ;

n – число поглощающих свет молекул в 1 см^3 ;

k – множитель пропорциональности, называемый *молекулярным коэффициентом поглощения*.

Вант-Гофф показал (1904), что **количество химически измененного вещества прямо пропорционально количеству поглощенной веществом световой энергии.** Количество энергии Q , поглощенной в единицу времени, может быть найдено из закона Ламберта – Бера:

$$Q = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-knl}). \quad (2)$$

Тогда скорость фотохимической реакции $\left(-\frac{dn}{dt}\right)$ пропорциональна количеству энергии, поглощенной веществом в единицу времени:

$$-\frac{dn}{dt} = K I_0 (1 - e^{-knl}), \quad (3)$$

K – множитель пропорциональности.

Наиболее интересным и важным законом, позволившим разобраться в механизме фотохимических реакций, является закон фотохимической эквивалентности Штарка – Эйнштейна (1912), который гласит, что **каждому поглощенному кванту излучения $h\nu$ соответствует одна измененная молекула.** Закон Штарка – Эйнштейна – основной закон фотохимии.

Количество энергии, необходимое для фотопревращения одного моля вещества при данной длине волны, равно $N_A h\nu = 6,02 \cdot 10^{23} h\nu$ и носит название *эйнштейн*. Числовое значение одного эйнштейна зависит от частоты колебаний. Например, 1 эйнштейн при длине волны 700 нм равен 170,7 кДж/моль, а при длине волны 200 нм равен 598,3 кДж/моль.

Число квантов, поглощенных в единицу времени, равно $n_a = Q/h\nu$. Следовательно, изменению под действием света должны подвергнуться $n_p = Q/h\nu$ молекул.

Опыт показывает, что во многих случаях число фотохимически прореагировавших молекул не равно числу поглощенных квантов. Поэтому для

характеристики фотохимических реакций было введено понятие **квантового выхода** γ . Квантовым выходом называется отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов:

$$\gamma = \frac{n_p}{n_a} = \frac{n_p}{Q/h\nu}, \quad (4)$$

где n_p – число прореагировавших молекул.

Скорость химической реакции

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{dn_p}{dt} = \gamma \frac{dn_a}{dt} = \gamma \frac{Q}{h\nu}. \quad (5)$$

Подставив в уравнение (5) выражение (2), получим

$$-\frac{dn}{dt} = \gamma \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-knl}). \quad (6)$$

Это наиболее общее выражение для скорости фотохимической реакции, объединяющее все законы фотохимии и дающее теоретическую интерпретацию коэффициенту пропорциональности в уравнении (3).

Если толщина поглощающего слоя мала ($knl \ll 1$), то экспоненту в уравнении (6) можно разложить в ряд и ограничиться двумя первыми членами разложения:

$$v = -\frac{dn}{dt} = \gamma \frac{I_0}{h\nu} (1 - 1 + knl) = \gamma \frac{I_0}{h\nu} knl,$$

$$v = (\text{const} \cdot I_0 \cdot kl) \cdot c,$$

то есть в данном случае фотохимическая реакция имеет первый порядок по реагенту. Если же толщина поглощающего слоя велика ($knl \gg 1$), то весь свет поглощается и скорость реакции определяется только величиной I_0 , то есть реакция имеет нулевой порядок по реагенту

$$v = \text{const} \cdot I_0.$$

Особенностью фотохимической активации является ее селективность.

Поглощенные кванты света возбуждают и тем самым приводят в активное состояние отдельную связь или группу атомов в данной молекуле. В этом большое преимущество активации молекул светом по сравнению с термической активацией.

Кинетика фотохимических реакций описывается обычными дифференциальными уравнениями, выражающими закон действующих масс. Единственное отличие от обычных реакций с термическим возбуждением состоит в том, что скорость первичных фотохимических процессов не зависит от концентрации исходного вещества, а определяется только интенсивностью света.

22. Элементарные процессы фотоионизации и их характеристики

ПДФ

23. Молекулярная фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия — метод изучения строения вещества, основанный на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии.

Согласно [второму закону фотоэффекта](#), постулированному [А. Г. Столетовым](#) и теоретически объясненному в 1905 г. [А. Эйнштейном](#) сумма энергии связи вылетающего электрона (работы выхода) и его кинетической энергии равна энергии падающего [фотона](#) $h\nu$ (h — [постоянная Планка](#), ν — частота падающего излучения). По спектру электронов можно определить энергии связи электронов и их уровни энергии в исследуемом веществе. В фотоэлектронной спектроскопии применяются монохроматическое рентгеновское или ультрафиолетовое излучения с энергией фотонов от десятков тысяч до десятков эВ (что соответствует длинам волн излучения от десятых долей до сотен). Спектр фотоэлектронов исследуют при помощи электронных спектрометров высокого разрешения (достигнуто разрешение до десятых долей эВ в рентгеновской области и до сотых долей эВ в ультрафиолетовой области). Метод фотоэлектронной спектроскопии применим к веществу в газообразном, жидком и твёрдом состояниях, и позволяет исследовать как внешние, так и внутренние электронные оболочки атомов и молекул, уровни энергии электронов в твёрдом теле (в частности, распределение электронов в зоне проводимости). Для молекул энергии связи электронов во внутренних оболочках образующих их атомов зависят от типа химической связи (химические сдвиги), поэтому фотоэлектронная спектроскопия успешно применяется в аналитической химии для определения состава вещества и в физической химии для исследования химической связи. В химии метод фотоэлектронной спектроскопии известен под названием ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа (ESCA — electronic spectroscopy for chemical analysis).

24. Описание состояний атомной системы, матрица плотности

МАТРИЦА ПЛОТНОСТИ (статистический оператор) - оператор, при помощи которого можно вычислить ср. значение любой физ. величины в квантовой статистич. механике и, в частности, в квантовой механике. Термин "М. п." связан с тем, что статистич. оператор обычно задаётся в матричной форме и определяет [плотность вероятности](#). М. п. введена Дж. фон Нейманом (J. von Neumann) и Л. Д. Ландау в 1927.

В [квантовой механике](#) ср. значение физ. величины, представляемой оператором \hat{A} , в квантовом состоянии, к-рое описывается волновой ф-цией $\Psi(x)$, равно

$$\bar{A} = (\Psi^*, \hat{A}\Psi) = \int \Psi^*(x) \hat{A}\Psi(x) dx,$$

* означает комплексное сопряжение (для частиц со спином нужно учесть зависимость волновой ф-ции от спиновых переменных и, кроме интегрирования, выполнить суммирование по возможным значениям спина). Соответствующий статистич. ансамбль наз. чистым ансамблем, а состояние, к-рое можно описать волновой ф-цией, - "чистым" состоянием. Вся квантовая механика, за исключением некоторых вопросов теории измерений, основана на применении чистых ансамблей.

Квантовая статистич. механика основана на использовании статистич. ансамбля более общего типа, а именно смешанного ансамбля (или смеси состояний), к-рый характеризуется заданием лишь вероятностей w_1, w_2, \dots пребывания системы в разл. квантовых состояниях, описываемых волновыми ф-циями Ψ_1, Ψ_2, \dots . Для такого ансамбля ср. значение величины \hat{A} определяется ф-лой

$$\bar{A} = \sum_k w_k (\Psi_k^*, \hat{A}\Psi_k), \quad \sum_k w_k = 1, \quad w_k > 0,$$

к-рую можно записать в виде

$$\bar{A} = \text{Sp}(\hat{A}\rho) = \iint A(x, x')\rho(x', x)dx dx',$$

$$\rho(x, x') = \sum_k w_k \psi_k(x) \psi_k^*(x'),$$

где Sp - след оператора, а $\rho(x, x')$ - М. п. в x-представлении, с - совокупность одночастичных координат x_1, x_2, \dots, x_n , для частиц со спином x_i включает спин s; . Матричный элемент оператора \hat{A} в x-представлении определяется соотношением

$$A(x, x') = \sum_{k, k'} \psi_k(x) (\hat{A})_{kk'} \psi_{k'}^*(x').$$

Чистое состояние есть частный случай смешанного, когда вероятность состояния k равна 1, а вероятность остальных - нулю. В этом случае М. п. равна произведению волновых ф-ций

$$\rho(x, x') = \psi_k(x) \psi_k^*(x').$$

В общем случае М. п. нельзя представить в такой форме, преобразуя волновые ф-ции. Описание системы с помощью М. п. является неполным с точки зрения квантовой механики, т. к. оно не основано на максимально полном наборе данных, как при описании с помощью волновой ф-ции, но в статистич. механике эта "неполнота", как правило, не является недостатком. Полное описание системы очень большого числа частиц не только чрезвычайно сложно, но и излишне, поскольку для таких систем проявляются статистич. закономерности. Однако для осн. состояния квантовомеханич. систем с большим числом частиц иногда удаётся в нек-ром приближении теоретически рассчитать волновые ф-ции и пользоваться чистым ансамблем.

Физ. смысл М. п. можно пояснить, рассматривая подсистему с координатами с квантовомеханич. изо-лиров. системы с координатами q, x , к-рая описывается волновой ф-цией $\Psi(q, x)$. Ср. значение величины \hat{A} ,

относящейся к подсистеме и зависящей лишь от x, равно

$$\bar{A} = \iint \Psi^*(q, x) \hat{A} \Psi(q, x) dq dx.$$

Определяя линейный оператор \hat{A} в матричном координатном представлении с помощью соотношения

$$\hat{A}\psi(q,x) = \int A(x,x')\psi(q,x')dx',$$

получаем для ср. значения оператора выражение

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \iiint \psi^*(q,x')\psi(q,x)A(x,x')dx dx' dq = \\ &= \iint \rho(x',x)A(x,x')dx dx' = \text{Sp}(\rho\hat{A}),\end{aligned}$$

где

$$\rho(x,x') = \int \psi(q,x)\psi^*(q,x')dq —$$

М. п. подсистемы x . Диагональные элементы М. п.

$\rho(x, x')$ определяют вероятности координат подсистемы. Т. о., состояние подсистемы описывается не волновой ф-цией, а М. п.

М. п. обладает след. свойствами: из нормировки вероятности вытекает, что

$$\text{Sp}\rho = \sum_k w_k = 1,$$

М. п. - эрмитова, т. е. $\rho(x, x') = \rho^*(x', x)$, и, кроме того,

симметрична относительно переменных x_1, \dots, x_N (или x'_1, \dots, x'_N), включая спиновые переменные, для Базе -Эйнштейна статистики и антисимметрична для [Ферми](#) - Дирака статистики.

Если М. п. удовлетворяет условию $\rho^2 = \rho$, то рассматриваемая система находится в чистом состоянии и обладает определ. волновой ф-цией. Действительно, когда ρ приведено к диагональной форме, это означает, что к-л. один из матричных элементов ρ_{nn} равен 1, а остальные элементы равны нулю. Для любой физ. величины \hat{A} тогда имеем $\bar{A} = A_{nn}$, что соответствует наличию определ. волновой ф-ции ψ_n . В этом случае нет необходимости вводить М. п.

М. п. удовлетворяет квантовому ур-нию Лиувилля

$$i\hbar\partial\rho/\partial t = [H,\rho] = H\rho - \rho H,$$

аналогичному ур-нию Лиувилля в классич. статистич. механике. Это ур-ние получается из того факта, что $\psi_R(x)$ удовлетворяет ур-нию Шрёдингера. В

стационарном состоянии $\partial\rho/\partial t = 0$ и $[H, \rho] = 0$, т. е. М. п.- интеграл движения. Это свойство является исходным при построении равновесных статистич. ансамблей и перенесении идей Гиббса в квантовую статистику. Напр., для микроканонич.

ансамбля $w(\mathcal{E}_k) = \text{const}$ при $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_k \leq \mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}$, $\Delta\mathcal{E} \ll \mathcal{E}$ и $w = 0$ вне этого интервала, где \mathcal{E}_k - собств. значение [гамильтониана](#) H . Для канонич. ансамбля

$$w(\mathcal{E}_k) = \exp [(F - \mathcal{E}_k)/\theta]$$

(F - свородная энергия, или энергия Гельмголь-ца; $\theta = kT$; T - абс. темп-ра). В этом случае

$$\rho = \exp[(F - H)/\theta] \text{ или, в матричной форме,}$$

$$\rho(x, x') = \sum_k \psi_k^*(x') \exp [(F - H)/\theta] \psi_k(x).$$

М. п. применяют в теории необратимых процессов. Если при $t \rightarrow \infty$ система с гамильтонианом H находилась в состоянии статистич. равновесия, а затем адиабатически было включено внеш. возмущение H_t (напр., вызванное электрич. или магн. полем), зависящее от времени, то с помощью $\rho(t)$ можно найти реакцию системы на внеш. возмущение. В линейном приближении по внеш. возмущению

$$\rho(t) = \rho_0 + (ih)^{-1} \int_{-\infty}^t \exp \left\{ iH(\tau - t)/\hbar \right\} \left[H'_\tau, \rho_0 \right] \times \\ \times \exp \left\{ -iH(\tau - t)/\hbar \right\} d\tau,$$

ρ_0 - статистич. оператор в состоянии равновесия. Отсюда для ср. значения оператора получим

$$\bar{A} = \langle \hat{A} \rangle + (ih)^{-1} \int_{-\infty}^t \langle [\hat{A}(t), H'_\tau(\tau)] \rangle d\tau,$$

$\langle \dots \rangle = \text{Sp}(\rho_0 \dots)$ и операторы взяты в гейзенберговском представлении:

$$\hat{A}(t) = e^{iHt/\hbar} \hat{A} e^{-iHt/\hbar}, \quad H'_\tau(\tau) = e^{iH\tau/\hbar} H'_\tau e^{-iH\tau/\hbar}.$$

Эти ф-лы можно представить через двухвременные запаздывающие [Грина функции](#), что используют в теории электропроводности и магн. [резонанса](#).

М. п. применяют для построения операторов плотности комплексов молекул, удовлетворяющих цепочке Боголюбова уравнений, с помощью к-рой можно обосновать кинетич. ур-ние квантового газа.

М. п. используют в теории поляризов. пучков частиц со спином (магн. моментом) или фотонов. Напр., М. п. пучка частиц со спином $\pm 1/2$ в смешанном состоянии имеет вид

$$\rho = w_a |\chi_a\rangle\langle\chi_a| + w_b |\chi_b\rangle\langle\chi_b|, \quad w_a + w_b = 1,$$

$|\chi_a\rangle, |\chi_b\rangle$ - спиновые ф-ции двух разл. суперпозиций состояний $|+1/2\rangle, |-1/2\rangle$. М. п. в представлении спиновых ф-ций $|\pm 1/2\rangle$ даётся выражением

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1 - P_z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (e + \sum_i P_i \sigma_i),$$

где $P_i = \text{Sp}(\rho \sigma_i)$ - i-я компонента поляризации, σ_i - матрицы Паули, e - единичная матрица. М. п. пучка фотонов с разл. поляризацией имеет аналогичный вид и зависит от трёх Стокса параметров, описывающих степени линейной и круговой поляризации относительно разл. осей.

Смешанный ансамбль частиц в разл. состояниях угл. момента $\langle JM | \rho | J'M' \rangle$: $|JM\rangle$ описывается М. п. с элементами

$$\rho = \sum_{JJ'MM'} \langle J'M' | \rho | JM \rangle | J'M' \rangle \langle JM |.$$

Для того чтобы учесть симметрию, связанную с угл. моментом частиц ансамбля, удобно разложить ρ по неприводимым тензорным операторам угл. моментов

$$T(J'J)_{KQ}$$

$$\rho = \sum_{JJ'KQ} \langle T(J'J)_{KQ}^+ \rangle T(J'J)_{KQ},$$

где

$$|J' - J| \leq K \leq J' + J, \quad -K \leq Q \leq K,$$

$$T(J'J)_{KQ} = \sum_{MM'} (-1)^{J-M} (J'M', J-M | KQ) | J'M' \rangle \langle JM |,$$

$(J'M', J-M | KQ)$ - Клебша - Гордана коэффициенты, K, Q - полный момент и его z-компонента, $T(J'J)_{KQ}$ -

матрица, имеющая $2J' + 1$ строк и $2J + 1$ столбцов.

Величины

$$\langle T(J'J)_{kQ}^+ \rangle = \text{Sp}(\rho T(J'J)_{kQ}^+)$$

наз. мультиполями состояния и характеризуют свойства поляризации и когерентности пучков. Три параметра (при $J' = J$) $\langle T(J)_{10}^+ \rangle$ $\langle T(J)_{20}^+ \rangle$ с $Q = \pm 1, 0$ наз. вектором ориентации и характеризуют средний по ансамблю угл. момент. Тензор 2-го ранга наз. тензором в l -строенности, он пропорционален ср. сферич. компонентам тензора электрич. квадрупольного момента.

25. Явления пересечения уровней и антипересечения

26. Магнитный резонанс, зависимость формы сигнала от мощности радиочастотного поля

Магнитный резонанс определяется как общее название группы физических явлений, в основе которых лежит избирательное поглощение электромагнитных волн определенной длины веществом, помещенным в магнитное поле. Это явление обусловлено тем, что микрочастицы вещества (атомы, молекулы, ионы) обладают магнитным дипольным моментом μ . Наличие постоянного магнитного момента атома (или ядра) возможно лишь в том случае, если частица обладает полным механическим моментом $J = L + S$. Полный механический момент атома J и его магнитный момент μ связаны соотношением: $\mu = \gamma \cdot J$, (B.1) где γ – гиромагнитное отношение, по порядку величины равно e/mc для частицы, обладающей массой m . В постоянном магнитном поле H на магнитный момент μ действует момент сил $M_c = [\mu \times H]$. С другой стороны из механики известно, что $M_c = dJ/dt$. Учитывая, что из (B.1) следует $d\mu/dt = \gamma \cdot dJ/dt$, получаем уравнение движения вектора μ : $d\mu/dt = \gamma \cdot [\mu \times H]$ (B.2) Это уравнение описывает прецессию вектора μ вокруг направления постоянного магнитного поля H . Угловая скорость прецессии (частота Лармора) связана с внешним полем соотношением: $\omega = \gamma \cdot H$ (B.3) Следует отметить, что значение ω не зависит от угла θ между направлением μ и H , так что частота прецессии постоянна. Энергия же магнитного момента в постоянном магнитном поле зависит от их взаимной ориентации: $E = -\mu \times H = -\mu \times H \cdot \cos\theta$ (B.4) Теперь приложим высокочастотное магнитное поле с круговой поляризацией, вектор напряженности которого перпендикулярен постоянному полю H , а направление вращения совпадает с направлением прецессии магнитного момента μ . В общем случае вращающееся поле может иметь компоненты как вдоль постоянно-го поля H , так и перпендикулярные ему. Однако возмущающее действие переменного поля будет целиком определяться лишь перпендикулярной составляющей. На практике вместо вращающегося поля обычно используют линейно поляризованное, которое можно представить как сумму двух полей, вращающихся с одинаковой частотой в противоположных направлениях. При этом с магнитным моментом взаимодействует лишь одна из магнитных компонент круговой поляризации, направление вращения которой совпадает с направлением прецессии магнитного момента микрочастицы. Другая компонента переменного поля, которая вращается в противоположном направлении, с дипольным моментом взаимодействовать не будет, так как их взаимная ориентация будет очень быстро изменяться (расстройка = 2ω), и результат будет нулевой. Воздействие переменного магнитного поля приводит к появлению вращающегося момента, стремящегося отклонить дипольный момент μ от его равновесного положения. Если частота прецессии ω и частота переменного поля не совпадают, то среднее значение вращающегося момента равно нулю. При совпадении частоты приложенного переменного

магнитного поля с частотой прецессии, амплитуда последней будет увеличиваться, т.е. будет увеличиваться угол между направлением постоянного магнитного поля и магнитным моментом. При этом согласно (В.4) будет возрастать энергия магнитного момента за счет поглощения энергии переменного магнитного поля. Описанное явление называется магнитным резонансом. В приведенном выше описании использовались классические представления взаимодействия магнитных моментов с магнитным полем. При квантовомеханическом подходе надо, прежде всего, учитывать, что энергетический спектр любой квантовой системы дискретен. Энергия электронов в атомах квантуется. При этом энергетические уровни при отсутствии внешних полей вырождены – каждому уровню отвечает несколько квантовых состояний. В нашем случае вырождение связано с независимостью энергии атома от ориентации его механического момента J и связанного с ним магнитного момента μ . Во внешнем поле вырождение снимается и каждый энергетический уровень расщепляется на несколько подуровней (в электрическом поле – эффект Штарка, в магнитном – эффект Зеемана). При этом величина расщепления пропорциональна напряженности внешнего поля. Для эффекта Зеемана разность энергий между подуровнями пропорциональна внешнему магнитному полю: $\Delta E = \mu H/J$. Учитывая что $\mu = g\mu_B J$, где магнетон Бора $\mu_B = e\hbar/2mc$, получаем условие резонанса: $\hbar\omega = g\mu_B H$, (В.5) или: $\omega = \gamma H$, (В.6) где $\gamma = g \cdot e/2mc$, а величина g , называемая g -фактором, фактором Ланде, или фактором спектроскопического расщепления, вводится для учета вклада в магнитный момент орбитального и спинового момента количества движения. Так для орбитального движения электронов имеем $\mu_L = g_L \mu_B L$, где L – орбитальное квантовое число, и $g = g_L = 1$. Соответственно для спинового движения $\mu_S = g_S \mu_B S$, где S – спиновое квантовое число и для g -фактора квантовая механика дает значение $g_S = 2.0023$, однако в большинстве случаев можно считать $g_S = 2$. В общем случае, когда атом имеет как орбитальный, так и спиновый момент количества движения, величина g зависит от природы связи между ними. В случае L-S связи результирующий момент описывается квантовым числом J и соответствующее ему значение g -фактора при $g_L = 1$ и $g_S = 2$ определяется из выражения: $g = 3/2 - [L(L + 1) - S(S + 1)] / 2J(J + 1)$ (В.7) Поведение системы магнитных моментов во внешнем поле будет весьма существенно зависеть от взаимодействия парамагнитных частиц друг с другом и с остальными окружающими их частицами. Внешнее переменное поле будет вызывать как переходы с нижних уровней на верхние, так и с верхних на нижние. В обычных условиях заселенность нижних энергетических уровней больше, чем верхних, поэтому преобладают переходы снизу вверх, сопровождающиеся поглощением энергии. Это вызывает выравнивание населенностей уровней, что приводит к прекращению поглощения радиочастотной энергии, так как число переходов снизу вверх становится равным числу переходов сверху вниз (происходит так называемое насыщение). Отсюда следует, что в системе изолированных магнитных моментов стационарное поглощение происходить не может. Однако реально любая система магнитных моментов взаимодействует с окружающей ее решеткой. Термин “решетка” обычно понимают шире, чем просто кристаллическая решетка, называя так все остальные степени свободы после магнитных. Поэтому этот термин применяют и для аморфных веществ и даже для жидких, когда никакой решетки в буквальном смысле нет. Различают два вида взаимодействий системы магнитных моментов: спин-спиновые и спин-решеточные взаимодействия. Это связано с тем, что обычно установление равновесного состояния можно рассматривать как двухступенчатый процесс: сначала устанавливается равновесие внутри спин-системы, т.е. внутри системы магнитных моментов, а затем происходит обмен энергией между спин-системой и решеткой. При описании магнитных свойств часто рассматривают не отдельные магнитные моменты μ , а вводят вектор макроскопической намагниченности M – магнитный момент единицы объема. При отсутствии внешнего магнитного поля все моменты μ ориентированы произвольно и

находятся в состоянии теплового равновесия. Если взять все проекции μ_z , то их сумма для единицы объема равна нулю, так как число моментов с проекцией μ_z равно числу моментов с проекцией $-\mu_z$, т.е. $M = 0$. Если теперь включить постоянное поле H , направленное по оси Z , то ориентация по полю для магнитных моментов более выгодна - это нижний магнитный уровень энергии, а против поля - верхний. Поэтому, когда установится равновесное состояние, число моментов с проекцией μ_z будет больше числа моментов с проекцией $-\mu_z$. Следовательно, возникнет суммарная проекция $M_z = |M_0|$ - макроскопическая намагниченность единицы объема. При мгновенном включении поля H , M_0 устанавливается не сразу, а за некоторое время T_1 так как переориентация магнитных моментов происходит постепенно. Было установлено, что скорость изменения компоненты намагниченности M_z пропорциональна отклонению M_z от равновесного значения, т.е. $\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$. Поскольку, как мы уже видели, непосредственно перед включением поля $M_z = 0$, то интегрирование дает $M_z = M_0 \exp(-t/T_1)$. Так как изменение ориентации магнитного момента в магнитном поле влечет изменение его энергетического состояния, то установление равновесного значения намагниченности происходит за счет обмена энергией между спин-системой и решеткой. Поэтому время T_1 называют временем спин-решеточной релаксации, или временем продольной релаксации (так как оно определяет время установления равновесной намагниченности M_0 , которая направлена вдоль внешнего поля H). По аналогии с компонентой намагниченности M_z составляются уравнения для компонент M_x и M_y . Здесь надо учесть, что равновесное значение этих компонент равно нулю, поскольку проекция каждого элементарного момента μ на плоскость XOY вращается с частотой прецессии и фаза этого вращения у каждого момента произвольна. $\frac{dM_x}{dt} = -\omega M_y$, $\frac{dM_y}{dt} = \omega M_x$. Точно также выглядит уравнение и для M_y . Время T_2 носит название времени спиновой релаксации. Времена релаксации определяют ширину линии магнитного резонанса $\Delta\omega$. Поскольку в большинстве случаев $T_2 \ll T_1$, то можно считать, что $\Delta\omega \approx 1/T_2$. Как известно, все вещества по своим макроскопическим магнитным свойствам подразделяются на три обширные группы. Диамагнитные вещества. При помещении вещества в постоянное внешнее магнитное поле электроны атомов изменяют характер своего движения таким образом, что создают свое магнитное поле, пропорциональное внешнему, но противоположное по направлению. Поскольку электроны есть в любом атоме, то диамагнетизм присущ всем веществам. Однако поле диамагнетизма чрезвычайно слабое, поэтому наблюдать его можно лишь в тех случаях, если оно не маскируется другими магнитными эффектами. Классическим примером диамагнитных веществ являются так называемые диамагнитные атомы, атомы которых не имеют собственного магнитного момента. Парамагнитные вещества. Парамагнетизм появляется у тех веществ, которые содержат множество слабо взаимодействующих между собой магнитных моментов. Эти магнитные моменты могут быть обусловлены свободными электронами, целыми атомами, ионами или молекулами, в которых имеются нескомпенсированные электроны. Незаполненные электронные оболочки создают магнитный дипольный момент орбитального или спинового происхождения. К числу наиболее известных парамагнетиков относятся вещества, содержащие ионы группы железа и ионы редкоземельных элементов. Парамагнетизм также наблюдается у свободных радикалов (эти химические соединения имеют неспаренные электроны), у молекул с нечетным числом электронов и у некоторых молекул с четным числом электронов, обладающих отличным от нуля результирующим моментом количества движения. Парамагнетизм дает положительную магнитную восприимчивость, которая в большинстве случаев превышает отрицательную диамагнитную восприимчивость, хотя и остается малой. Динамические свойства парамагнитных веществ - это основная тема при рассмотрении электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Ферромагнитные вещества. Ферромагнетизм

свойственен веществам, которые, как и парамагнетики, имеют элементарные магнитные моменты, но последние сильно связаны между собой посредством квантовомеханических сил, называемых обменными силами. Взаимодействие ферромагнетиков в постоянном магнитном поле с радиочастотным полем составляет основу ферромагнитного резонанса (ФМР).

27. Магнитометры на атомных полях. Стандарты частоты
28. Взаимодействие двухуровневой газовой среды с монохроматическим световым полем.
29. Взаимодействие монохроматической волны с трехуровневой газовой средой
30. Нестационарные эффекты: оптическая нутация, затухание свободной индукции, световое эхо

ОПТИЧЕСКАЯ НУТАЦИЯ - колебательное поведение процессов поглощения и испускания оптич. [излучения](#), обусловленное колебаниями разности населённости уровней энергии вещества при его взаимодействии с сильным резонансным эл--магн. полем. О. н. - нестационарный эффект, проявляющийся, когда включение взаимодействия вещества с резонансным полем происходит за время, значительно меньшее времени релаксации квантового перехода (см. [Двухуровневая система](#)). Физ. природа О. н. заключается в следующем. Пусть в момент времени $t = 0$ мгновенно включается световое поле $E = E_0 \cos \omega t$, частота которого ω совпадает с частотой ω_{ba} разрешённого перехода между уровнями энергии a и b частиц вещества (атомов, молекул и т. д.). Под действием излучения разность населённостей этих уровней в отсутствие релаксации осциллирует с частотой Раби $\Omega = d_{ab} E_0 / \hbar$ (d_{ab} - матричный элемент дипольного момента), т. е. квантовая система периодически переходит из нижнего состояния в верхнее и обратно. Соответственно чередуются процессы поглощения и индуцир. испускания излучения. В результате световая волна на выходе из среды оказывается промодулированной по амплитуде с частотой Ω

Термин "нутация" заимствован из теории [гироскопов](#). Его использование основано на том, что ур-ния для двухуровневой системы, описывающие эволюцию отклика вещества на воздействие резонансного эл--магн. излучения, в векторном представлении аналогичны ур-ниям для симметричного волчка. Согласно этим ур-ниям, вектор Блоха, изображающий мгновенное состояние системы, прецессирует под действием излучения на интервалах времени $t \ll T_2$ (T_2 - время поперечной релаксации) вокруг определённого

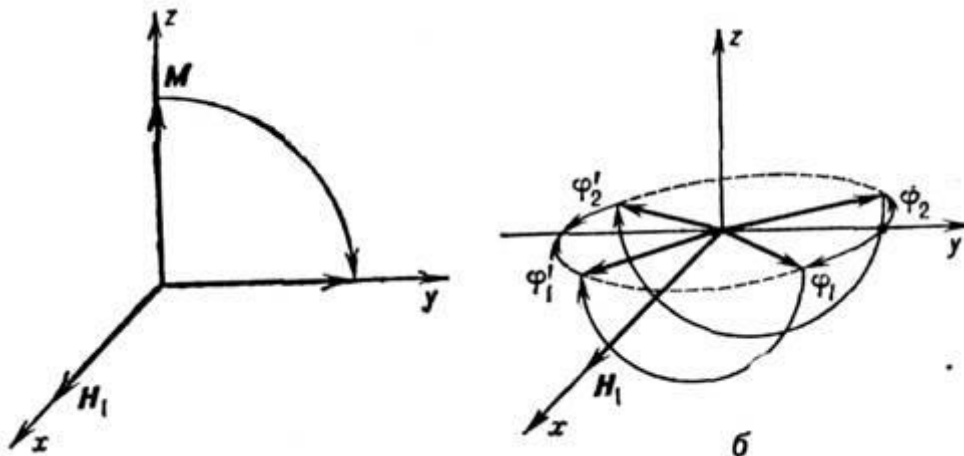
направления с частотой $\Omega' = \sqrt{(\omega - \omega_{ba})^2 + \Omega^2}$, что соответствует изменению угла прецессии волчка, т. е. нутации. Нутационное движение вектора Блоха отражает колебательное поведение амплитуды наведённого полем дипольного момента резонансной частицы и разности населённостей её уровней энергии.

В оптически тонких средах эффект О. н. проявляется в виде затухающих [колебаний](#) огибающей импульса резонансного излучения на выходе из среды. Причиной затухания в первую очередь являются процессы релаксации, которые приводят к уменьшению амплитуды нутационных колебаний отклика резонансных частиц, а следовательно, и к постепенному уменьшению глубины модуляции прошедшей волны. Если линия резонансного перехода уширена неоднородно, то значит. роль играет также т. н. [когерентный](#) механизм затухания: нутационные колебания отклика частиц, имеющие разл. значения

w_{ba} происходят с разными частотами, что приводит к затуханию ср. по ансамблю [осцилляции](#) разности населённости и амплитуды резонансной поляризации.

Для регистрации эффекта О. н. используются разл. методы: возбуждение резонансного перехода мощными световыми импульсами с длительностью $\tau \ll T_2$; включение взаимодействия оптич. излучения со средой при помощи настройки частоты перехода в [резонанс](#) с излучением лазеров непрерывного действия за счёт штарковского сдвига (см. [Штарка эффект](#)) спектральной линии в импульсном электрич. поле; быстрое переключение частоты генерации лазеров. Кроме модуляции резонансного излучения эффект О. н. проявляется в виде колебаний фототока, обусловленного фотоионизацией возбуждённых атомов, а также в виде колебаний [интенсивности излучения](#), генерируемого за счёт резонансных параметрич. взаимодействий. Своеобразное проявление О. н. в оптически плотных средах - эффект [самоиндуцированной прозрачности](#). Эффект О. н. является основой ряда методов когерентной [лазерной спектроскопии](#). Его применение в первую очередь связано с возможностью прямых измерений матричных элементов квантовых переходов. Эффект О. н. наблюдался также и в случае многофотонных переходов - при двухфотонном поглощении (см. [Многофотонное поглощение](#)) и вынужденном комбинац. [рассеянии света](#).

СПИНОВОЕ ЭХО - явление повторного возникновения сигналов ядерной или электронной магн. индукции, обусловленное фазировкой спиновых магн. моментов под действием радиочастотных импульсов. Простейший вид С. э. открыт Э. Ханом (E. Hahn) в 1950. Образец, содержащий ядра со спином $I \neq 0$ и гиромagn. отношением γ , помещают в пост. магн. поле H и подвергают действию радиочастотных импульсов линейно поляризованного магн. поля $2H_1 \cos \omega t$, удовлетворяющего условиям [ядерного магнитного резонанса](#) (ЯМР): $H_1 \perp H$; $\omega = \gamma H$. Удобно перейти в систему координат, вращающуюся с частотой ω вокруг оси $z \parallel H$ в ту же сторону, что и ларморовская прецессия ядерных спинов. В этой системе координат циркулярно поляризованная в указанном направлении компонента радиочастотного поля становится статической и определяет направление оси x . Равновесная ядерная [намагниченность](#) M , первоначально направленная вдоль H , после включения поля H_1 начинает прецессировать вокруг него с угл. частотой γH_1 и через время $t_1 = \pi/2\gamma H_1$ оказывается направленной вдоль оси y (рис., а). В этот момент первый импульс РЧ-поля ($\pi/2$ -импульс) выключается.



Спиновое эхо в неоднородном магнитном поле (вращающаяся система координат): а - поворот намагниченности M под действием $\pi/2$ -импульса; б - расфазировка спинов, имеющих различные частоты прецессии, и их повторная фазировка после π -импульса.

Последующая прецессия вектора M вокруг H в плоскости xu наводит в приёмной катушке [спектрометра](#) ЯМР сигнал свободной индукции. Со временем этот сигнал затухает (поперечная релаксация), т. к. ядерные спины находятся в разных локальных магн. полях и, как следствие, имеют различающиеся частоты прецессии. Это связано как с неоднородностью внеш. магн. поля H , так и с внутр. магн. полями, создаваемыми

$$T_2^* \approx 1/\gamma\Delta H$$

ядрами друг на друге. Эфф. время поперечной релаксации T_2^* , где ΔH - ширина линии ЯМР. Если локальные поля постоянны во времени (напр., обусловлены неоднородностью поля H), то прецессия спинов оказывается обратимой и возможно наблюдение С. э. На рис. (б) показаны траектории движения двух ядерных спинов. Угл. частоты их прецессии отличаются от ω_0 на малые величины и равны соответственно $\omega_0 + \delta_1$ и $\omega_0 - \delta_2$, поэтому во вращающейся системе координат они поворачиваются

в плоскости xu за время t на углы $\varphi_1 = \delta_1 t$ и $\varphi_2 = -\delta_2 t$ от оси u . Если теперь подать на образец второй радиочастотный импульс, аналогичный первому, но с длительностью $t_2 = 2t_1$ (π -импульс), то спины повернутся вокруг оси x на угол π и

займут положения и $\varphi_2' = \pi - \varphi_2$. Двигаясь затем с прежними $\varphi_1' = \pi - \varphi_1$ угл. скоростями и в том же направлении, оба спина спустя время t после второго импульса одновременно достигнут направления $-u$, т. е. произойдут фазировка ядерных магн. моментов и повторное появление сигнала индукции. Описанный механизм С. э.

действует при условии $t_2 \ll T_2^*$, что эквивалентно требованию $H_1 \gg \Delta H$.

В действительности восстановление сигнала свободной индукции методом С. э. не может быть полным: потери обусловлены зависящими от времени внутр. локальными полями. Зависимость величины сигнала С. э. от времени $2t$ позволяет измерять истинное время поперечной релаксации T_2 . Так же исследуют структуру спектров ЯМР, скрытую неоднородным уширением.

Существуют разл. модификации описанного варианта С. э. Трёхимпульсное С. э. делает возможным измерять наряду с T_2 время продольной релаксации T_1 . Многоимпульсные [когерентные](#) методы позволяют на неск. порядков повысить чувствительность и разрешающую способность ЯМР-спектроскопии.

Методы С. э. используют также в [ядерном квадрупольном резонансе](#) и [электронном парамагнитном резонансе](#), хотя при этом трудно выполнить условие $H_1 \gg \Delta H$. Большим своеобразием отличается С. э. в ферромагнетиках и антиферромагнетиках.

Явления, аналогичные С. э., характерны и для систем иной природы, обладающих дискретным набором квантовых энергетич. уровней, уширенных статическими случайными полями. Известны, в частности, [фотонное эхо](#), [поляризац. эхо](#), фононное эхо и др.

31. Определение лэмбовского и изотопического сдвигов, СТС, фундаментальных констант методами лазерной спектроскопии

ЛЭМБОВСКИЙ СДВИГ уровней - смещение уровней энергии связанных состояний электрона во внеш. поле, обусловленное [радиационными поправками](#). Наиб.

интерес (в отношении сравнения теории с экспериментом) представляют радиац. поправки к спектру атома водорода и водородоподобных ионов.

Ур-ние Дирака для электрона в кулоновском поле точечного ядра предсказывает вырождение уровней энергии связанных состояний, обладающих одними и теми же главным квантовым числом ли квантовым числом полного момента j , но разными значениями квантового числа орбитального момента $l=j \pm 1/2$. Так, например, состояния $2S_{1/2}(n=2, j=1/2, l=0)$ и $2P_{1/2}(n=2, j=1/2, l=1)$ должны иметь одну и ту же энергию.

Эксперим. указания на несовпадение уровней энергии и атома водорода появились в 1934-39 в $2S_{1/2}$ результате $2P_{1/2}$ тщательных спектроскопич. исследований линий серии Бальмера. Было обнаружено, что величина тонкого расщепления (см. Тонкая структура) меньше, чем это следовало из теории Дирака. Такое несовпадение могло быть объяснено тем, что уровень расположен выше уровня $2P_{1/2}$ приблизительно $2S_{1/2}$ на 1000 МГц. Однако вследствие доплеровского уширения спектральных линий точность экспериментов была невелика, что вызвало сомнения в реальности обнаруженного сдвига этих уровней.

В 1947 У. Э. Лэмб (W. E. Lamb) и Р. Ризерфорд (R. Retherford) посредством разработанного ими радиоспектроскопич. метода однозначно показали, что уровень $2S_{1/2}$ действительно смещён относительно уровня $2P_{1/2}$ на 1000 МГц [1]. Это открытие (Нобелевская премия, 1955), а также теоретич. соображения, высказанные Х. Бете (H. Bethe), послужили толчком для всего последующего развития квантовой электродинамики (КЭД), к-рая и дала исчерпывающее объяснение природы Л. с. Физической его причиной являются квантовые флуктуации вакуума эл--магн. и электрон-позитронного полей, к-рые меняют потенц. энергию $V(r) = -Ze^2/r$ взаимодействия электрона с ядром (Ze - заряд ядра, r - расстояние от ядра).

Качественно понять природу и оценить порядок величины лэмбовского смещения можно из след. соображений. Нулевые колебания эл--магн. поля напряжённости -

соответственно волновой $E = \sum_{k, \mu} E_{k, \mu} \exp(-i\omega_k t)$ вектор и
поляризация фотона частоты $\omega_k = ck$ вызывают "дрожание" электрона со ср. значением квадрата амплитуды

$$\overline{\delta r^2} = \sum_{k, \mu} \frac{e^2}{m^2} \frac{E_{k, \mu}^2}{\omega_k^4} \approx \frac{2\alpha}{\pi} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \ln(Z\alpha)^{-2}.$$

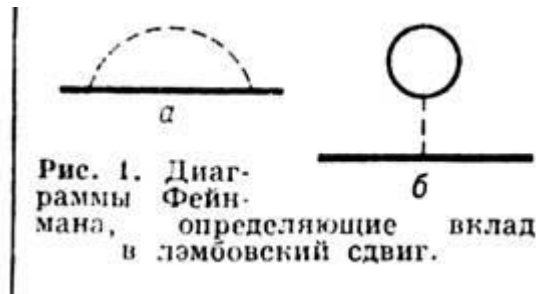
Здесь m - масса электрона, α - постоянная тонкой структуры ($\alpha \approx 1/137$). Большой логарифмич. множитель (для не слишком тяжёлых элементов параметр $Z\alpha \ll 1$) возникает в результате интегрирования по спектру нулевых колебаний в пределах от характерной энергии атома $mc^2(Z\alpha)^2$ до энергии покоя электрона mc^2 . "Дрожание" электрона приводит к положит. добавке к потенциалу взаимодействия $\delta V = 1/6 \overline{\delta r^2} \partial^2 V / \partial r^2$ и, соответственно, к сдвигу атомного уровня вверх на величину

$$\delta \mathcal{E} = \frac{1}{6} \overline{\delta r^2} \langle \partial^2 V / \partial r^2 \rangle = \frac{2\pi}{3} \overline{\delta r^2} Ze^2 w,$$

пропорциональную вероятности w нахождения электрона в точке $r=0$, k -рая максимальна для S -состояния из-за отсутствия центробежного потенц. барьера ((. . .) означают квантовое усреднение по состоянию электрона). Тогда для состояний с $l=0$

$$\delta \mathcal{E}_{n0} = \frac{4mc^2}{3\pi n^3} \alpha (Z\alpha)^4 \ln (Z\alpha)^{-2};$$

для состояний с $l \neq 0$ смещение оказывается существенно меньше. Относит. величина радиац. сдвига $|\delta \mathcal{E}_{nl}/\mathcal{E}_{nl}| \sim \alpha (Z\alpha)^2 \ln (1/Z\alpha)$ составляет 10^{-6} . Приведённая оценка соответствует осн. вкладу в Л. с., возникающему от собственно энергетич. [Фейнмана диаграммы](#), представленной на рис. 1, а. Сплошная жирная линия изображает электрон в поле ядра, пунктирная - процесс виртуального испускания и поглощения фотона связанным электроном. Эта диаграмма содержит, в частности, вклад от [аномального магнитного момента](#) электрона.



Другим радиационным эффектом является [поляризация вакуума](#) вокруг точечного заряда ядра из-за виртуального рождения и аннигиляции электрон-позитронных пар (рис. 1, б). [Поляризация](#) вакуума искажает кулоновский потенциал, увеличивая эффективный заряд ядра на расстояниях порядка комптоновской длины волны электрона \hbar/mc , что приводит к отрицат. поправке к энергии уровня. В водородоподобных атомах радиус боровской орбиты электрона $r_0 = \hbar^2/Zme^2$ значительно больше расстояния \hbar/mc . Поэтому указанная поправка оказывается малой по сравнению с вкладом диаграммы 1, а, так что результирующий сдвиг уровня положителен. Напротив, в *мюонных атомах* Л. с. определяется в основном эффектом поляризации электрон-позитронного вакуума, поскольку из-за большой массы мюона радиус его боровской орбиты приблизительно в 200 раз меньше r_0 . В результате, напр., в мюонном атоме водорода уровень $2S_{1/2}$ лежит ниже уровня $2P_{1/2}$.

В низшем порядке по α и $Z\alpha$ Л. с. атомных уровней равны:

$$\delta \mathcal{E}_{n0} = \frac{4mc^2}{3\pi n^3} \alpha (Z\alpha)^4 \left[\ln (Z\alpha)^{-2} + L_{n0} + \frac{19}{30} \right],$$

$$\delta \mathcal{E}_{nlj} = \frac{4mc^2}{3\pi n^3} \alpha (Z\alpha)^4 \left[L_{nl} + \frac{3}{8} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} \right], \quad l \neq 0.$$

Логарифм Бете L_{nl} не зависит от Z и находится численно. Напр., для состояний с $n=2$ $L_{20} = -2,812$, $L_{21} = 0,030$. Для разности энергий $2S_{1/2}$ - и $2P_{1/2}$ -состояний атома водорода получаем $\delta_H = \mathcal{E}(2S_{1/2}) - \mathcal{E}(2P_{1/2}) = 0,41mc^2\alpha^5$, что соответствует частоте 1050 МГц.

Последоват. метод вычисления поправок к уровням энергии основан на использовании точной релятивистской кулоновской ф-ции Грина для электронных линий в диаграммах типа 1, а и 1, б. Однако из-за отсутствия замкнутого выражения для ф-ции Грина такой подход связан с серьёзными вычислит. трудностями и полностью не реализован.

В еовр. теории Л. с. учтены ведущие поправки высших порядков по константе связи $Z\alpha$, поправки второго порядка по α в собств. энергии, аномальном магн. моменте и поляризации вакуума, а также эффекты, связанные с конечностью массы и радиуса протона.

В табл. 1 приведены наиб. известные теоретич. значения Л. с. в атоме водорода, полученные Г. В. Эриксоном [2] и П. И. Мором [3]. Осн. источником расхождения их результатов, к-рое составляет 0,045 МГц и выходит за пределы погрешностей, является разный метод учёта эффектов связности высших порядков в однофотонной собственно энергетич. диаграмме, однако до конца причина расхождения не выяснена.

Первое точное измерение δ_H было выполнено С. Трибвассером, Э. С. Дейхоффом и У. Э. Лэмбом в 1950-53 радиоспектроскопич. методом [4], аналогичным первоначальному методу Лэмба-Ризерфорда. Значит. прогресс в повышении точности

измерения δ_H был достигнут при. использовании пучков быстрых атомов водорода (с энергией ~20-100 кэВ) [5, 6], но и в этом случае точность не превышала ~0,01 МГц. Это объясняется в первую очередь тем, что во всех рассмотренных методах процедура измерения состояла в получении резонансной кривой перехода $2S_{1/2} - 2P_{1/2}$,

В работах [7, 8] измерение δ_H было выполнено при помощи двойного [атомного интерферометра](#). Процедура измерения состояла в определении выхода $2P$ -атомов в зависимости от приращения расстояния (L) между входной и выходной системами [интерферометра](#) при пост. значениях напряжённостей локализованных в них электрич. полей. Как и в др. экспериментах с быстрыми атомами, измерялся не сам Л.

с., а частота ν перехода ($2S_{1/2}, F=0$) - ($2P_{1/2}, F=1$) между компонентами сверхтонкой структуры $2S_{1/2}$ - и $2P_{1/2}$ -уровней (рис. 2), где F - квантовое число суммарного момента ядра и электрона. (Компоненты $2S_{1/2}$ -состояния с $F=1$ предварительно удалялись из пучка с помощью радиочастотных резонансных полей.) Т. о.,

$\delta_H = \nu + \nu_1 + \nu_2$; ν_1 и ν_2 , связанные со сверхтонким расщеплением уровней $2S_{1/2}$ и $2P_{1/2}$, приводят к добавке $\nu_1 + \nu_2 = 147,958$ МГц.

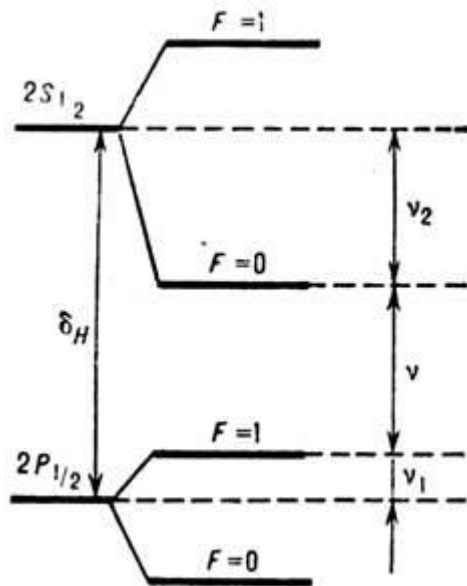


Рис. 2. Сверхтонкое расщепление $2S_{1/2}$ - и $2P_{1/2}$ -уровней атома водорода (масштаб не выдержан).

Интерференц. эффект описывается ф-цией

$$\cos \left\{ \frac{2\pi\nu}{v} \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{1/2} \cdot L \right\},$$

где v - скорость $2S_{1/2}$ -атомов. Скорость v измерялась по распадной кривой атома в $2P$ -состоянии: $\exp[-\gamma(L/v) \times (1 - v^2/c^2)^{1/2}]$ и выражалась через константу распада γ , к-рая была рассчитана с точностью $\sim 10^{-6}$. Величина v определялась путём подгонки теоретич. кривой к эксперим. точкам. Подгонка производилась в широком диапазоне изменения фазы косинуса, к-рый совершал пять осцилляции. В этом заключалось принципиальное отличие метода атомного интерферометра от др. методов (где обрабатывалась резонансная линия с одним максимумом), позволившее заметно повысить точность определения v (табл. 1).

Табл. 1. -Теоретические и экспериментальные значения лэмбовского сдвига в атоме водорода (в МГц)

Теория	Эксперимент
1057,9100 (100) [2]	1057,8620 (200) [5]
1057,8640 (140) [3]	1057,8450 (90) [6]
	1057,8514 (19) [7,8]

Интерес к прецизионному расчёту и измерению Л. с. в атоме водорода связан не только с неустранимым пока расхождением между наиб. точными известными теоретич. значениями δ_H , а также между теорией и экспериментом, но и с

возможностью извлечения информации о структуре и свойствах поправок, не связанных непосредственно с КЭД. В отличие от аномального магн. момента, Л. с. характеризует свойства связанного с ядром электрона, т. е. учитывает не только эффекты КЭД, но и эффекты, обусловленные структурой ядра. Для аномального магн. момента поправки, не зависящие от КЭД, лежат далеко за пределами точности измерений. Для Л. с. поправка, обусловленная конечным размером протона,

$$\delta'_H = \frac{mc^2 \cdot (Z\alpha)^4}{12} \frac{\langle r_p^2 \rangle}{(\hbar/mc)^2}$$

(где $\langle r_p^2 \rangle$ - ср. квадрат радиуса протона), находится в пределах точности совр. эксперимента. Для $\langle r_p^2 \rangle^{1/2} = 0,862$ ф поправка составляет 0,146 МГц. Достигнутая в эксперименте по определению Л. с. методом атомного интерферометра точность ~ 2 кГц позволяет в принципе определить радиус протона с погрешностью 0,007 ф, к-рая почти в два раза меньше, чем в экспериментах по упругому е - р-рассеянию. Эксперим. значения Л. с. для перехода в нек-рых водородоподобных атомах

приведены $2P_{1/2} - 2S_{1/2}$ в табл. 2.

Т а б л. 2. - Лэмбовский сдвиг в водородоподобных атомах (в МГц)

d 1059, 282 (64)	O ⁷⁺ 2215, 6 (75)* 10 ³
He ⁺ 14046,2 (12)	С1 ¹⁶⁺ 31, 19 (22)* 10 ⁶
He ⁺ (n = 3) 4183. 17	Ar ¹⁷⁺ 38, 0 (6)* 10 ⁶
(54) Li ⁺⁺ 62765 (21)	

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ СДВИГ -сдвиг друг относительно друга уровней энергии и спектральных линий атомов разд. изотопов одного хим. элемента; проявляется также во вращат. и колебат. спектрах молекул, содержащих разл. изотопы одного элемента. И. с. в спектрах изолированного атома может быть обусловлен неск. причинами. Одна из них связана с движением ядра относительно [центра инерции](#) атома (эффект массы). В системе центра инерции импульс ядра P равен сумме импульсов электронов $\sum p_i$. Учёт движения ядра приводит к появлению в гамильтониане атома члена:

$$\frac{P^2}{2M} = \frac{m}{M} \left\{ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq k} \frac{p_i p_k}{2m} \right\}, \quad (*)$$

где m - масса электрона, M - масса ядра. И. с. равен квантовомеханич. среднему от этой величины. Вклад в энергию атома, соответствующий первому члену суммы (*), наз. нормальным или боровским сдвигом, он равен

$$\Delta \mathcal{E}_H = (-m/M) \mathcal{E}, \quad \text{где } \mathcal{E} = \sum_i p_i^2 / 2m$$

энергия атома в случае неподвижного ядра. Вклад, вносимый в энергию атома вторым членом, наз. специфич. И. с. $\Delta \mathcal{E}_C$, он имеет чисто квантовый характер и возникает вследствие обменного взаимодействия атомных электронов. Сдвиг уровней за счёт эффекта массы наиб. важен для лёгких элементов с массовым числом $A < 60$; при $A \gg 60$ он исчезает. В случае тяжёлых изотопов ($A \gg 100$) осн. вклад в И. с. вносит эффект объёма. Внутри ядра конечного размера поле существенно отличается от поля точечного [заряда](#). Поэтому для электрона, проникающего в ядро, наблюдается сдвиг уровня энергии, возрастающий с

ростом радиуса ядра. В этом случае И. с. наз. сдвигом за счёт эффекта объёма. Такой И. с. наиб. важен в случае конфигураций, содержащих s-электроны, для которых максимум электронной **плотности** достигается на ядре. Для электронов с не равным нулю орбитальным моментом он значительно меньше. Исследование эффекта объёма позволяет получить ряд сведений о структуре ядра. И. с. принято считать положительным, когда длина волны спектральной линии уменьшается с ростом массы ядра. Различие длин волн, вызванное И. с., используется в лазерном разделении изотопов. В молекулах замена атома одного изотоба другим приводит к изменению её приведённой массы M и вследствие этого - к изменению вращат. ($\sim 1/M$) и колебат. ($1/\sqrt{M}$) энергий молекул, что и вызывает И. с. в молекулярных спектрах

32. Типы молекулярных спектров. Приближение Борна-Оппенгеймера

Молекулярные спектры, оптические спектры испускания и поглощения, а также **комбинационного рассеяния света**, принадлежащие свободным или слабо связанным между собой молекулам. Молекулярные спектры имеют сложную структуру. Типичные молекулярные спектры — полосатые, они наблюдаются в испускании и поглощении и в комбинационном рассеянии в виде совокупности более или менее узких полос в ультрафиолетовой, видимой и близкой инфракрасной областях, распадающихся при достаточной разрешающей силе применяемых спектральных приборов на совокупность тесно расположенных линий. Конкретная структура молекулярных спектров различна для различных молекул и, вообще говоря, усложняется с увеличением числа атомов в молекуле. Для весьма сложных молекул видимые и ультрафиолетовые спектры состоят из немногих широких сплошных полос; спектры таких молекул сходны между собой.

Молекулярные спектры возникают при **квантовых переходах** между уровнями энергии E' и E'' молекул согласно соотношению

$$h\nu = E' - E'', \quad (1)$$

где $h\nu$ — энергия испускаемого поглощаемого фотона частоты ν (h — **Планка постоянная**). При комбинационном рассеянии $h\nu$ равно разности энергий падающего и рассеянного фотонов. Молекулярные спектры гораздо сложнее линейчатых атомных спектров, что определяется большей сложностью внутренних движений в молекуле, чем в атомах. Наряду с движением электронов относительно двух или более ядер в молекулах происходят колебательное движение ядер (вместе с окружающими их внутренними электронами) около положений равновесия и вращательное движение молекулы как целого. Этим трём видам движений — электронному, колебательному и вращательному — соответствуют три типа уровней энергии и три типа спектров.

Согласно **квантовой механике**, энергия всех видов движения в молекуле может принимать лишь определённые значения, т. е. она квантуется. Полная энергия молекулы E приближённо может быть представлена в виде суммы квантованных значений энергий трёх видов её движения:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ}. \quad (2)$$

По порядку величин

$$E_{эл} : E_{кол} : E_{вращ} = 1 : \sqrt{m/M} : m/M, \quad (3)$$

где m — масса **электрона**, а величина M имеет порядок массы ядер **атомов** в **молекуле**, т. е. $m/M \sim 10^{-3}—10^{-5}$, следовательно:

$$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вращ.}} \quad (4)$$

Обычно $E_{\text{эл}}$ порядка нескольких эв (несколько сотен кдж/**моль**), $E_{\text{кол}} \sim 10^{-2}—10^{-1}$ эв, $E_{\text{вращ.}} \sim 10^{-5}—10^{-3}$ эв.

В соответствии с (4) система уровней энергии **молекулы** характеризуется совокупностью далеко отстоящих друг от друга электронных уровней (различные значения $E_{\text{эл}}$ при $E_{\text{кол}} = E_{\text{вращ.}} = 0$), значительно ближе друг к другу расположенных колебательных уровней (различные значения $E_{\text{кол}}$ при заданном $E_{\text{эл}}$ и $E_{\text{вращ.}} = 0$) и ещё более близко расположенных вращательных уровней (различные значения $E_{\text{вращ.}}$ при заданных $E_{\text{эл}}$ и $E_{\text{кол}}$). На **рис. 1** приведена схема уровней двухатомной **молекулы**; для многоатомных **молекул** система уровней ещё более усложняется.

Электронные уровни энергии ($E_{\text{эл}}$ в (2) и на схеме **рис. 1** соответствуют равновесным **конфигурациям молекулы** (в случае двухатомной **молекулы** характеризуемым равновесным значением r_0 межъядерного расстояния r , см. **рис. 1** в ст. **Молекула**). Каждому электронному состоянию соответствуют определённая равновесная конфигурация и определённое значение $E_{\text{эл}}$; наименьшее значение соответствует основному уровню энергии.

Набор электронных состояний **молекулы** определяется свойствами её электронной оболочки. В принципе значения $E_{\text{эл}}$ можно рассчитать методами **квантовой химии**, однако данная задача может быть решена только с помощью приближённых методов и для сравнительно простых **молекул**. Важнейшую информацию об электронных уровнях **молекулы** (расположение электронных уровней энергии и их характеристики), определяемую её химическим строением, получают, изучая её **молекулярные спектры**.

Весьма важная характеристика заданного электронного уровня энергии — значение квантового числа S , характеризующего абсолютную величину полного спинового момента всех **электронов молекулы**. Химически устойчивые **молекулы** имеют, как правило, чётное число **электронов**, и для них $S = 0, 1, 2, \dots$ (для основного электронного уровня типично значение $S = 0$, а для возбуждённых — $S = 0$ и $S = 1$). Уровни с $S = 0$ называются синглетными, с $S = 1$ — триплетными (т. к. взаимодействие в **молекуле** приводит к их расщеплению на $\chi = 2S + 1 = 3$ подуровня; см. **Мультиплетность**). **Радикалы свободные** имеют, как правило, нечётное число **электронов**, для них $S = 1/2, 3/2, \dots$ и типично как для основного, так и для возбуждённых уровней значение $S = 1/2$ (дублетные уровни, расщепляющиеся на $\chi = 2$ подуровня).

Для **молекул**, равновесная конфигурация которых обладает **симметрией**, электронные уровни можно дополнительно классифицировать. В случае двухатомных и линейных трёхатомных **молекул**, имеющих ось **симметрии** (бесконечного порядка), проходящую через ядра всех **атомов** (см. **рис. 2, б**), электронные уровни характеризуются значениями квантового числа λ , определяющего абсолютную величину проекции полного орбитального момента всех **электронов** на ось **молекулы**. Уровни с $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ обозначаются соответственно $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$, а величина χ указывается индексом слева вверху (например, $^3\Sigma, ^2\Pi, \dots$). Для **молекул**, обладающих центром **симметрии**, например CO_2 и C_6H_6 (см. **рис. 2, б, в**), все электронные уровни делятся на чётные и нечётные, обозначаемые индексами g и u (в зависимости от того, сохраняет ли **волновая функция** знак при **обращении** в центре **симметрии** или меняет его).

Колебательные уровни энергии (значения $E_{\text{кол}}$) можно найти квантованием колебательного движения, которое приближённо считают гармоническим. В простейшем случае двухатомной **молекулы** (одна колебательная степень свободы, соответствующая изменению межъядерного расстояния r) её рассматривают как гармонический осциллятор; его квантование даёт равноотстоящие уровни энергии:

$$E_{\text{кол}} = h\nu_e (\nu + 1/2), \quad (5)$$

где ν_e — основная частота гармонических колебаний **молекулы**, ν — колебательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, ... На **рис. 1** показаны колебательные уровни для двух электронных состояний.

Для каждого электронного состояния многоатомной **молекулы**, состоящей из N **атомов** ($N \geq 3$) и имеющей f колебательных степеней свободы ($f = 3N - 5$ и $f = 3N - 6$ для линейных и нелинейных **молекул** соответственно), получается f т. н. нормальных колебаний с частотами ν_i ($i = 1, 2, 3, \dots, f$) и сложная система колебательных уровней:

$$E_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^f h\nu_i (\nu_i + 1/2), \quad (6)$$

где $\nu_i = 0, 1, 2, \dots$ — соответствующие колебательные квантовые числа. Набор частот нормальных колебаний в основном электронном состоянии является очень важной характеристикой **молекулы**, зависящей от её химического строения. В определённом нормальном колебании участвуют все **атомы молекулы** или часть их; **атомы** при этом совершают гармонические колебания с одной частотой ν_i , но с различными амплитудами, определяющими форму колебания. Нормальные колебания разделяют по их форме на валентные (при которых изменяются длины линий связи) и деформационные (при которых изменяются углы между **химическими связями** — **валентные углы**). Число различных частот колебаний для **молекул** низкой **симметрии** (не имеющих осей **симметрии** порядка выше 2) равно 2, и все колебания являются невырожденными, а для более симметричных **молекул** имеются дважды и трижды вырожденные колебания (**пары** и тройки совпадающих по частоте колебаний). Например, у нелинейной трёхатомной **молекулы** H_2O (**рис. 2, а**) $f = 3$ и возможны три невырожденных колебания (два валентных и одно деформационное). Более симметричная линейная трёхатомная **молекула** CO_2 (**рис. 2, б**) имеет $f = 4$ — два невырожденных колебания (валентных) и одно дважды вырожденное (деформационное). Для плоской высокосимметричной **молекулы** C_6H_6 (**рис. 2, в**) получается $f = 30$ — десять невырожденных и 10 дважды вырожденных колебаний; из них 14 колебаний происходят в плоскости **молекулы** (8 валентных и 6 деформационных) и 6 неплоских деформационных колебаний — перпендикулярно этой плоскости. Ещё более симметричная тетраэдрическая **молекула** CH_4 (**рис. 2, г**) имеет $f = 9$ — одно невырожденное колебание (валентное), одно дважды вырожденное (деформационное) и два трижды вырожденных (одно валентное и одно деформационное).

Вращательные уровни энергии можно найти квантованием вращательного движения **молекулы**, рассматривая её как твёрдое тело с определёнными моментами инерции. В простейшем случае двухатомной или линейной многоатомной **молекулы** её энергия вращения

$$E_{\text{вращ}} = \frac{1}{2} \frac{M^2}{I},$$

где I — момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной оси молекулы, а M — вращательный момент количества движения. Согласно правилам квантования,

$$M^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} J(J+1),$$

где вращательное квантовое число $J = 0, 1, 2, \dots$, и, следовательно, для $E_{\text{вращ}}$ получили:

$$E_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hB J(J+1), \quad (7)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I},$$

где вращательная постоянная определяет масштаб расстояний между уровнями энергии, уменьшающийся с увеличением масс ядер и межъядерных расстояний. На **рис. 1** показаны вращательные уровни для каждого электронно-колебательного состояния.

Различные типы молекулярных спектров возникают при различных типах переходов между уровнями энергии молекул. Согласно (1) и (2)

$$\Delta E = E' - E'' = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}}, \quad (8)$$

где изменения $\Delta E_{\text{эл}}$, $\Delta E_{\text{кол}}$ и $\Delta E_{\text{вращ}}$ электронной, колебательной и вращательной энергий удовлетворяют условию:

$$\Delta E_{\text{эл}} \gg \Delta E_{\text{кол}} \gg \Delta E_{\text{вращ}} \quad (9)$$

[расстояния между уровнями того же порядка, что и сами энергии $E_{\text{эл}}$, $E_{\text{кол}}$ и $E_{\text{вращ}}$, удовлетворяющие условию (4)].

При $\Delta E_{\text{эл}} \neq 0$ получаются электронные молекулярные спектры, наблюдаемые в видимой и в ультрафиолетовой (УФ) областях. Обычно при $\Delta E_{\text{эл}} \neq 0$ одновременно $\Delta E_{\text{кол}} \neq 0$ и $\Delta E_{\text{вращ}} \neq 0$; различным $\Delta E_{\text{кол}}$ при заданном $\Delta E_{\text{эл}}$ соответствуют различные колебательные полосы (**рис. 3**), а различным $\Delta E_{\text{вращ}}$ при заданных $\Delta E_{\text{эл}}$ и $\Delta E_{\text{кол}}$ — отдельные вращательные линии, на которые распадается данная полоса; получается характерная полосатая структура (**рис. 4**). Совокупность полос с заданным $\Delta E_{\text{эл}}$ (соответствующим чисто электронному переходу с частотой $\nu_{\text{эл}} = \Delta E_{\text{эл}}/h$) называется системой полос; отдельные полосы обладают различной интенсивностью в зависимости от относительных вероятностей переходов (см. **Квантовые переходы**), которые могут быть приближённо рассчитаны квантовомеханическими методами. Для сложных молекул полосы одной системы, соответствующие данному электронному переходу, обычно сливаются в одну широкую сплошную полосу, могут накладываться друг на друга и несколько таких широких полос. Характерные дискретные электронные спектры наблюдаются в замороженных растворах органических соединений (см. Шпольского эффект). Электронные (точнее, электронно-колебательно-вращательные) спектры изучаются экспериментально при помощи спектрографов и спектрометров со стеклянной (для видимой области) и кварцевой (для УФ-области) оптикой, в которых для разложения света в спектр применяются призмы или дифракционные решётки (см. Спектральные приборы).

При $\Delta E_{\text{эл}} = 0$, а $\Delta E_{\text{кол}} \neq 0$ получаются колебательные **молекулярные спектры**, наблюдаемые в близкой (до нескольких мкм) и в средней (до нескольких десятков мкм) инфракрасной (ИК) области, обычно в поглощении, а также в **комбинационном рассеянии света**. Как правило, одновременно $\Delta E_{\text{вращ}} \neq 0$ и при заданном $E_{\text{кол}}$ получается колебательная полоса, распадающаяся на отдельные вращательные линии. Наиболее интенсивны в колебательных **молекулярных спектрах** полосы, соответствующие $\Delta v = v' - v'' = 1$ (для многоатомных **молекул** — $\Delta v_i = v_i' - v_i'' = 1$ при $\Delta v_k = v_k' - v_k'' = 0$, где $k \neq i$).

Для чисто гармонических колебаний эти **отбора правила**, запрещающие др. переходы, выполняются строго; для ангармонических колебаний появляются полосы, для которых $\Delta v > 1$ (обертоны); их интенсивность обычно мала и убывает с увеличением Δv .

Колебательные (точнее, колебательно-вращательные) спектры изучаются экспериментально в ИК-области в поглощении при помощи ИК-спектрометров с призмами, прозрачными для ИК-излучения, или с дифракционными решётками, а также Фурье-спектрометров и в комбинационном рассеянии при помощи светосильных **спектрографов** (для видимой области) с применением лазерного возбуждения.

При $\Delta E_{\text{эл}} = 0$ и $\Delta E_{\text{кол}} = 0$ получаются чисто вращательные **молекулярные спектры**, состоящие из отдельных линий. Они наблюдаются в поглощении в далёкой (сотни мкм) ИК-области и особенно в микроволновой области, а также в спектрах комбинационного рассеяния. Для двухатомных и линейных многоатомных **молекул** (а также для достаточно симметричных нелинейных многоатомных **молекул**) эти линии равно отстоят (в шкале частот) друг от друга с интервалами $\Delta v = 2B$ в спектрах поглощения и $\Delta v = 4B$ в спектрах комбинационного рассеяния.

Чисто **вращательные спектры** изучают в поглощении в далёкой ИК-области при помощи ИК-спектрометров со специальными дифракционными решётками (эшелеттами) и Фурье-спектрометров, в микроволновой области при помощи микроволновых (СВЧ) спектрометров (см. **Микроволновая спектроскопия**), а также в комбинационном рассеянии при помощи светосильных **спектрографов**.

Методы молекулярной **спектроскопии**, основанные на изучении **молекулярных спектров**, позволяют решать разнообразные задачи **химии**, биологии и др. наук (например, определять состав **нефтепродуктов**, полимерных **веществ** и т. п.). В **химии** по **молекулярным спектрам** изучают структуру **молекул**. Электронные **молекулярные спектры** дают возможность получать информацию об электронных оболочках **молекул**, определять возбуждённые уровни и их характеристики, находить энергии **диссоциации молекул** (по схождению колебательных уровней **молекулы** к границам **диссоциации**). Исследование колебательных **молекулярных спектров** позволяет находить характеристические частоты колебаний, соответствующие определённым **типам химических связей** в **молекуле** (например, простых двойных и **тройных связей** С—С, связей С—Н, N—H, O—H для органических **молекул**), различных групп **атомов** (например, CH₂, CH₃, NH₂), определять пространственную структуру **молекул**, различать цис- и транс-изомеры. Для этого применяют как инфракрасные спектры поглощения (ИКС), так и спектры комбинационного рассеяния (СКР). Особенно широкое распространение получил метод ИКС как один из самых эффективных оптических методов изучения **строения молекул**. Наиболее полную информацию он даёт в сочетании с методом СКР. Исследование вращательных **молекулярных спектров**, а также вращательной структуры электронных и **колебательных спектров** позволяет по найденным из опыта значениям моментов

инерции молекул [которые получаются из значений вращательных постоянных, см. (7)] находить с большой точностью (для более простых молекул, например H_2O) параметры равновесной конфигурации молекулы — длины связей и валентные углы. Для увеличения числа определяемых параметров исследуют спектры изотопических молекул (в частности, в которых водород заменен дейтерием), имеющих одинаковые параметры равновесных конфигураций, но различные моменты инерции.

В качестве примера применения молекулярных спектров для определения химического строения молекул рассмотрим молекулу бензола C_6H_6 . Изучение её молекулярных спектров подтверждает правильность модели, согласно которой молекула плоская, а все 6 связей $\text{C}-\text{C}$ в бензольном кольце равноценные и образуют правильный шестиугольник (рис. 2, б), имеющий ось симметрии шестого порядка, проходящую через центр симметрии молекулы перпендикулярно её плоскости. Электронный молекулярный спектр поглощения C_6H_6 состоит из нескольких систем полос, соответствующих переходам из основного чётного синглетного уровня на возбуждённые нечётные уровни, из которых первый является триплетным, а более высокие — синглетными (рис. 5). Наиболее интенсивна система полос в области 1840 \AA ($E_5 - E_1 = 7,0 \text{ эВ}$), наиболее слаба система полос в области 3400 \AA ($E_2 - E_1 = 3,8 \text{ эВ}$), соответствующая синглетно-триплетному переходу, запрещённому приближёнными правилами отбора для полного спина. Переходы соответствуют возбуждению т. н. π -электронов, делокализованных по всему бензольному кольцу (см. Молекула); полученная из электронных молекулярных спектров схема уровней рис. 5 находится в согласии с приближёнными квантовомеханическими расчётами. Колебательные молекулярные спектры C_6H_6 соответствуют наличию в молекуле центра симметрии — частоты колебаний, проявляющиеся (активные) в ИКС, отсутствуют (неактивные) в СКР и наоборот (т. н. альтернативный запрет). Из 20 нормальных колебаний C_6H_6 4 активны в ИКС и 7 активны в СКР, остальные 11 неактивны как в ИКС, так и в СКР. Значения измеренных частот (в см^{-1}): 673, 1038, 1486, 3080 (в ИКС) и 607, 850, 992, 1178, 1596, 3047, 3062 (в СКР). Частоты 673 и 850 соответствуют неплоским колебаниям, все остальные частоты — плоским колебаниям. Особо характерны для плоских колебаний частота 992 (соответствующая валентному колебанию связей $\text{C}-\text{C}$, состоящему в периодическом сжатии и растяжении бензольного кольца), частоты 3062 и 3080 (соответствующие валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$) и частота 607 (соответствующая деформационному колебанию бензольного кольца). Наблюдаемые колебательные спектры C_6H_6 (и аналогичные им колебательные спектры C_6D_6) находятся в очень хорошем согласии с теоретическими расчётами, позволившими дать полную интерпретацию этих спектров и найти формы всех нормальных колебаний.

Подобным же образом можно при помощи молекулярных спектров определять структуру разнообразных классов органических и неорганических молекул, вплоть до весьма сложных, например молекул полимеров.

Приближение Борна — Оппенгеймера — метод анализа молекулярных систем, заключающийся в том, что в системе выделяют и отдельно описывают ядра атомов и электроны, для которых характерные времена изменения состояния сильно различаются.

Масса ядра значительно превышает массу электрона, вследствие чего скорость движения ядер мала по отношению к скорости движения электронов. В результате медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие мгновенно подстроиться к любому изменению

координат ядер. Поэтому в приближении считают ядра фиксированными и рассматривают только движение электронов. На языке квантовой механики это эквивалентно допущению, что полная [волновая функция](#) молекулы может быть выражена в виде произведения электронной и ядерной функций:

(1)

где \mathbf{r}_i — координаты электронов, а \mathbf{R}_α — ядер. Приближение Борна-Оппенгеймера является существенным для [квантовой химии](#). В этом приближении полная энергия молекулы представляет собой сумму электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер, и колебательно-вращательной энергии ядер:

33. Явление комбинационного рассеяния света

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) — [неупругое рассеяние](#) оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением [частоты](#) излучения. В отличие от [рэлеевского рассеяния](#), в случае *комбинационного рассеяния света* в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется [молекулярным строением вещества](#).

[Спектроскопия комбинационного рассеяния света](#) (или *рамановская спектроскопия*) — эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения веществ.

С точки зрения классической теории [\[править\]](#) | [\[править вики-текст\]](#)

Данная точка зрения даёт несколько упрощённую картину явления. В классической модели электрическое поле света индуцирует переменный [дипольный момент](#) молекулы, который колеблется с частотой падающего света, а изменения дипольного момента в свою очередь приводят к испусканию молекулой излучения во всех направлениях. В классической модели принимается, что вещество содержит заряды, которые могут быть разделены, но удерживаются вместе некоторыми силами, действующими наряду с [кулоновским притяжением](#). Образование волны на границе с веществом вызывает осциллирующее разделение этих зарядов, то есть появляется осциллирующий электрический диполь, который излучает на частоте осцилляции. Это излучение и является рассеянием. Выражение для интенсивности излучения имеет вид

где \mathbf{p} — индуцированный дипольный момент, определяемый как

Коэффициент пропорциональности α в этом уравнении называется [поляризуемостью](#) молекулы. Рассмотрим световую волну как электромагнитное поле [напряженности](#) E с частотой колебаний ν_0 :

где E_0 — амплитуда, а t — время. Для двухатомной молекулы, помещенной в это поле,

индуцированный дипольный момент \mathbf{p} записывается как

В общем случае поляризуемость α зависит от частоты поля, поэтому для статического поля и электромагнитного излучения она будет различной. Если диполь излучает по классическим законам и исходное излучение поляризовано, то и рассеяние тоже может быть поляризовано,

поскольку частицы изотропны и направления и совпадают. Это и есть рэлеевское

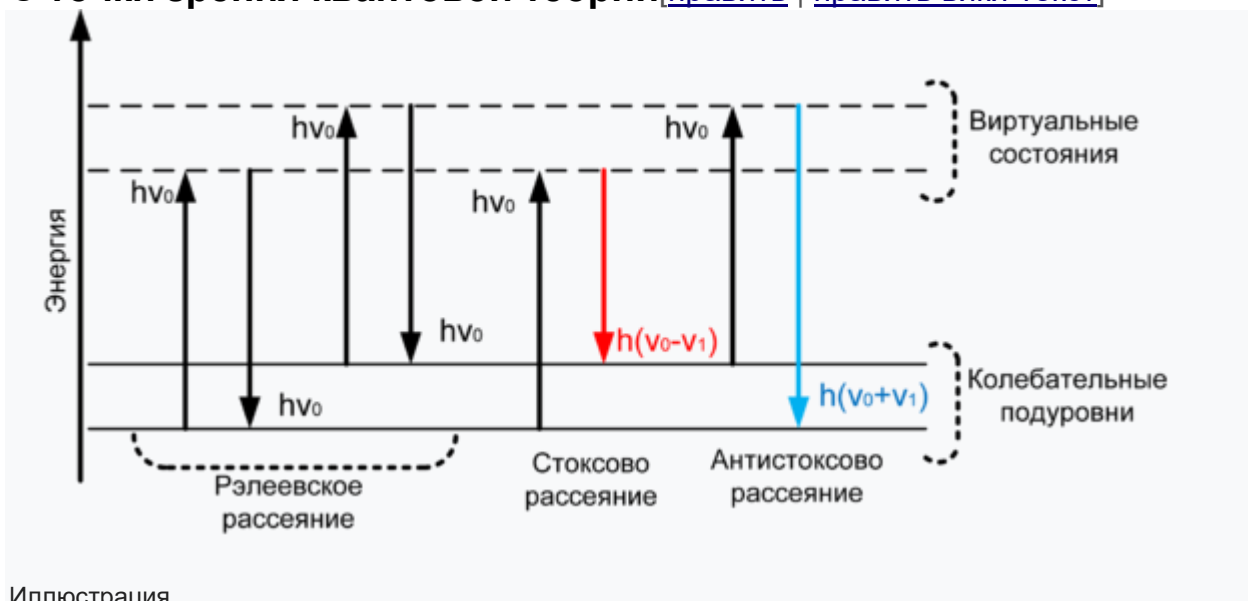
рассеяние, его интенсивность пропорциональна среднеквадратичному значению . Если молекула колеблется с частотой ν_1 , то смещение ядер q (некая обобщённая координата) можно записать как

где q_0 — колебательная амплитуда. При малых колебаниях α линейно зависит от q , поэтому, разложив α в [ряд Тейлора](#) по координатам смещения ядер q вблизи положения равновесия, обычно ограничиваются первым членом

В этом выражении α_0 — поляризуемость молекулы в равновесной конфигурации, а — производная поляризуемости α по смещению q в точке равновесия. Подставив выражения (2) и (3) в уравнение (1), получим следующее выражение для индуцированного дипольного момента:

Первый член описывает осциллирующий диполь, частота излучения которого ν_0 (рэлеевское рассеяние), второй член относится к комбинационному рассеянию с частотами $\nu_0 + \nu_1$ (антистоксово) и $\nu_0 - \nu_1$ (стоксово). Таким образом, когда молекула облучается монохроматическим светом с частотой ν_0 , в результате индуцируемой электронной поляризации она рассеивает излучение как с частотой ν_0 , так и с частотами $\nu_0 \pm \nu_1$ (комбинационное рассеяние), где ν_1 — частота колебания.^[1]

С точки зрения квантовой теории [\[править\]](#) | [\[править вики-текст\]](#)



Иллюстрация

Происхождение данного эффекта удобнее всего объяснить в рамках [квантовой теории](#) излучения. Согласно ей, излучение частоты ν рассматривается как поток [фотонов](#) с энергией $h\nu$, где h — [постоянная Планка](#). При столкновениях с молекулами фотоны рассеиваются. В случае упругого рассеивания, они будут отклоняться от направления своего движения, не изменяя своей энергии ([рэлеевское рассеяние](#)). Но может быть и так, что при столкновении произойдет обмен энергией между фотоном и молекулой. Молекула при этом может как приобрести, так и потерять часть своей энергии в соответствии с правилами квантования — её энергия может измениться на величину ΔE , соответствующую разности энергий двух разрешенных её состояний. Иначе говоря, величина ΔE должна быть равна изменению колебательной и/или вращательной энергий молекулы. Если молекула приобретает энергию ΔE , то после рассеяния фотон будет иметь энергию $h\nu - \Delta E$ и соответственно частоту излучения $\nu - \Delta E/h$. А если молекула потеряет энергию ΔE , частота рассеяния излучения будет равна $\nu + \Delta E/h$. Излучение, рассеянное с частотой меньшей, чем у падающего света, называется [стоксовым излучением](#), а излучение с большей частотой называется [антистоксовым](#).^[2] При не очень высоких [температурах](#) населенность первого колебательного уровня невелика, при комнатной температуре при колебательной частоте 1000 см^{-1} на первом колебательном уровне находится всего 0,7 % молекул, поэтому интенсивность антистоксова рассеяния мала. С повышением температуры населенность возбужденного колебательного уровня возрастает и интенсивность антистоксова рассеяния растет.^[1]

Эмпирические законы комбинационного рассеяния света

[править](#) | [править вики-текст](#)

- Спектральные линии-спутники сопровождают каждую линию первичного света.
- Сдвиг спутников по частоте относительно первичной линии характеризует рассеивающее вещество и равно собственным частотам молекулярных колебаний.
- Спутники представляют собой две группы линий, расположенных симметрично относительно возбуждающей линии. Спутники, смещённые в красную (длинноволновую) сторону относительно первоначальной линии называются «красными» (или стоксовыми, по аналогии с люминесценцией), а смещённые в фиолетовую (коротковолновую) — «фиолетовыми» (антистоксовыми). Интенсивность красных спутников значительно выше.
- С увеличением температуры интенсивность антистоксовых спутников быстро увеличивается.

34. Вращательные спектры двухатомных молекул. Интенсивности во вращательных спектрах поглощения

Одним из видов энергии молекулы является кинетическая энергия вращения ядер вокруг их общего центра масс (наряду с электронной и колебательными энергиями).

Вспомним классическое выражение для кинетической энергии вращения твердого тела

$$E_{\text{вр}} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{M^2}{2I},$$

где ω - угловая скорость вращения, I - момент инерции, M - момент количества движения (момент импульса).

Если подставить в эту формулу квантово-механическое выражение для момента количества движения, то получим следующее выражение для вращательной энергии (оно строго находится решением уравнения Шредингера)

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}, \quad (1)$$

где J - вращательное квантовое число, которое принимает значения $0, 1, 2, 3, \dots$; $\hbar = h/2\pi$ - модифицированная постоянная Планка.

Момент инерции I может быть найден через приведенную массу молекулы (выражение для двухатомной молекулы)

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

и R_0 - расстояние между ядрами.

$$I = \mu R_0^2$$

Квантовомеханическое состояние вращающейся молекулы характеризуется двумя числами уже упомянутым J и m . Число m может принимать значения $-J, -J+1, -J+2, \dots, 0, 1, 2, 3, \dots, J$ (каждому значению J соответствует $2J+1$ значений m).

Квантовое число J , определяет величину квантово-механического момента количества движения (момента импульса)

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$

Число m определяет величину проекции момента импульса на фиксированную ось: $J_z = m\hbar$.

Вращательная энергия молекулы, как видно из (1), зависит только от J .

В приближении жесткой молекулы при вращении параметры её остаются постоянными ($I = \text{const}$), поэтому выражение (1) можно записать как $E_{\text{вр}} = B J(J+1)$, где $B = \hbar^2 / 2I$ - вращательная постоянная (измеряется в Дж).

Энергетические уровни квантовых состояний молекулы изображены на рис.1. Из рис. 1 видно, что с ростом J расстояние между уровнями увеличивается.

Все уровни энергии, кроме наинизшего ($J=0$; $E_{\text{вр}}=0$), вырождены (одно значение энергии имеют несколько состояний). Степень вырождения уровня g_J определяется числом значений m , возможных при заданном J , и равна $g_J = 2J+1$.

Квантово-механическое решение показывает, что возможны только переходы между соседними уровнями, правила отбора для переходов имеют вид $\Delta J = \pm 1$. Таким образом, при испускании или поглощении наблюдается совокупность линий со значениями энергии квантов $h\nu$, равными $2B, 4B, 6B$ и т.д.

Интенсивность линий в спектре определяется концентрацией молекул, находящихся на том квантовом уровне, с которого происходит переход. Количество молекул на вращательном уровне J определяется из распределения Больцмана

$$N_J = N_0 g_J e^{-\frac{E_J}{kT}}$$

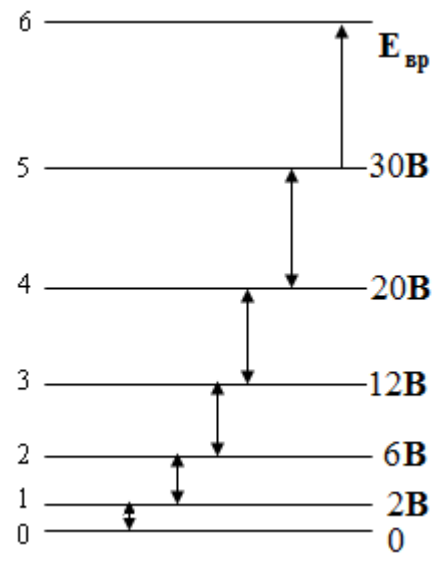


Рис.1 Уровни вращательной энергии

где N_J – число молекул на J -ом уровне, N_0 – число молекул на нулевом вращательном уровне, g_J – число подуровней с одинаковым значением энергии, E_J – энергия J -ого вращательного уровня.

Измерение частот линий спектра позволяет определить константу B , а отсюда и R_0 .

Вращательные энергии очень малы, и поэтому линии чисто *вращательного* спектра расположены в далекой инфракрасной или микроволновой части спектра электромагнитных волн.

Межъядерные расстояния некоторых молекул

молекула	$R_0, 10^{-10}$ м
HF	0.92
HCl	1.27
HBr	1.41
HI	1.60
CO	1.13
NO	1.15

35. Гармонический и ангармонический осцилляторы

Гармоническим осциллятором называют частицу, совершающую одномерное движение под действием квазиупругой силы .

Потенциальная энергия частицы

$$U = \frac{1}{2} k x^2, \quad (5.3.1)$$

$$(5.3.2)$$

где .

Гармонический осциллятор в квантовой механике описывается уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (5.3.3)$$

Значения Ψ -функции мы находить не будем. Нас интересуют значения полной энергии осциллятора:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad (5.3.4)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$

Рис. 5.3

не зависит от n , в отличие от прямоугольной потенциальной ямы, рассмотренной нами в п. 5.2.

Минимальная энергия называется **нулевой энергией**, т.е. при колебания атомов K в кристаллической решетке не прекращаются.

В квантовой механике вычисляется вероятность различных переходов квантовой системы из одного состояния в другое. Для гармонического осциллятора возможны лишь переходы между соседними уровнями.

Условия, накладываемые на изменения квантовых чисел при переходах системы из одного состояния в другое, называются **правилами отбора**. Для гармонического осциллятора правило выражено формулой:

Из (5.3.4) вытекает, что энергия квантового осциллятора изменяется только порциями, т.е. квантуется. Причем, как и в прямоугольной яме, энергия ограничена снизу минимальным значением

– **энергия нулевых колебаний** (прямое следствие соотношения неопределенностей). Это означает, что частица не может находиться на дне потенциальной ямы.

Плотность вероятности нахождения частицы изображена на рис. 5.2. Как и в случае прямоугольной потенциальной ямы, при $n = 2$ в середине ямы частица находится не может. Это совершенно непонятно с классической точки зрения. *Квантуется не только энергия, но и координата частицы.*

Ангармонический осциллятор. 1. Нелинейный осциллятор. Физические системы, содержащие нелинейность. 2. Автоколебания. Условие самовозбуждения колебаний. 3. Релаксационные колебания. 1. Нелинейный осциллятор. Физические системы, содержащие нелинейность. Системы, совершающие периодические колебательные движения, описываемые нелинейными дифференциальными уравнениями, называются нелинейными системами. К нелинейным системам неприменим принцип линейного наложения. Линеарная суперпозиция двух или нескольких колебательных движений нелинейной системы не будет колебанием последней. Дифференциальное уравнение колебаний нелинейной системы в общем случае имеет вид: $\ddot{x} + f(x) = 0$. В зависимости от характера колебаний различают: – автономная колебательная система – время явно не входит в уравнение движения; – автономная консервативная колебательная система – дифференциальное уравнение не содержит обобщенной скорости \dot{x} – диссипативная ангармоническая неконсервативная колебательная система – движение затухающее и т.д. При больших амплитудах колебания становятся нелинейными, происходит смещение собственных частот системы и обогащение их спектра гармониками. Например, математический маятник при больших отклонениях угла α . Квазиупругая характеристика: $(\alpha) \sin \alpha \approx g l f =$ Период колебаний: $T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi}{\sqrt{g/l}} \approx 2\pi \sqrt{l/g} \left(1 + \frac{1}{16} \alpha^2 + \frac{11}{3072} \alpha^4 + \dots\right)$. В нелинейных системах вынужденные колебания от гармонической возмущающей силы могут происходить не только с периодом возмущающей силы, но и с периодом, равным целым кратным последнего. Поэтому в такой нелинейной системе с одной степенью свободы, на которую действует только одна сила $F(t)$ – возмущающая $F = F \cos \Omega t$, возможны несколько резонансных режимов: $(\alpha) \ddot{x} + f(x) = F \cos \Omega t$. К числу нелинейных относятся параметрические колебания. Возбуждение происходит путем

периодического изменения параметров колебательной системы (длины подвеса маятника, коэффициента упругости, емкости, самоиндукции контура и т.п.).

Параметрическое возбуждение колебаний возникает при периодическом воздействии на те параметры системы, которые определяют величину запасенной колебательной энергии.

2. Автоколебания. Условие самовозбуждения колебаний.

Автоколебаниями называются вынужденные незатухающие колебания в реальных системах, период и амплитуда которых не зависят от характера внешнего воздействия, а определяются свойствами самой автоколебательной системы. Автоколебания поддерживаются за счет поступления энергии из внешнего источника, количество поступающей энергии регулируется самой системой. Автоколебания в реальных системах могут продолжаться сколь угодно долго, пока не израсходуется энергия источника, поддерживающего эти колебания. Пример: механические часы; музыкальные (духовые и смычковые) инструменты; гудение проводов под действием ветра; человеческий голос и т.п. Так, колебания маятника часов, в которых энергия падающего груза (гири) передается через храповый механизм маятнику порциями, величина и время которых определяются колебаниями самого маятника.

Схема автоколебательной системы: В автоколебательной системе регулирующее устройство управляет движением колебательной системы, а она, в свою очередь, через обратную связь управляет работой регулирующего устройства. В этом двустороннем взаимодействии колебательной системы и регулирующего устройства с помощью обратной связи и осуществляется самоуправление энергетическим балансом системы, в результате чего в ней возникают устойчивые незатухающие колебания. Амплитуды колебаний не зависят от начальных условий. К числу нечетных проявлений автоколебаний можно отнести их возникновение в системах автоматического регулирования. Весьма опасными являются автоколебания, возникающие у крыльев самолетов, лопастей вертолетов и лопаток турбомашин – так называемый флаттер – колебательное движение, происходящее с двумя степенями свободы. Условие возникновения флаттера зависит от скорости потока, плотности и температуры воздуха (жидкости). От скорости зависит значение энергии, получаемой за один цикл колебаний, и значение энергии, рассеиваемой за цикл вследствие внутреннего и аэродинамического демпфирования. $\approx 1 \text{ p } P W W$ – колебания с постоянной амплитудой, данное соотношение определяет критическую скорость флаттера. Необходимо, чтобы: $\min \max \text{ флаттера } > \text{уполета}$. Так как при высокой скорости полета крыло совершает вертикальные колебания и одновременно происходит изменение угла наклона крыла относительно набегающего потока, что и может привести к разрушению конструкции.

3. Релаксационные колебания.

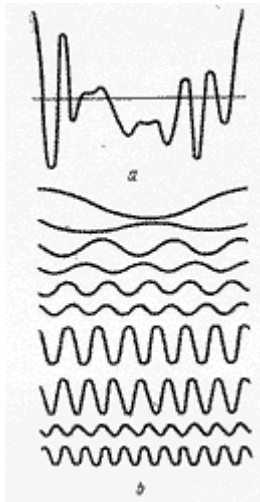
Колебания, возникающие в нелинейных системах, в которых существенную роль играют диссипативные силы: трение – в механических колебательных системах, сопротивление – в электрических колебательных системах. Каждый период релаксационных колебаний может быть разделен на несколько резко разграниченных этапов, соответствующих медленным и быстрым изменениям состояния системы, что позволяет рассматривать релаксационные колебания, как разрывные. Простейшим примером электрических релаксационных колебаний являются колебания, возникающие в схеме с газоразрядной трубкой (лампой), которая обладает свойством зажигаться при некотором напряжении U_z и гаснуть при более низком U_g . В этой схеме периодически осуществляется зарядка конденсатора C от источника тока ε через сопротивление R до напряжения зажигания лампы, после чего лампа зажигается, и конденсатор быстро разряжается через лампу до напряжения гашения. В этот момент лампа гаснет и процесс начинается вновь. В течение каждого периода этих релаксационных колебаний происходят два медленных изменения силы тока I при заряде и разрядке конденсатора и два быстрых – скачкообразных – с I , когда лампа зажигается и гаснет. Методы нелинейной теории колебаний позволяют исследовать не только медленные, но и быстрые движения, не пренебрегая параметрами,

от которых ха- рактер быстрых движений существенно зависит. В зависимости от свойств колебательной системы возможно большое раз- нообразие форм релаксационных колебаний от близких к гармоническим до скач- кообразных и импульсных. Электрические релаксационные колебания применяются в измерительной технике, телеуправлении, автоматике и т.д. Для их создания существуют разнооб- разные генераторы: мультивибраторы, RC-генераторы, блокинг-генераторы ...

36. Колебательные и колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул. Обертоны

Обертоны и спектр

Французский математик Фурье (1768-1830) и его последователи доказали, что любое сложное колебание можно представить в виде суммы простейших колебаний, называемых **собственными частотами**, или, другими словами, что любую периодическую функцию, в случае ее соответствия некоторым математическим условиям, можно разложить в ряд (сумму) косинусов и синусов с некоторыми коэффициентами, называемый тригонометрическим рядом Фурье.



Обертоном называется любая собственная частота выше первой, самой низкой (**основной тон**), а те обертоны, частоты которых относятся к частоте основного тона как целые числа, называются **гармониками** , причем основной тон считается **первой гармоникой** .

Если звук содержит в своем спектре только гармоники, то их сумма является периодическим процессом и звук дает четкое ощущение высоты. При этом субъективно ощущаемая высота звука соответствует наименьшему общему кратному частот гармоник.

Совокупность обертонов, составляющих сложный звук, называют **спектром** этого звука.

Разложение сложного звука на простейшие составляющие называют **спектральным анализом** , осуществляемым с помощью математического **преобразования Фурье** .

Методы спектрального анализа могут быть применены не только к периодическим сигналам, но также и к сигналам, представленным в цифровой форме . В зависимости от типа сигнала используются различные виды спектрального анализа: ряд Фурье (для периодических сигналов), интеграл Фурье (для непериодических сигналов), дискретное преобразование Фурье (ДПФ) и быстрое преобразование Фурье (БПФ) для цифровых сигналов.

Периодический сигнал $U(t)$ (например, звуковое давление или напряжение) должен удовлетворять условию: $U(t) = U(t + nT)$ где T — период колебаний , n — любое число.

Основная (фундаментальная) частота определяется как $f_0 = 1/T$

Такой сигнал может быть представлен в виде *ряда Фурье*. т. е. в виде суммы

$$U(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\omega_0 t + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin n\omega_0 t$$

гармоник:

$$\omega_0, 2\omega_0, 3\omega_0, \dots, \text{ где } \omega_0 = 2\pi f_0$$

Частоты этих гармонических составляющих равны:

Амплитуды этих составляющих определяются следующими

$$a_0 = 1/T \int_{-T/2}^{+T/2} U(t) dt;$$

$$a_n = 1/T \int_{-T/2}^{+T/2} U(t) \cos n\omega_0 t dt; \quad b_n = 1/T \int_{-T/2}^{+T/2} U(t) \sin n\omega_0 t dt;$$

формулами:

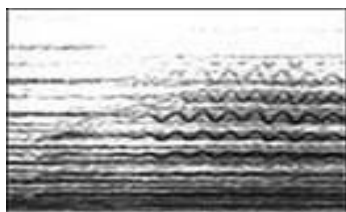
$$U(t) = \sum_{-\infty}^{\infty} A_n e^{-i(n\omega_0 t - \varphi)}, \quad \text{где } A_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}$$

$$\operatorname{tg} \varphi_n = b_n/a_n.$$

Ряд Фурье может быть записан и в другой форме:

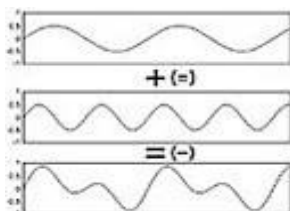
Как видно из этой формулы, любой сложный периодический звуковой сигнал может быть представлен в виде суммы простых гармонических сигналов с соответствующими амплитудами и фазами. Совокупность всех амплитуд на шкале частот называется *амплитудным спектром*, совокупность всех фаз - *фазовым спектром*. При этом, несмотря на то, что ряд Фурье может быть бесконечным, предлагаемая им форма записи оказывается очень удобной при проведении анализа и обработки.

Так можно поступить с периодическими функциями. Однако и на практике, и в теории далеко не все функции периодические. Чтобы получить возможность раскладывать непериодическую функцию $f(x)$ в ряд Фурье, можно воспользоваться "хитростью". Как правило, при рассмотрении некоторой сложной непериодической функции нас не интересуют ее значения на всей области определения; нам достаточно рассматривать функцию лишь на определенном конечном интервале $[x_1, x_2]$ для некоторых x_1 и x_2 . В этом случае функцию можно рассматривать как периодическую, с периодом $T = x_2 - x_1$. Для ее разложения в ряд Фурье на интервале $[x_1, x_2]$ мы можем искусственно представить $f(x)$ в виде некоторой периодической функции $f'(x)$, полученной путем "защипывания" значений функции $f(x)$ из рассматриваемого интервала. После этой процедуры непериодическая функция $f(x)$ превращается в периодическую $f'(x)$, которая может быть разложена в ряд Фурье.



Сонограмма:
сопрано с вибрато в
оркестровой фактуре

График, на котором изображен развернутый во времени спектр звука, называют **спектральным представлением звука** или **сонограммой**. Другими словами, *сонограмма* представляет собой диаграмму распределения спектральной энергии акустического источника в координатах частоты и времени. При этом по вертикали откладывают частоты обертонов, по горизонтали - время, а цвет (чаще всего оттенок серого), указывает на интенсивность обертонов.



Очевидно, что возможна обратная операция - конструирование сложного звука по его гармоническим составляющим - называемая **синтезом Фурье** или **аддитивным синтезом**, т.е. синтезом, основанным на принципе сложения. Другими словами, возможен синтез сложного звука из простейших синусоидальных тонов, частоты, амплитуды и фазы которых изменяются во времени по строго определенным законам. Своего рода виртуозом аддитивного синтеза был и остается французский композитор и пионер компьютерной музыки Жан Клод Риссе.

Используют, также, и обратный метод: из сложного спектра с помощью специальных *фильтров* удаляют часть спектральных компонент, формируя желаемый тембр. Этот метод называют « **субтрактивный синтез** », т.е. синтез, основанный на принципе вычитания.

Нормальные колебания многоатомных молекул принято подразделять на валентные и деформационные. Иными словами, для валентных колебаний коэффициенты формы S_{α} при естественных колебательных координатах, соответствующих изменениям длин связей, велики, а коэффициенты формы s_{α} при естественных координатах, отвечающих изменению углов, малы, тогда как для деформационных колебаний имеет место обратная картина. [1]

Обычно трудно представить *нормальные колебания многоатомной молекулы*. [2]

В молекулярной спектроскопии *нормальные колебания многоатомных молекул* классифицируются по форме и симметрии. [3]

Числа, степени вырождения и активность в спектрах *нормальных колебаний многоатомных молекул* с разнообразными типами симметрии уже давно исследованы математически и сведены в таблицы. Если известна формула молекулы и если можно достаточно надежно определить число основных частот, активных в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния, то достаточно посмотреть эти таблицы, чтобы решить, к какой точечной группе принадлежит молекула. Пример такого определения симметрии рассматривается подробно в разд. [4]

Движение сложной системы, которое возникает при гармоническом колебании одной из нормальных координат, называется *нормальным колебанием многоатомной молекулы*, а совокупность соответствующих коэффициентов / столбца матрицы L , которые характеризуют изменения геометрических параметров молекулы, принятых за колебательные координаты, называется формой (иногда коэффициентами формы) нормального колебания. [5]

В разделе 1, было указано, что $3A / - 6$ или $3L / - 5$, частоты *нормальных колебаний многоатомной молекулы* могут быть однозначно определены из векового уравнения (2.11), если известны силовые постоянные. Но даже и в этом случае фактическое нахождение нормальных колебаний представляет собой весьма трудоемкий процесс, так как вековое уравнение обычно является уравнением весьма высокого порядка. Если, однако, молекула обладает извѣстными элементами симметрии, то в соответствии с изложенным в предыдущем разделе мы можем определить возможные типы нормальных колебаний. При наличии одного колебания данного типа симметрии его форма полностью определяется без точного решения векового уравнения; даже и в том случае, когда мы имеем два колебания данного типа симметрии, вообще говоря, нетрудно составить достаточно полное представление о форме этих колебаний. [6]

Аналогичные рассуждения применимы к *более сложным нормальным колебаниям многоатомных молекул*. Как правило, оба условия выполняются для неорганических молекул: первое - для связей тяжелый металл - металл и для связей металл - лиганд; второе - для относительно слабых связей в донорно-акцепторных комплексах различных типов. Факторы (а) и (б) взаимосвязаны, однако, как показано в табл. 1.4, можно выделить случаи, когда низкочастотные валентные колебания обусловлены главным образом большими массами атомов. [7]

Рассмотрим происхождение ИК-спектра поглощения и СКР, основываясь на модели гармонического осциллятора двухатомной молекулы. Теория может быть применена также для какого-либо *нормального колебания многоатомной молекулы*, совершаемого по гармоническому закону. [8]

В случае упругого стержня нормальные колебания всегда будут совершаться перпендикулярно друг другу, независимо от того, является ли сечение стержня прямоугольным. До известной степени аналогичные соотношения получаются и для *нормальных колебаний многоатомной молекулы*, хотя смещения одного и того же атома при двух различных нормальных колебаниях не обязательно перпендикулярны между собой (ср. [9]

И были обсуждены вопросы определения элементов симметрии и точечной группы симметрии данной молекулы. Однако для понимания связи симметрии с правилами отбора для *нормальных колебаний многоатомных молекул* требуется знание теории групп. [10]

Для определения активности колебаний в инфракрасном спектре и в спектре комбинационного рассеяния к каждому нормальному колебанию следует применить правило

отбора. С квантовомеханической точки зрения [1-4] колебание активно в инфракрасном спектре, если при колебании изменяется дипольный момент молекулы, и колебание активно в спектре комбинационного рассеяния, если при колебании изменяется поляризуемость молекулы. Из рассмотрения форм *нормальных колебаний многоатомных молекул* непосредственно не следует вывод об изменении дипольного момента или поляризуемости. Как будет показано ниже, однозначное решение этого вопроса дает применение теории групп. [11]

Колебания молекул могут менять как взаимные расстояния между ближайшими атомами, так и углы между направлениями валентностей. Например, в молекуле CO₂, имеющей прямолинейную равновесную форму O-C-O, существуют колебания, при которых изменяются расстояния между ядрами O и C, а также другие колебания, выводящие ядро C из прямолинейного расположения. Первый тип колебаний называется валентным, второй - деформационным. Оцейка / ш - 0 1 эв относилась к валентным колебаниям. В *сложных нормальных колебаниях многоатомных молекул* могут участвовать оба типа смещений ядер. [12]

38. Колебательно-вращательные спектры линейных молекул.

Вращательные спектры - молекулярные спектры, обусловленные квантовыми переходами между дискретными вращательными энергетическими состояниями молекул. Наряду с *колебательными спектрами* и *электронными спектрами* возникают в результате взаимодействия молекул с электромагнитным излучением. *Вращательные спектры* экспериментально наблюдаются для достаточно легких молекул веществ в газовой фазе в длинноволновом и микроволновом диапазонах, а также методом *спектроскопии комбинационного рассеяния*. Так называемые чисто *вращательные спектры* связаны с вращательными переходами между уровнями $E'_{вр}$ и $E''_{вр}$ при фиксированных электронном и колебательном состояниях молекулы. Они характеризуются частотами

$$\nu = \frac{E'_{вр} - E''_{вр}}{h}$$

в диапазоне 10^4 - 10^6 МГц или волновыми числами $\omega = \nu/c$, соответственно от единиц до сотен см^{-1} (h - постоянная Планка, c - скорость света). Чисто *вращательные спектры* наблюдаются при облучении молекул видимым или УФ-излучением с частотой ν_0 ; соответствующие разности волновых чисел $\Delta\omega$, отсчитываемые от линии *рэлеевского рассеяния* ω_0 , имеют те же значения, что и волновые числа в чисто *вращательных спектрах* инфракрасного и микроволнового диапазонов. При изменении электронного и колебательных состояний молекул всегда меняются и вращательные состояния, что приводит к появлению так называемой вращательной структуры электронных и колебательных спектров в УФ-, ИК-областях и в *колебательно-вращательных спектрах комбинационного рассеяния*.

Для приближенного описания вращательного движения молекулы можно принять модель жестко связанных точечных масс, то есть атомных ядер, размеры которых ничтожно малы по сравнению с самой молекулой. Массой электронов можно пренебречь. В классической механике вращение жесткого тела характеризуется главными моментами инерции I_A, I_B, I_C относительно трех взаимно перпендикулярных главных осей, пересекающихся в центре масс. Момент инерции равен

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

где m_i -точечная масса, r_i -ее расстояние от оси вращения.

Полный момент количества движения G связан с проекциями момента на главные оси соотношением:

$$G^2 = G_A^2 + G_B^2 + G_C^2$$

Энергия вращения $E_{вр}$, являющаяся кинетической энергией ($T_{вр}$), в общем случае выражается через проекции полного момента количества движения и главные моменты инерции соотношением:

$$E_{\text{вр}} = T_{\text{вр}} = \frac{(G_A^2/I_A + G_B^2/I_B + G_C^2/I_C)}{2}$$

Согласно квантовомеханическим представлениям, момент количества движения молекулы может принимать только определенные дискретные значения. Условия квантования имеют вид:

$$G^2 = \frac{h^2 J(J+1)}{4\pi^2} \quad G_z = \frac{hK}{2\pi}$$

где G_z - проекция момента на некоторую выделенную ось z ; $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ - *вращательное квантовое число*; K - квантовое число, принимающее при каждом $J(2J+1)$ значений: $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm J$.

Выражения для $E_{\text{вр}}$ различны для четырех основных типов молекул: 1) линейных, например O—C—O, H—CN, H—CC—H; частный случай - двухатомные молекулы, например N_2 ; 2) молекул типа сферического волчка, например SF_6 ; 3) молекул типа симметричного волчка, например NH_3, CH_3C, C_6H_6 ; 4) молекул типа асимметричного волчка, например H_2O, CH_2Cl_2 . Рассмотрим соответствующие типы вращательных спектров.

Линейные молекулы. Для них $E_{\text{вр}} = G^2/2I_B$, так как в этом случае один из главных моментов инерции равен нулю, а два других - для вращения относительно осей, перпендикулярных оси молекулы, - равны между собой (обозначаются I_B). Такие молекулы описываются моделью так называемого жесткого ротатора - материальной точки с массой m , вращающейся по окружности радиуса r . В квантовомеханическом описании

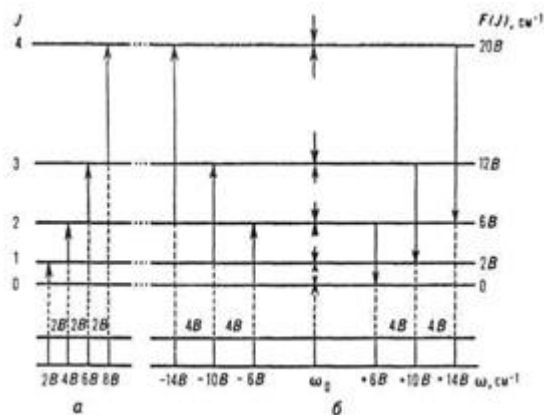
$$E_{\text{вр}} = (h^2/8\pi^2 I_B) J(J+1) = hcBJ(J+1) = hcF(J),$$

где $F(J) = E_{\text{вр}}/hc$ (в см^{-1}) - *вращательный терм*,

$$B = h/8\pi^2 cI_B$$

—так называемая вращательная молекулярная постоянная. В частном случае двухатомной молекулы $I_B = \mu r^2$, где r - расстояние между атомными ядрами с массами m_1 и m_2 , $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ - приведенная масса. Обычно молекулы характеризуют равновесными значениями параметров r . На рис. 1 показана система *вращательных термов* двухатомной молекулы.

рис.1

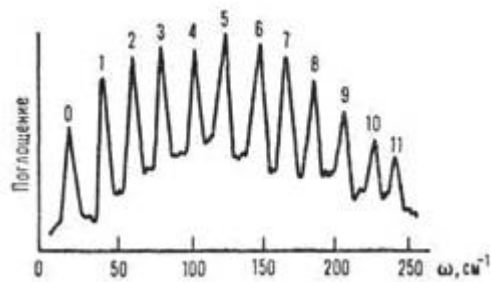


Вращательные термы двухатомной молекулы, а также схемы образования чисто вращательных спектров поглощения (а) и спектров комбинационного рассеяния (б)

Если линейная молекула полярна, то есть обладает отличным от нуля электрическим дипольным моментом (например HCN), возможны переходы между соседними термами, для которых $\Delta J = 1$. Микроволновые вращательные спектры линейных молекул (рис. 1, а и 2) представляют собой серию примерно равноотстоящих линий; общее выражение для их волновых чисел при указанном правиле отбора имеет вид:

$$\omega = 2B(J+1)$$

рис.2



Вращательный спектр поглощения молекулы HCl. Над пиками указано соответствующее квантовое число J уровня, с которого происходит переход. Спектры комбинационного рассеяния образованы переходами, для которых $\Delta J = 2$ (рис. 1, б). В этом случае $|\Delta\omega| = B(4J + 6)$, причем J , как и в случае спектров поглощения, относится к нижнему из двух уровней, между которыми происходит переход. Такие спектры характерны как для полярных, так и для неполярных молекул. Таким образом по расстоянию между линиями вращательных спектров, равному в спектрах поглощения $2B$, а в спектрах комбинационного рассеяния - $4B$, определяют B , I_B и вращательные термы. Для двухатомных молекул из значений I_B находят межъядерное расстояние. В случае многоатомных молекул для определения всех межъядерных расстояний исследуют вращательные спектры изотопных разновидностей молекулы. При этом в хорошем приближении считается, что при изотопном замещении меняются только массы ядер и, следовательно, значения I_B и B , а межъядерные расстояния остаются неизменными.

Реальные молекулы не являются жесткими системами, при их вращении происходит, в частности, центробежное искажение структуры. Интенсивность линий вращательных спектров определяется вероятностью квантовых переходов (зависит от волновых функций состояний и операторов электрических моментов) и заселенностью состояний, то есть долей N_J молекул, находящихся в данном состоянии, относительно общего числа молекул N_0 . Если при рассмотрении волновых функций состояний учитывать влияние спинов ядер, то оказывается возможным объяснить особенности вращательных спектров комбинационного рассеяния центросимметричных линейных молекул (H_2 , O_2 , CO_2). Если ядерный спин равен нулю, каждый второй вращательный уровень не может быть заселен, например у молекулы O_2 - каждый уровень с четным J , и в спектре не будет половины (через одну) линий. При ядерном спине, не равном нулю, наблюдается чередование интенсивностей линий спектров комбинационного рассеяния. Например, в случае H_2 (спин протона равен $1/2$) отношение интенсивностей "четных" линий к "нечетным" равно $1:3$, что соответствует соотношению пара- и орто-модификаций H_2 .

Молекулы типа сферического волчка. В таких молекулах все главные моменты инерции одинаковы (обозначаются I_B); выражения для $E_{вр}$ в классической теории и в квантовомеханическом описании такие же, как для линейных молекул. Однако чисто вращательных спектров у молекул рассматриваемого типа нет, поскольку они изотропны (обладают сфероидом поляризуемости) и не имеют дипольного момента. В таком случае переходы между вращательными термами запрещены как в спектрах поглощения, так и в спектрах комбинационного рассеяния. Однако соответствующие молекулярные параметры можно получать, изучая вращательную структуру колебательных и электронных спектров веществ в газовой фазе.

Молекулы типа симметричного волчка. В таких молекулах один главный момент инерции отличается от двух других, которые равны между собой: $I_A \neq I_B = I_C$ (предельный частный случай - линейные молекулы). Выражение для вращательного терма имеет вид:

$$F(J, K) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2,$$

где вращательная постоянная

$$A = h/8\pi^2 c I_A$$

Различают вытянутый симметричный волчок, когда $I_A < I_B = I_C$, и сплюснутый, когда $I_A > I_B = I_C$. В первом случае $(A - B) > 0$, т. е. при данном J с ростом абсолютного значения K энергия уровней растет, а во втором случае $(A - B) < 0$ и энергия с ростом K уменьшается. Поскольку по правилам отбора для таких молекул переходы возможны только без изменения квантового числа K , то из вращательных спектров определяется лишь одна вращательная постоянная B и момент инерции $I_B = I_C$, а для определения I_A и геометрических параметров необходимы дополнительные данные, например по изотопнозамещенным молекулам.

Молекулы типа асимметричного волчка. В этом случае все моменты инерции различны $I_A \neq I_B \neq I_C$, точного аналитического выражения для вращательного терма как функции квантовых чисел нет, а система энергетических уровней может быть представлена как нечто промежуточное между случаями

вытянутого и сплюснутого симметричных волчков. Сложность системы уровней и правил отбора приводит к усложнению наблюдаемых спектров. Тем не менее для ряда молекул рассматриваемого типа, например SO_2 , CH_2Cl_2 , этиленоксида и, проведен полный анализ *вращательных спектров* и определены длины связей и валентные углы.

39. Принцип Франка-Кондона. Диаграммы Форта

ФРАНКА - КОНДОНА ПРИНЦИП - утверждает, что электронные переходы в молекулах происходят очень быстро по сравнению с движением ядер, благодаря чему расстояние между ядрами и их скорости при электронном переходе не успевают измениться. Ф.- К. п. соответствует [адиабатическому приближению](#) и основан на приближённом разделении полной энергии молекулы на электронную энергию и энергию движения ядер (колебательную и вращательную), согласно [Борна - Оппенгеймера теореме](#). По Ф.- К. п. в простейшем случае двухатомной молекулы наиб. вероятны электронные переходы, изображаемые вертикальными линиями на диаграмме зависимости потенц. энергии от межъядерного расстояния для двух комбинирующих электронных состояний (см. рис. 3 при ст. [Молекулярные спектры](#)). Впервые Ф.- К. п. сформулирован Дж. Франком (1925) на основе полуклассич. представлений, а Э. Кондон дал (1926) его квантовомеханич. трактовку.

Рис. 4.3. [Связь между P-, Q- и R-ветвями](#), изображенная в виде диаграммы Форта.

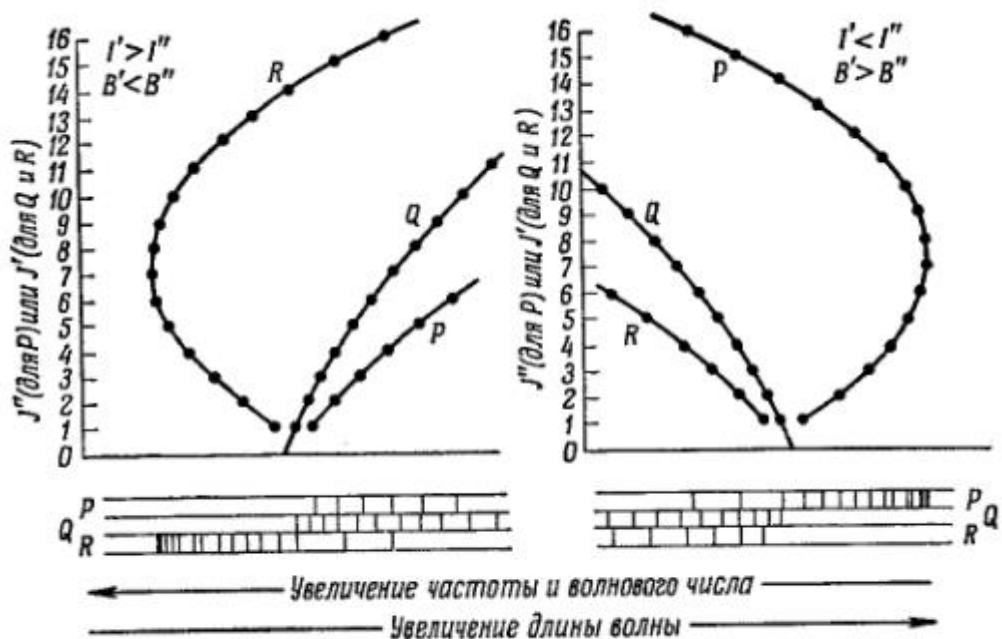


Рис. 4.3. Связь между P-, Q- и R-ветвями, изображенная в виде диаграммы Форта.

Рис. 77. Схема P и 7 ветвей (а) и диаграмма

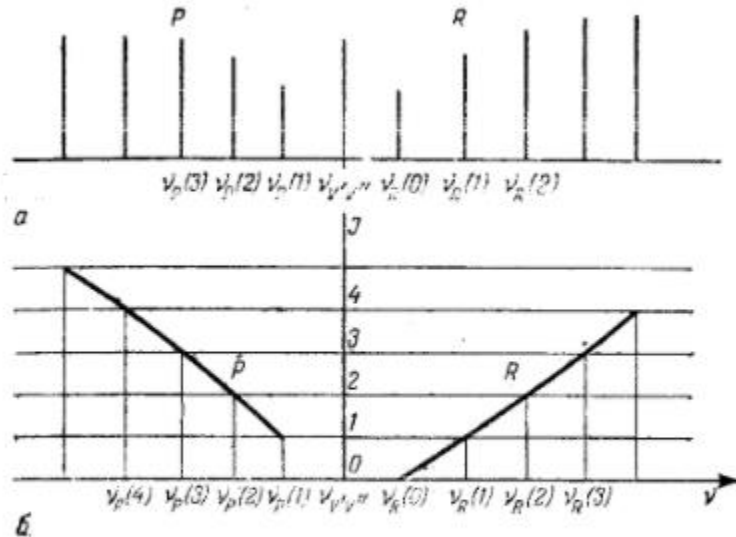


Рис. 77. Схема P и R ветвей (а) и диаграмма Фортра вращательной структуры колебательно-вращательной полосы двухатомной молекулы (б).

Фортра [вращательной структуры](#) колебательно-вращательной полосы двухатомной молекулы (б).

Вращательные линии в полосе часто представляются в виде диаграммы Фортра, на которой [значения](#) U (или N) или t отложены в зависимости от ν . Такая диаграмма для полосы CM (рис. 41) изображена на рис. 42. Этот рисунок показывает, как образуется [кант полосы](#) в R-ветви при $N=28$ и как линии R-ветви с высокими значениями N образуют возвратную часть ветви, которая переплетается с линиями P- и -ветвей, соответствующими низким значениям N . [\[с.75\]](#)

Для полос, связанных с [электронным переходом](#) $\Sigma \rightarrow 2$, помимо P- и / -ветвей, соответствующих $A' = ih 1$, характерно наличие интенсивной Q-ветви с $A' = 0$. Эта Q-ветвь описывается уравнением (85). На диаграмме Фортра, аналогичной той, которая изображена на рис. 42, Q-ветвь будет иметь вид отдельной параболы, проходящей через $V(j)$, с вершиной, расположенной несколько [\[с.79\]](#)

В [линейных многоатомных молекулах](#) (для которых полученные выше уравнения также пригодны) и в [двухатомных молекулах](#), где одновременно происходит [электронный переход](#), [момент инерции](#) в возбужденном состоянии не обязательно превосходит [момент инерции основного состояния](#) могут иметь место соотношения $\Gamma < I''$ и $B > B''$. В этом случае голова появится в ветви P, но она будет спадать к [фиолетовой](#) области, тогда как ветви Q и Я будут содержать линии с монотонно возрастающей [частотой](#). Эти соотношения иллюстрируются так называемыми диаграммами Фортра, представленными на рис. 4.3. [\[с.72\]](#)

Изображения ветвей P, P, P в виде диаграммы Фортра для двух типичных случаев ($B-u \rightarrow B'' < 0$ и ($B \rightarrow B'' > 0$ [приведен](#) на рис. 80. Как видно из рис. 80,а, при ($B \rightarrow B'' < 0$ [волновые числа](#) $gn(7)$ линий в ветви P проходят через максимум при некотором значении I . Вблизи [значения](#) $U_n(/)$ шах в ветви Я получается тесное скопление линий, называемое кантом. Из рис. 80,б видно, что при ($B_0 \rightarrow B_0'' > 0$ [кант](#) наблюдается в ветви P полосы. [\[с.355\]](#)

Рис. 80. Схемы вращательной структуры (ветвей Р, Q, Я) электронно-колебательно-вращательной полосы и диаграммы Фортра а — для случая В, — В_у, <0 б — для случая В, — В'' > 0.

40. Точность и чувствительность фотометрических измерений. Абсолютные измерения фотометрических величин путем сравнения с излучением эталонных источников

Проводя фотометрические измерения, аналитики, как правило, не очень задумываются над тем, с какой точностью проводятся измерения. Понять такое положение дел несложно, так как погрешность измерений не составляет главную задачу фотометрии. Однако в некоторых случаях умение оценить ошибку бывает очень полезным!

Широко известным является тот факт, что случайная погрешность фотометрических измерений почти полностью определяется случайной абсолютной погрешностью измерения коэффициента светопропускания (α). Коэффициентом светопропускания называется доля не поглощенного потока света, проходящего через исследуемый раствор. Если исследуемый раствор не поглощает света, то $\alpha=1$. Поглощение потока света вызывает снижение α . Но коэффициент светопропускания не используется в фотометрическом анализе, поскольку закон Бугера-Ламберта-Бера предполагает использование другой оптической характеристики - оптической плотности. Напомним, что закон Бугера-Ламберта-Бера говорит о том, что оптическая плотность раствора прямопропорциональна концентрации анализируемого вещества. Оптической плотностью называется отрицательный логарифм коэффициента светопропускания, т.е.

$$D = -\lg \alpha. \quad (1)$$

Исходя из этого, несложно вычислить погрешность измерения оптической плотности. Для этого надо вычислить производную по α :

$$\Delta D = (0,4343/10^{-D}) \Delta \alpha, \quad (2)$$

ΔD - погрешность измерения оптической плотности;

$\Delta \alpha$ - погрешность измерения коэффициента светопропускания.

Из этого выражения видно, что погрешность оптической плотности неравномерно распределена по шкале. Чем больше оптическая плотность исследуемого раствора, тем больше абсолютная погрешность!

Особый интерес представляет относительная погрешность измерения оптической плотности (δ).

$$\delta = (0,4343/D10^{-D}) \Delta \alpha. \quad (3)$$

Анализ закономерности (3) показывает, что есть область оптической плотности, где относительная погрешность минимальна. На рис.1 (синяя линия) показана закономерность изменения погрешности для самого распространенного случая $\Delta \alpha=0,0005$. Из рисунка видно, что минимальная относительная погрешность может быть достигнута при $D=0,434$. Из этого следует, что планировать эксперимент лучше таким образом, чтобы измеряемая величина была в области $D=0,4-0,5$.

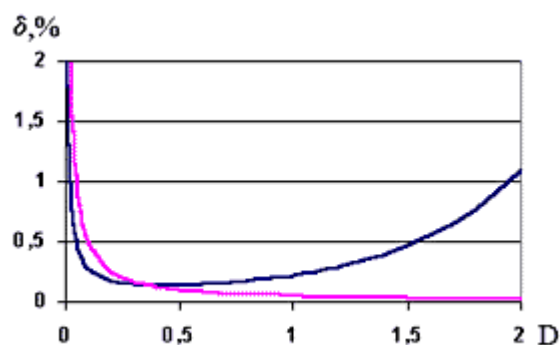


Рис.1.

Однако использование шкалы оптической плотности не позволяет в полной мере достичь той точности, которая была оценена выше. Дело в том, что в некоторой области оптической плотности минимальное деление шкалы огрубляет получаемый результат. Использование же шкалы светопропускания в этой области позволяет производить измерения точнее. На рис.1 (красная линия) показан вклад цены деления шкалы в общую погрешность измерения оптической плотности. Две кривые, изображенные на рисунке, пересекаются. Точка пересечения отражает то значение оптической плотности, после которого цена деления шкалы меньше случайной погрешности измерения. Таким образом, в интервале оптической плотности 0 - 0,36 лучше пользоваться шкалой светопропускания, так как получаемый результат будет точнее! (Считаю нужным еще раз напомнить, что вышеприведенные расчеты выполнены для самого распространенного случая: $\Delta\alpha=0,0005$, $\Delta D=0,0005$.)

Одним из самых важных этапов фотометрического определения является калибровка. Небрежно проведенная калибровка существенно будет влиять на точность определения. В связи с этим мы рассмотрим одно обстоятельство, которое обычно не рассматривается в общеобразовательной литературе, посвященной фотометрическим измерениям.

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера калибровочная прямая должна выходить строго из нуля координат графика, отражающего зависимость оптической плотности от концентрации определяемого вещества. На практике часто бывает так, что прямая не выходит из нуля. С чем это может быть связано? Такое положение дел может быть вызвано 3-мя причинами.

Во-первых, различием оптических характеристик кювет, которые используются для анализируемого раствора и раствора сравнения. Выходом из положения является вычисление поправки. Для этого обе кюветы заполняются раствором сравнения, и измеряется оптическая плотность одного раствора относительно другого при той длине волны света, при которой в дальнейшем будет проводиться анализ. Измеренная оптическая плотность является поправкой, которую в дальнейшем следует вычитать из результатов измерения. Кюветы помечаются карандашом для того, чтобы не перепутать кювету, которая заполняется раствором сравнения с той, что заполняется анализируемым раствором.

Во-вторых, случайным сочетанием положения точек калибровочной прямой. Против этого есть только один способ - воспроизвести процесс калибровки еще раз.

В-третьих, побочной реакцией продукта разложения реагента, что образует с анализируемым веществом окрашенное соединение. В зависимости от индивидуальных

свойств этой побочной реакции, калибровочная прямая может пересекать ось оптической плотности либо выше нуля, либо ниже. Чаще встречается вариант, когда прямая располагается выше нуля. Некоторые исследователи совершенно напрасно не придают значения положению калибровочной прямой. Опыт показывает, что всегда нужно стремиться к тому, чтобы прямая выходила из нуля. В противном случае может быть значимой систематическая погрешность анализа в связи с непредсказуемыми свойствами побочной реакции. Никому не известно как будет себя вести побочное соединение при изменении состава примесей от пробы к пробе. Если же состав пробы постоянен, то можно мириться с тем, что калибровочная прямая не выходит из начала координат.

41. Голографическая интерферометрия

ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ - получение и интерпретация интерференционных картин, образованных волнами, из к-рых, по крайней мере, одна записана и восстановлена голографически. Взаимодействие восстанавливающей волны со структурой, записанной на [голограмме](#), приводит к восстановлению объектной волны. Если восстанавливающая волна - точная копия опорной, то точно восстанавливаются и фазовая и амплитудная структуры объектной волны. Если осветить голограмму, убрав объект, мы увидим его изображение на том же месте и в том же состоянии, в к-ром он был во время записи голограммы (см. [Голография](#)) Если не убирать объекта, то за голограммой будет одновременно распространяться две волны: одна - восстановленная голограммой, другая - непосредственно рассеянная объектом. Эти волны [когерентны](#) и могут интерферировать. Т. к. восстановленная волна сдвинута по фазе на π относительно объектной волны, то, если объект полностью стационарен, волны будут гасить друг друга и наблюдатель не увидит объекта. Если же объект или среда, в к-рой он находится, подверглись между экспозициями возмущению, то на голографич. изображении появятся [интерференц.](#) полосы. Интерференц. картина будет характеризовать те изменения, к-рые произошли с объектом за промежуток времени между записью голограммы и наблюдением интерференц. картины. При изменении состояния объекта во время наблюдения, напр. при его деформации или смещении, или же при изменении показателя преломления прозрачного (фазового) объекта интерференц. картина будет изменяться одновременно (метод реального времени).

В др. методе Г. и. на одной фотопластинке последовательно регистрируют две (или неск.) голограммы, соответствующие разным состояниям одного и того же объекта. Одновременно восстанавливаясь, волны, являющиеся копиями объектных волн, существовавших в разное время, интерферируют (метод многих экспозиций). В этом случае восстановленные волны при отсутствии изменений состояния объекта складываются и дают яркое изображение объекта.

Предельный случай метода многих экспозиций - метод усреднения во времени, когда голограмма изменяющегося во времени объекта (напр., деформируемого, движущегося поступательно или колебательно) экспонируется непрерывно. При этом на голограмме будут зарегистрированы волны, рассеянные объектом во всех промежуточных состояниях, к-рые он последовательно проходит во время экспозиции. Восстановленные такой голограммой волны образуют интерференц. картину, дающую представление о характере смещения различных точек объекта в течение экспозиции.

Особенности Г. и. Как в обычной [интерферометрии](#) (см. [Интерферометр](#)), так и в Г. и. осуществляется сравнение фазового рельефа двух или неск. волн. В интерферометрии сравниваемые волны формируются одновременно, но распространяются по разным путям. Временная задержка между этими волнами, обусловленная различием их оптич. путей, не должна превышать времени когерентности, а оптич. каналы, по к-рым они распространяются, должны быть тождественны (иначе интерференц. картина будет характеризовать не только

исследуемый объект, но и различие формы оптич. деталей в разных плечах интерферометра).

В Г. и. интерферируют волны, проходящие по одному и тому же пути, но в разные моменты времени. Вид интерференц. картины обусловлен лишь изменениями, произошедшими с объектом за время между записью голограммы и моментом наблюдения (либо за время между экспозициями), и однозначно связан с этими изменениями. Т. о., метод Г. и. является дифференциальным. Поэтому в Г. и. могут сравниваться последовательные состояния одного и того же объекта.

Записанная и восстановленная голограммой объектная волна характеризует структуру объекта во всех мельчайших подробностях. Благодаря этому можно исследовать объекты неправильной формы и даже шероховатые, диффузно отражающие свет. Необходимо только, чтобы при переходе объекта из одного состояния в другое его микроструктура не претерпела существенных изменений. В обычной интерферометрии волна сравнения может воспроизвести все детали объектной волны лишь в том случае, если она имеет достаточно простую форму. Поэтому в обычной интерферометрии могут исследоваться только объекты простой формы, имеющие полированную оптич. поверхность.

В Г. и. требования к качеству оптич. деталей проще, т. к. сравниваются волны, прошедшие по одному и тому же каналу и одинаково искажённые дефектами. Это же позволяет проводить исследования объектов практически неограниченно больших размеров.

Если на голограмме записана объектная волна в пределах большого телесного угла, то с её помощью можно восстановить картину интерференции световых волн, рассеянных объектом в разных направлениях, что необходимо, напр., для исследования пространственно неоднородных распределений показателя преломления прозрачных объектов, а также при изучении деформаций тел сложной формы.

Г. и. позволяет получить интерференционную картину, образованную световыми волнами разной частоты. Для этого голограмму экспонируют в свете многочастотного источника. При её освещении восстанавливаются копии записанных на ней волн разной частоты, к-рые могут интерферировать, т. к. они восстановлены одним и тем же монохроматич. пучком света. Многочастотные методы используются для изменения чувствительности Г. и., исследования рельефа поверхностей, изучения дисперсии фазовых объектов (см. ниже).

Большинство методов Г. и. связано с изучением формы полос на интерференц. картине. Контраст полос на голографич. интерферограммах и расположение области локализации полос также характеризуют изменения, произошедшие с объектом. По контрасту полос можно судить об изменениях микроструктуры голографируемой поверхности (напр., при коррозии, износе и т. д.), а по характеру и локализации полос - о перемещениях объекта.

Исследование деформации и смещений осуществляется обычно методом двух экспозиций (рис. 1). Интерпретация полос (определение по положению полос трёхмерного вектора смещения в каждой точке исследуемой поверхности) осуществляется путём получения картины полос при разных направлениях наблюдения, либо при съёмке трёх голограмм (многоголограммный метод Энноса), либо при сканировании одной голограммы от точки к точке (одноголограммный метод Александрова - Бонч-Бруевича), или с помощью др. вариантов этих методов. Часто интерпретация полос облегчается наличием априорных данных о характере смещений.

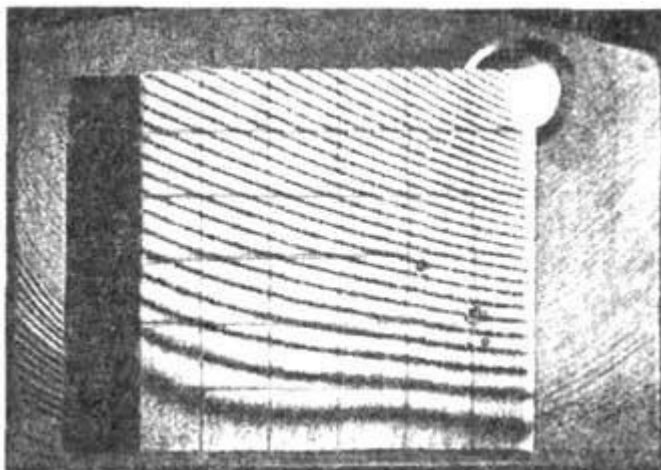


Рис. 1. Голографическая интерферограмма деформируемой пластины (метод двух экспозиций)

Исследование вибраций. Голограмма объекта экспонируется в течение промежутка времени, охватывающего, по крайней мере, неск. периодов [колебаний](#) (усреднение во времени). Интенсивность полос при этом быстро спадает с ростом амплитуды колебаний. Наиболее яркая полоса соответствует узловым линиям. По таким интерферограммам можно изучать распределение амплитуды колебаний по поверхности объекта (рис. 2). Для расширения диапазона измеряемых амплитуд используется т. н. стробоголографич. метод, в к-ром голограмма экспонируется не непрерывно, а лишь в определённые моменты времени, синхронизованные с выбранной [фазой колебаний](#). При этом яркость полос практически не зависит от амплитуды.

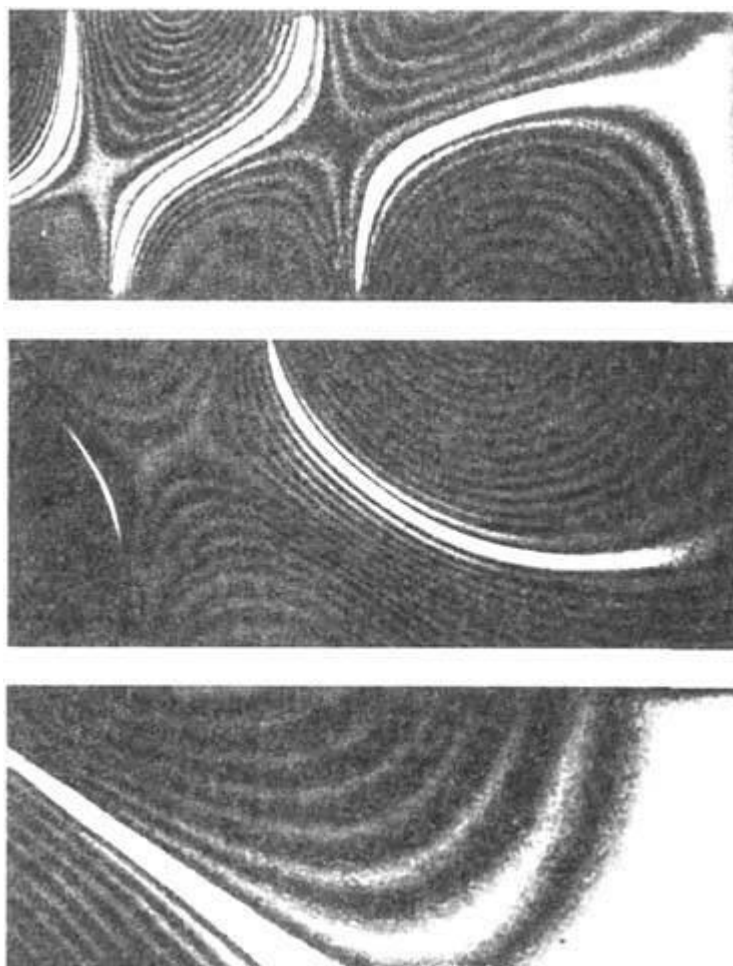


Рис. 2. Голографические интерферограммы вибрирующей на равных частотах турбинной лопатки.

Контур рельефа. Методы Г. и. позволяют получить голографич. контурную карту на изображении поверхности трехмерного объекта или его [мнимого изображения](#). Каждый контур - геометрич. место точек поверхности с постоянной высотой h над фиксированной плоскостью. Контур рельефа получают двухдлинно-волновым или иммерсионным методом либо методом двух источников. В первом случае запись голограммы исследуемой поверхности осуществляется в свете двухчастотного источника. Исследуемая поверхность оказывается покрытой полосами равной высоты, причём цена одной полосы (изменение высоты) Δh , соответствующая переходу от одной полосы к другой (рис. 3), равна

$$\Delta h = \lambda^2 / \Delta \lambda.$$

В иммерсионном методе исследуемая деталь погружается в кювету с плоским окном и голограмма экспонируется дважды при изменении показателя преломления n иммерсионной жидкости или газа. При этом цена полосы

$$\Delta h = \lambda / 2 \Delta n.$$

В методе двух источников голограмму также экспонируют дважды при изменении направления ($\Delta \alpha$) пучка, освещающего объект. В этом случае

$$\Delta h = \lambda / 2 \sin (\Delta \alpha / 2).$$

Возможно также непосредственное сравнение контуров рельефа исследуемой и эталонной поверхностей.

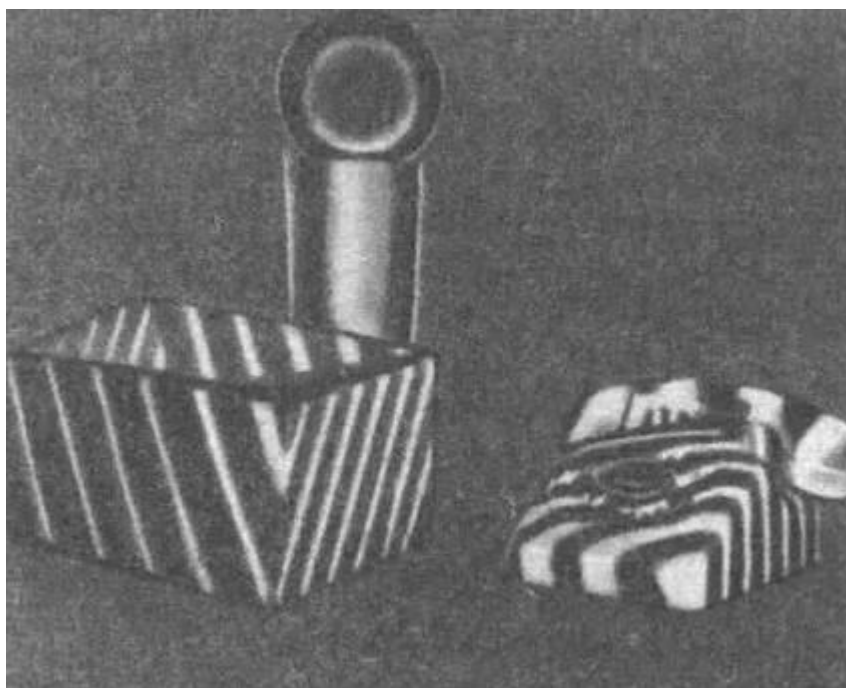


Рис. 3. Голографические контуры рельефа (двухдлинноволновый метод, $\Delta\lambda = 1,8 \text{ \AA}$, $Dh=23 \text{ мм}$).

Голографическая дефектоскопия. Регулярная интерференционная картина, образованная при "нагрузении" исследуемой детали, искажается в дефектных местах (трещины, раковины, непроклеенные участки многослойных конструкций). Напр., в случае трещины интерференц. полосы на разл. её "берегах" испытывают излом или сдвиг. Нагружение исследуемой детали при Г. и. дефектов может быть статическим или вибрационным. Иногда деталь подвергают локальному нагреву или охлаждению.

Фазовые объекты (ударные волны в газах и в жидкостях, пламена, взрывы, плазма) исследуют, просвечивая их объектным пучком. Г. и. позволяет изучать пространств. распределение показателя преломления n , k , -ое, в свою очередь, однозначно связано с пространств. распределением концентрации атомов, молекул и электронов в исследуемом объеме. В случае фазовых объектов чувствительность методов Г. и. может быть увеличена за счёт нелинейной записи голограмм и восстановления волн высших порядков. Чувствительность увеличивается также при использовании излучения с длиной волны, близкой к резонансным линиям атомов и ионов, и за счёт многократного прохождения света через объект.

42. Спин-орбитальное взаимодействие и спин электрона. Тонкая структура спектральных линий водородоподобных атомов и ионов.

СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ - взаимодействие частиц, зависящее от величин и взаимной ориентации их орбитального и спинового моментов кол-ва движения и приводящее к т. н. тонкому (мультиплетному) расщеплению уровней энергии системы (см. [Тонкая структура](#)). С--о. в.- релятивистский эффект; формально оно получается, если энергию быстро движущихся во внеш. поле частиц находить с точностью до v^2/c^2 , где v - скорость частицы.

Наглядное физ. истолкование С-о. в. можно получить, рассматривая, напр., движение электрона в атоме водорода. Электрон обладает собств. моментом кол-ва движения - [СПИНОМ](#), с к-рым связан спиновый магн. момент. Электрон движется вокруг ядра по нек-рой «орбите» (примем этот полуклассич. образ). Обладающее электрич. [зарядом](#) ядро создаёт кулоновское электрич. поле, к-рое должно оказывать воздействие на спиновый магн. момент движущегося по «орбите» электрона. В этом можно убедиться, если мысленно перейти в систему отсчёта, в к-рой электрон покоится (т. е. в систему, движущуюся вместе с электроном). В этой системе отсчёта ядро будет двигаться и как любой движущийся заряд порождать магн. поле H , к-рое будет воздействовать на магн. момент μ электрона. Электрон получит дополнит. энергию $\Delta\mathcal{E}$, обусловленную этим взаимодействием и зависящую от ориентации μ :

$$\Delta\mathcal{E} = -\mu H = -\mu_H H$$

Т. к. проекция m_n магн. момента m на направление H может принимать два значения ($\pm 1/2$, в единицах h), то С-о. в. приводит к расщеплению уровней энергии в атоме водорода (и водородоподобных атомах) на два близких подуровня - к дублетной структуре уровней. У многоэлектронных атомов картина тонкого расщепления уровней энергии оказывается более сложной. Атомы щелочных металлов, у к-рых полный спин электронов равен $1/2$, также обладают дублетной структурой уровней энергии.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА (мультиплетное расщепление) уровней энергии - расщепление уровней энергии (термов) атома, молекулы или кристалла, обусловленное гл. обр. [спин-орбитальным взаимодействием](#). Тонкое расщепление уровней - причина возникновения Т. с. спектральных линий. Мультиплетное расщепление электронных уровней энергии молекул связано с т. н. взаимодействием спин - ось.

Спин-орбитальное взаимодействие играет осн. роль в атомах с одним электроном сверх заполненных оболочек, а также атомов, расположенных в середине и в конце периодич. системы. Число подуровней, на к-рое расщепляется уровень энергии с полным орбитальным моментом L и полным спином S при $S \leq L$, равно [мультиплетности](#) уровня энергии $2S+1$, а при $S > L$ оно равно $2L+1$.

Каждый подуровень (компонента Т. с.) характеризуется [квантовым числом](#) J полного момента импульса электрона: $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Разности энергий между соседними компонентами Т. с. уровня энергии с данными L и S в большинстве случаев, когда понятие Т. с. имеет смысл, удовлетворяют правилу интервалов

Ланде: $\mathcal{E}_J - \mathcal{E}_{J+1} = AJ$, где A - постоянная спин-орбитального взаимодействия, зависящая только от L и S . Для высоко возбуждённых уровней $A \propto (n^*)^{-3}$, где $n^* = n - \delta_l$ - эффективное главное квантовое число, δ_l - [квантовый дефект](#). В

многоэлектронных атомах правило интервалов Ланде иногда нарушается вследствие взаимодействия (наложения) конфигураций, а также магн. взаимодействий между спинами электронов и взаимодействий спина одного электрона с орбитальными моментами др. электронов (взаимодействие спин - чужая орбита). Последние два типа взаимодействий играют важную роль в гелиеподобных и нек-рых др. лёгких атомах и ионах.

В спектрах [водородоподобных атомов](#) ($S = 1/2$) сдвиг уровня энергии (с учётом зависимости массы от скорости) равен:

$$\Delta\mathcal{E}_{nJ} = -Ry \alpha^2 Z^4 \left(\frac{1}{J+1/2} - \frac{3}{4n} \right) n^{-3},$$

где $Ry = me^4 / 2h^2$; α - тонкой структуры постоянная; Z - заряд ядра; n - главное квантовое число.

Величина тонкого расщепления ниж. уровней у самых лёгких атомов (H, He, Li, Be) порядка $0,1 - 1 \text{ см}^{-1}$ и быстро растёт с увеличением атомного номера (заряда ядра). Напр., расщепление осн. уровня энергии атома иода ($Z = 53$) составляет 7603 см^{-1} .

О т. с. уровней энергии атома имеет смысл говорить лишь в том случае, когда достаточно хорошо выполняется приближение LS - или jK -связи (см. [Связь векторная](#)) и тонкое расщепление мало по сравнению с расстоянием между уровнями энергии.

43. Уравнение Шредингера для атома водорода

Уравнение Шредингера, примененное к атому водорода, позволяет получить результаты боровской теории атома водорода без привлечения постулатов Бора и условия квантования. Квантование энергии возникает как естественное условие, появляющееся при решении уравнения Шредингера, в некотором смысле аналогичное причине квантования энергии для частицы в потенциальной яме. Применить стационарное уравнение Шредингера (7.3) к атому водорода это значит:

а) подставить в это уравнение выражение для потенциальной энергии взаимодействия электрона с ядром

б) в качестве m подставить m_e - массу электрона (если пренебречь, как и в лекции N 4, движением ядра).

После этого получим *уравнение Шредингера для атома водорода*:

Так как потенциальная энергия зависит только от r , решение уравнения удобно искать в сферической системе координат: r, θ, φ . (рис. 8.1)

Рис. 8.1

Волновая функция в этом случае будет функцией от r, θ и φ , т.е.

Оператор Лапласа необходимо записать в сферических координатах, т.е. выразить через производные по r, θ и φ . Мы не будем этого делать,

поскольку получение решения уравнения Шредингера для атома водорода не входит в программу курса общей физики. Приведем лишь результаты.

Оказывается, что решение уравнения Шредингера для атома водорода существует при следующих условиях:

- а) при любых положительных значениях полной энергии ($E > 0$). Это так называемые *несвязанные состояния электрона*, когда он пролетает мимо ядра и уходит от него на бесконечность;
- б) при дискретных отрицательных значениях энергии

Эта формула совпадает с полученной Бором формулой для энергии стационарных состояний атома водорода. Целое число n называют *главным квантовым числом*.

§ 2. Квантовые числа

Волновые функции электрона $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ определяются тремя целочисленными параметрами: n , l , m_l . Эти целые числа называются *квантовыми числами*:

n - главное квантовое число, оно, как мы знаем (см. (8.3)), определяет значение энергии E_n , $n=1,2,3,\dots$;

l - азимутальное (орбитальное) квантовое число, оно определяет L - модуль момента импульса электрона.

При заданном n азимутальное квантовое число l может принимать следующие значения:

всего n значений.

Следовательно, из уравнения Шредингера вытекает, что *момент импульса электрона в атоме водорода квантуется* и может принимать n значений.

Так при $n = 1$ азимутальное квантовое число может принимать единственное значение $l = 0$. При $n = 2$ возможны значения $l = 0, 1$.

m_l - это *магнитное квантовое число*.

Из уравнения Шредингера также следует, что проекция момента импульса \mathbf{L} на выбранное направление в пространстве, скажем, ось Z , также квантуется. Величина этой проекции, L_z , связана с квантовым числом m_l .

При заданном l магнитное квантовое число m_l может принимать следующие значения:

всего $2l + 1$ значений.

Значит, при заданной главным квантовым числом n энергии E_n возможны n значений азимутального квантового числа (от $l = 0$ до $n - 1$) и $2l + 1$ значений магнитного квантового числа m_l . Таким образом, при заданном n число различных волновых функций ψ_{nlm} , отвечающих заданной энергии E_n , будет равно

Говорят, что уровень энергии E_n будет *вырожден* с кратностью n^2 .

В атомной физике применяют заимствованные из спектроскопии условные обозначения состояний электрона с различными значениями момента импульса:

$l = 0$ - s-состояние;

$l = 1$ - p-состояние;

$l = 2$ - d-состояние;

$l = 3$ - f-состояние;

затем идут g, h и дальше в алфавитном порядке.

Значение главного квантового числа n указывают перед буквой, являющейся условным обозначением азимутального квантового числа l .

Например, 1S-состояние - это состояние с главным квантовым числом $n = 1$ и азимутальным квантовым числом $l = 0$ (на это указывает буква S).

44. Спектры атомов и ионов с двумя валентными электронами
45. Возбуждение и дезактивация атомов и молекул при столкновениях. Сечения и константы скорости элементарных процессов, оптические функции возбуждения спектральных линий

ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМА И МОЛЕКУЛЫ

ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМА И МОЛЕКУЛЫ - квантовый переход атома или молекулы с более низкого (напр., основного) уровня энергии на более высокий при поглощении ими фотонов (фотовозбуждение) или при столкновениях с электронами и др. частицами (возбуждение ударом).

Под действием света относительно слабой интенсивности I а. и м. происходит в результате поглощения одного фотона частоты ν и энергии $h\nu = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_k$, где \mathcal{E}_i и \mathcal{E}_k - энергии нач. и конечных уровней энергии атомной системы (с учётом ширины уровней). [Сечение](#) фотопоглощения равно:

$$\sigma_\nu = \frac{1}{4} \frac{g}{g'} a_\nu \lambda^2,$$

где λ - длина волны света, g и g' - статистич. веса начальных и конечных уровней энергии; безразмерная величина a_ν - вероятность спонтанного испускания, приходящаяся на единичный интервал частот, зависящая от сорта атомов и характеристик уровней энергии \mathcal{E}_i и \mathcal{E}_k

В поле лазерного [излучения](#) возможно возбуждение с одноврем. поглощением неск. фотонов, суммарная энергия к-рых равна энергии перехода в атоме или молекуле $\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_k$ (см. [Многофотонные процессы](#)).

При столкновениях с электронами и др. атомными [частицами элементарный](#) акт В. а. им. характеризуется сечением возбуждения σ , зависящим от строения сталкивающихся частиц и скорости их относит. движения v (см. [Столкновения атомные](#)). Для анализа кинетики возбуждения используется величина, наз. скоростью возбуждения:

$$\langle v\sigma(v) \rangle = \int v F(v) \sigma(v) dv,$$

где $F(v)$ - ф-ция распределения по скоростям возбуждающих частиц. Кинетич. энергия частиц, равная энергии перехода в атоме (молекуле), наз. пороговой. При возбуждении нейтральных атомов (кроме водорода) электронами пороговой энергии σ равно нулю. С ростом энергии электронов вплоть до значений порядка 2-5 пороговых (в зависимости от строения электронных оболочек) σ возрастает, а при больших энергиях начинает убывать. На возрастающей части кривой зависимости σ от энергии электронов возможно наличие неск. максимумов,

связанных с [интерференцией](#) разл. квантовых состояний атома (см. [Интерференция состояний](#)).

Для атома водорода сечения возбуждения конечны и при пороговых значениях энергии электронов, что связано с наличием [вырождения](#) уровней с разл. значениями орбитального квантового числа (рис. 1). Для всех положит. ионов сечения а возбуждения также конечны при пороговых значениях энергии электронов вследствие дальнедействующего взаимодействия между ионом и внеш. электроном.

Возбуждение атомов в столкновениях с ионами и др. атомами эффективно при кинетич. энергии сталкивающихся частиц ~ 100 эВ и выше. При меньших энергиях они крайне малы и в области пороговых энергий экспериментально не наблюдались. Качеств. подобие сечений межатомных столкновений сечениям электронно-атомных столкновений реализуется в масштабе скоростей относит. движения - при скоростях порядка и больше скоростей орбитальных электронов. При меньших скоростях (т. н. медленных столкновениях) механизм возбуждения объясняется образованием квазимолекулы в процессе столкновения и переходом электронов между молекулярными уровнями энергии. На рис. 2 показано сечение возбуждения перехода 1-2 в атоме водорода протонным ударом.

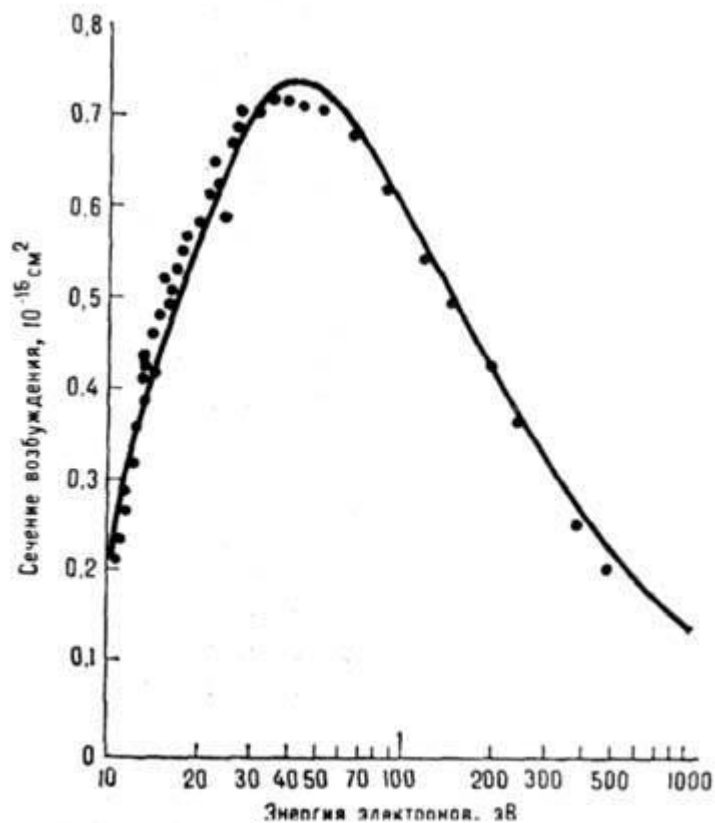


Рис. 1. Сечение возбуждения перехода 1-2 в атоме водорода при столкновении с электронами в зависимости от энергии электронов; точки - экспериментальные данные, сплошная кривая - теоретическая.

Возбуждение молекул при атомных столкновениях характеризуется большим многообразием процессов в связи с наличием колебат. и вращат. структуры их уровней энергии. Возбуждение электронных переходов (при усреднении по колебательно-вращат. состояниям) в целом описывается теми же закономерностями, что и возбуждение атомов. Колебат. и электронно-колебат. переходы исследованы полнее, чем вращательные.

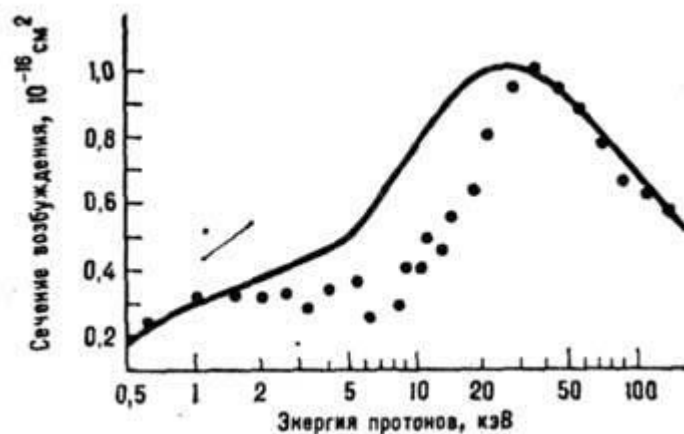


Рис. 2. Сечение возбуждения перехода 1-2 в атоме водорода при столкновении с протонами в зависимости от энергии протонов; точки - экспериментальные данные, сплошная кривая - теоретическая.

В атомно-молекулярных столкновениях могут возбуждаться обе сталкивающиеся частицы. К образованию атомов (и молекул) в возбуждённом состоянии может приводить также фотодиссоциация молекул (см. [Диссоциация молекулы](#)), перезарядка ионов при столкновении с атомами [3] и молекулами.

46. Газоразрядная плазма как объемный источник света. Роль реабсорбции и пленения излучения

Газоразрядным источником света называют прибор, в котором излучение видимого диапазона возникает в результате различных процессов, связанных с прохождением электрического тока через газ. В зависимости от того, что является основным источником излучения, газоразрядные лампы подразделяются на:

1. Газоразрядные лампы, в которых основным источником излучения являются возбуждённые атомы, молекулы.

2. Фотолюминесцентные (или просто люминесцентные) лампы, в которых основным источником света является люминофор, возбуждаемый излучением газового разряда.

3. Электродосветные лампы, в которых излучающим элементом являются электроды, нагреваемые в газовом разряде до высокой температуры.

Необходимо отметить, что в лампах второго и третьего типа к основному излучению добавляется излучение газового разряда, так что они дают смешанное излучение.

128

В газоразрядных источниках действия чаще всего используются две формы разряда: тлеющий и дуговой. Значительно реже применяется высокочастотный безэлектродный разряд.

В импульсных источниках света применяются искровые и дуговые разряды. Наибольшее количество газоразрядных ламп применяется для

создания искусственного освещения, так как они имеют достаточно высокий КПД и большой срок службы. Так люминесцентные лампы являются вторым после лампы накаливания массовым источником света. Для наружного и промышленного освещения широко применяются ртутно-кварцевые лампы высокого давления с исправленной цветностью (ДРЛ).

Весьма перспективными являются лампы с разрядом в парах различных веществ (натриевые, цезиевые, с йодным циклом и др.), которые имеют высокую светоотдачу, хорошие спектральные характеристики излучения и т.д. Промышленностью выпускаются мощные ксеноновые газоразрядные лампы, имеющие непрерывный спектр излучения, близкий к солнечному. Помимо освещения, газоразрядные источники света находят применение в самых различных областях народного хозяйства. Сюда можно отнести приборы, дающие УФ излучение (ртутно-кварцевые, эритемные, бактерицидные), различные лампы специального назначения, импульсные приборы, ИК лампы и т.д.

Наряду со многими достоинствами, газоразрядные источники излучения обладают и рядом недостатков. Одним из главных недостатков является необходимость специального пускорегулирующего устройства при включении их в сеть. Кроме того, в большинстве случаев для устойчивой работы ламп необходимо включать в цепь балласт, ограничивающий ток разряда. Лампы, использующие разряд в парах металла, имеют довольно большое время запуска.

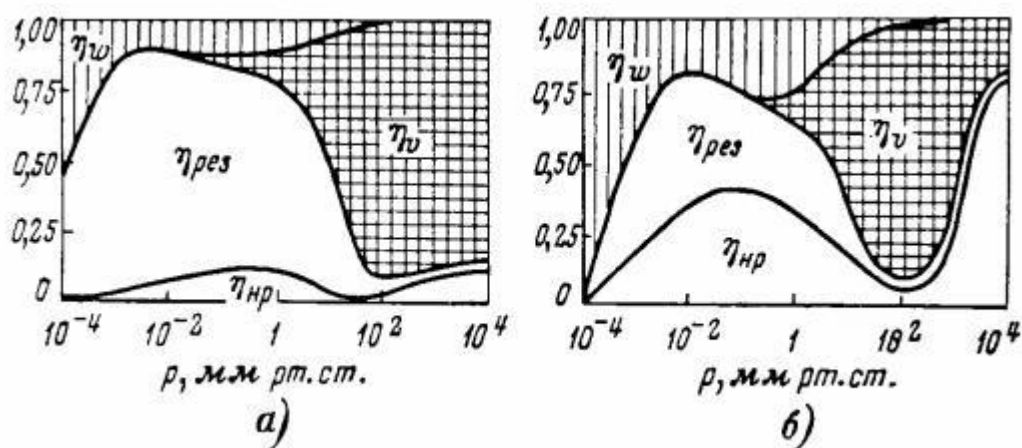
Наиболее важными техническими параметрами газоразрядных источников излучения являются их световой (или лучистый) поток, потребляемая мощность и срок службы. Проектирование любого источника излучения ведётся исходя из условия получения максимальной эффективности или светоотдачи. Мощность установки с газоразрядным источником излучения $P_{уст}$ складывается из мощности, потребляемой в самой лампе, и мощности, расходуемой в пускорегулирующей аппаратуре $P_б$. Мощность, потребляемая лампой $P_л$, в свою очередь, складывается из мощности, выделяемой на катоде $P_к$, аноде $P_а$ и положительном столбе $P_{ст.}$:

$$P_{уст} = P_л + P_б = (P_{ст.} + P_а + P_к) + P_б \quad (7.4)$$

Задача создания лампы с высоким КПД излучения связана в первую очередь с уменьшением непроизводительных потерь энергии.

К таким потерям относится мощность в пускорегулирующей аппаратуре. Для источников света, в которых излучение даёт столб разряда, потерями является мощность, выделяемая на катоде и аноде.

Для инженерных расчётов необходимо знание баланса энергии столба в зависимости от условий разряда. Обобщённая картина баланса в столбе была создана В.Н.Клярфелем применительно к разряду в одноатомных газах и па-



рах. В балансе энергии выделяется мощность, расходуемая на резонансное и нерезонансное излучение, тепловые потери в объёме и на стенке трубки. На рис.7.6 показан баланс энергии столба разряда в атомарных газах в зависимости от давления.

Рис.7.6. Баланс энергии положительного столба разряда в ртути:
а- при плотностях тока в десятки миллиампер на квадратный сантиметр;
б- при плотностях тока в амперах на квадратный сантиметр

Из рисунка следует, что наибольший выход резонансного излучения имеет место в области малых плотностей тока и низких давлений. Наибольшие значения КПД рез при этих условиях могут достигать 80-90%. Наибольший выход нерезонансных излучений имеет место при больших плотностях тока и высоких давлениях. Таким образом, при конструировании газоразрядного источника излучения необходимо исходить из энергетического баланса лампы, максимально используя условия, обеспечивающие интенсивное излучение, и снижая потери в пускорегулирующей аппаратуре и околоэлектродном пространстве.

Активная (инверсно заселенная) сред

Активная (инверсно заселенная) среда [с.744]

Среду с инверсной заселенностью энергетических уровней, обеспечивающую усиление распространяющегося в ней излучения, принято называть активной средой. [с.775]

Инверсную заселенность уровней можно образовать в газовом разряде при помощи некоторых химических реакций, оптического возбуждения и т. д. О нескольких способах создания активной среды будет сказано ниже). [с.775]

Рассмотрим, как будет излучать свет активная среда, помещенная между двумя зеркалами типа используемых в интерферометрах Фабри —Перо (рис. 40.4). Такую систему принято называть активным оптическим резонатором. Пусть возбужденный атом, расположенный в точке А, испускает волну в результате спонтанного перехода между уровнями с инверсной заселенностью. [с.779]

В предыдущих параграфах, посвященных описанию принципа действия и конкретных схем лазеров, основное внимание концентрировалось на энергетической стороне дела, а именно, на методах образования достаточно большой инверсной заселенности и на усилении поля в активной среде. Существенную роль при этом играл резонатор, зеркала которого отражали падающий на них свет в активную среду и тем самым способствовали достижению порога генерации. Однако, помимо указанной функции, резонатор выполняет и другую — формирует пространственно когерентное и монохроматическое излучение. [с.794]

Для того чтобы индуцированное излучение преобладало над поглощением, необходимо нарушить термодинамическое равновесие системы, заселив верхний уровень более плотно, чем нижний, т. е. сделав $n_2 > n_1$. Такое заселение называют инверсным, а систему или среду с инверсным заселением уровней называют активной. [с.334]

Более распространенной и свободной от указанных недостатков является четырехуровневая схема получения инверсной заселенности, изображенная на рис. 1.7,б. Усиление излучения средой с такой энергетической схемой уровней активных частиц возможно для перехода между уровнями 2 и 1. Возбуждение уровня 2 осуществляется так же, как и на рис. 1.7, а, путем безызлучательного перехода 3 2, а нижний рабочий уровень 1 должен эффективно расселяться путем безызлучательных переходов 1- 0. Условия, при которых в такой системе может возникнуть стационарная инверсная заселенность, имеют вид [с.32]

Так как нижний рабочий уровень не является основным, то инверсия определяется относительной заселенностью уровней n_2/n_1 и в отличие от трехуровневой системы для ее

получения не требуется высокая абсолютная заселенность верхнего уровня. Это обстоятельство позволяет получать инверсную заселенность в среде при значительно меньших мощностях накачки. Примером активной частицы лазера с четырехуровневой системой возбуждения могут служить молекулы CO₂, CO в газовых лазерах, ионы неодима в твердотельных системах и др. [с.33]

Способы создания инверсной заселенности активных частиц зависят не только от конкретной схемы уровней и свойств этих частиц, но и от свойств других компонент активной среды, называемой рабочим телом лазера. В качестве рабочих тел современных технологических лазеров с успехом используются газовые смеси, а также различные конденсированные среды кристаллы, стекла, полупроводники и жидкости. Наибольшее распространение в лазерных системах получили оптический, газоразрядный, газодинамический и химический методы накачки. [с.33]

Изученное в предыдущих разделах явление вынужденных переходов открывает принципиальную возможность когерентного усиления электромагнитной волны при прохождении ее через активную среду с инверсной заселенностью и создания, таким образом, квантовых усилителей света. Так как задача таких усилителей сводится практически к увеличению амплитуды электромагнитной волны, подаваемой на их вход, то квантовый усилитель аналогичен своим предшественникам — электронным усилителям. [с.34]

Необходимая для генерации обратная связь осуществляется в лазере за счет помещения рабочей среды в объемный резонатор, в котором возможно возбуждение согласованной со свойствами среды стоячей электромагнитной волны. Схема лазера, состоящего из двух необходимых компонент — активной среды и резонатора, представлена на рис. 1.9. Обладающая инверсной заселенностью рабочая среда 1 обеспечивает возможность усиления колебаний за счет процессов вынужденного излучения. Резонатор, состоящий условно из одного плоского непрозрачного зеркала 2 и параллельного ему, частично пропускающего резонансное излучение плоского зеркала 3 с прозрачностью, обеспечивает раскачку колебаний с частотами в пределах ширины линии уси- [с.38]

Газовые лазеры являются наиболее представительным классом лазеров. Как следует из названия, рабочим телом газовых лазеров является газовая среда. В зависимости от конкретной схемы уровней и способов создания инверсной заселенности в активных частицах она может состоять из одной или нескольких атомарных или молекулярных компонент. Число ионов и нейтральных атомов и молекул, на которых получена генерация, уже превысило 100 и продолжает расти. Диапазон длин волн, в котором могут работать различные газовые лазеры, простирается от вакуумного ультрафиолета до инфракрасного, по существу субмиллиметрового диапазона спектра. [с.115]

Разнообразие свойств активных веществ в газовых лазерах, отличающихся зарядом,

составом, структурой уровней и т. д., естественно, приводит к большому числу возможных [механизмов получения инверсной заселенности](#) и требует различных [способов возбуждения активной среды](#). Все это делает невозможным введение достаточно простой, но в то же время всеобъемлющей [системы классификации газовых лазеров](#). В таб. 4.1 дан упрощенный [вариант классификации](#) тех [газовых лазеров](#), которые уже нашли применение в технологии или по достигнутому уровню своих параметров могут представлять для нее интерес. Место лазера в этой таблице определяется особенностью рабочих уровней и [способом возбуждения активной среды](#). В настоящее время наибольшее распространение нашли газоразрядный, газодинамический и [химический методы](#) накачки. [с.116]

[Активная среда твердотельного лазера](#) содержит [активные ионы](#) примеси в твердотельной матрице. Именно в ионах примесей и создается [инверсная заселенность](#). В качестве примесных ионов обычно используют ионы [переходных металлов](#) (марганец, хром, никель и кобальт) или [редкоземельных элементов](#). Эти вещества имеют незаполненные внутренние оболочки при наличии электронов на внешней. Электроны на [внешней оболочке](#) частично экранируют [электрическое поле](#) соседних ионов [кристаллической решетки](#), приводящее к сильному уширению испускаемых [активным ионом спектральных линий](#), что, в свою очередь, приводит к росту [коэффициента усиления](#) и облегчает получение инверсной заселенности. [с.168]

Подготовка [активной среды](#), состоящей из таких ионов, связана с решением серьезных технических проблем. Однако еще более сложные технические задачи предстоит решить для создания в этой среде [инверсной заселенности](#), так как согласно оценкам, [удельные значения](#) энерговыделения должны достигать 3 кДж/см для λ 10 нм и возрасти до $>0,3$ ГДж/см при λ 1 нм. [с.183]

[Активная среда газовых лазеров](#) — это неравновесный газ или плазма с [инверсной заселенностью](#). Газообразность [активной среды](#) определяет особенности [газовых лазеров](#). Прозрачность [газовых сред](#) в широком спектральном интервале от вакуумного УФ ([эксимерные лазеры](#)) до СВЧ диапазона (молекулярные лазеры с когерентной [оптической накачкой](#)) позволяет [газовым лазерам](#) охватить чрезвычайно широкий диапазон [длин волн](#), соответствующий изменению частот более чем на три порядка. [с.39]

Работа лазера происходит при наличии [инверсной заселенности уровней](#), для достижения которой в твердотельных [оптических квантовых генераторах](#) используется преимущественно так называемая [оптическая накачка](#) (т. е. воздействие [световым излучением](#) большой интенсивности). В [оптических генераторах](#), в которых [активной средой](#) является газ, [инверсная заселенность](#) образуется в результате [столкновений частиц](#) в плазме газового разряда. [с.128]

Среда с [инверсной заселенностью](#) способна усиливать [световое излучение](#), проходящее через нее. Однако нужно создать такие условия, при которых стимулированное усиление

компенсирует потери в системе. Для этого [активное вещество](#) помещают в [оптический резонатор](#), образованный двумя параллельными зеркалами, расстояние между которыми больше [длины волны света](#). Такой резонатор способствует усилению только той волны, которая распространяется вдоль оси резонатора. Волны, направление распространения которых составляет некоторый угол с осью резонатора, если значение этого угла превышает некоторую критическую величину, выходят из резонатора без усиления. Если одно из зеркал [с.129]

Отметим, что в литературе величина Γ (6.12), имеющая размерность см^{-1} , называется [стационарным коэффициентом](#) усиления или [просто коэффициентом](#) усиления ФРК. Последнее, очевидно, связано с тем, что, с [точки зрения](#) слабого сигнального пучка, при $\Gamma > 0$ образец ФРК, освещаемый мощным пучком накачки, является аналогом активной усиливающей среды с [инверсной заселенностью уровней](#). Вместе с этим следует иметь в виду, что подобные усилители на основе ФРК требуют достаточно [узкополосной накачки](#). Для эффективной их работы частотное рассогласование между сигнальным и [опорным пучками](#) ($\Delta\omega$) не должно превышать (T_s — характерное время записи голограммы при данных условиях). [с.110]

Многочисленные оптические явления в [активных диэлектриках](#) обусловлены естественной [анизотропией](#) [свойств](#) диэлектрика [воздействием](#) [внешних полей](#) самовоздействием [световой волны](#) появлением [инверсной заселенности](#) в [лазерных средах](#) особенностями жидкокристаллического состояния. [с.27]

Данная глава посвящена вопросам измерения параметров, характеризующих некоторые менее очевидные свойства [лазерных резонаторов](#) и [активных сред](#), применяемых в [квантовой электронике](#), от которых зависят [рабочие характеристики](#) лазеров. Здесь излагается ряд [способов измерения](#) усиления за один проход. В одном из параграфов главы даются [дополнительные сведения](#) о тех [методах измерения](#) усиления, о которых говорится в гл. 7, 3 и 4. Рассматриваются [методы согласования](#) мод, а в параграфе, посвященном измерениям времени жизни, указываются некоторые [способы определения](#) подобных характеристик в газах, жидкостях и [твердых телах](#). Излагаются также [методы измерения энергии электронов](#) и [плотности энергии](#) в плазме [газовых лазеров](#). Рассматриваются [способы измерения](#) прозрачности зеркал в предельном случае большой [отражательной способности](#), а также [экспериментальные методы определения значений коэффициента](#) отражения, при которых [выходная мощность лазера](#) максимальна. Дается также [способ определения](#) степени [инверсной заселенности](#) в лазерах с модулированной добротностью. В заключительной части рассматриваются потери в резонаторах и методы их определения. Глава начинается с обзора соответствующих параметров лазера. [с.225]

Лазер с резонатором, подобно его аналогу в электронике, может рассматриваться как усилитель генерируемого внутри шума, обладающий высоким [коэффициентом усиления](#). Для получения непрерывной генерации необходимо, чтобы усиление среды, возрастающее с ростом [инверсной заселенности](#), было достаточным для компенсации потерь.

Отрицательное ослабление, или усиление, на длине волны лазера обусловлено индуцированными переходами, или вынужденным излучением. Спонтанное излучение, происходящее на той же частоте, конкурирует с вынужденным излучением в отношении энергии, заключенной в возбужденных состояниях активной среды лазера. Так как спонтанное излучение произвольным образом истощает запасенную энергию, то оно представляет собой серьезный источник потерь, не связанный непосредственно с резонатором. [с.226]

Принципиальная схема лазера. Среда с инверсной заселенностью, способная усиливать проходящий через нее световой поток, называется активной. Заполним пространство между пластинами интерферометра Фабри — Перо активной средой (рис. 276). Между последовательными отражениями от зеркал при прохождении через активную среду световой поток усиливается. Эта система образует активный оптический резонатор. Усиление потока при прохождении через активную среду происходит в соответствии с формулой (51.8). При отражении от зеркал излучение частично ослабляется. Одно из зеркал делается с максимально возможным коэффициентом отражения, а через другое зеркало свет в определенной пропорции выходит из системы, образуя ее излучение, которое называется лазерным. Кроме потерь света при отражении от зеркал имеются потери за счет рассеяния в среде и других дифракционных эффектов. Для работы системы в качестве генератора света необходимо обеспечить определенный баланс между усилением светового потока при прохождении через активную среду и ослаблением за счет всех факторов, включая само лазерное излучение. [с.312]

В активной среде создается инверсная заселенность. В этом случае заселенность некоторого возбужденного энергетического уровня атома оказывается большей, чем более низкого. В качестве рабочего перехода, на котором идет генерация излучения, часто используют метастабильный уровень. [с.31]

Можно искусственно получить термодинамически неравновесную среду, у которой выполняется соотношение, обратное (120.3) или (120.2). Такая среда называется активной или средой с инверсной заселенностью по отношению к энергетическим уровням и γ . Следовательно, для усиления световой волны необходимо, чтобы среда, в которой волна распространяется, была активной. Идея использования индуцированного излучения для усиления волны была впервые высказана в 1939 г. в докторской диссертации В. А. Фабрикантом (р. 1907) и впоследствии (в 1951 г.) на нее было выдано авторское свидетельство. В то время на идею Фабриканта не было обращено должного внимания. Казалось, что создание систем с инверсной заселенностью энергетических уровней — дело бесперспективное. [с.711]

Оценим энергию высвечивающегося гигантского импульса. Если в процессе его высвечивания плотность инверсной заселенности уменьшилась от величины N_1 до величины N_2 , то это означает, что в единице объема активной среды родилось $(N_1 - N_2) \cdot V$ фотонов. Помножив это число на энергию фотона $h\nu$, генерирующий объем активной среды V и отношение τ], описывающее долю генери- [с.344]

Основные проблемы, которые необходимо решить для того, чтобы Nd-лазер стал реальным кандидатом на роль реакторного драйвера, состоят в повышении КПД и обеспечении частотного режима работы лазера. Решение обеих проблем лежит на пути совершенствования способа накачки активной среды лазера, а именно, при переходе от ламповой накачки к диодной накачке, когда инверсная заселенность рабочих уровней лазера создается за счет накачки излучением светодиодов. Использование светодиодов может обеспечить не только КПД Nd-лазера на уровне 10% (их собственный КПД достигает 50%) и необходимую частоту повторения импульсов, но и необходимый ресурс работы системы накачки. В настоящее время исследования в области диодной накачки активно ведутся в США, Японии и Франции. Экспериментально продемонстрирована успешная работа Nd-лазера с энергией 1СЮ Дж в режиме частоты повторения, равной 1 Гц, с КПД близким к 1%. Физическая сторона решения проблемы понятна и в достаточной мере обоснована. Другая сторона проблемы состоит в том, что при современном уровне технологии светодиодные матрицы являются чрезвычайно дорогими [3, 4. **[с.25]**

При воздействии на усиливающую среду бесконечно большого сигнала, сбрасывающего инверсную населенность до нуля, с единицы объема активной среды будет снята часть запасенной энергии где $T1 = \Gamma ДГ + \Gamma$) — коэффициент использования запасенной энергии, учитывающий заселение нижнего лазерного уровня. **[с.107]**

Для создания активной среды необходимо селективное возбуждение ее атомов, обеспечивающее инверсную заселенность хотя бы одной пары их энергетических уровней. Возможны различные способы создания -инверсной заселенности. Поскольку в предшествующем изложении подробно обсуждались процессы излучения и поглощения света, начнем с описания оптического метода селективного возбуждения атомов среды). Примером оптического квантового генератора, в котором используется оптический метод возбуждения, может служить рубиновый лазер. Отметим, что этот генератор был исторически первым квантовым генератором, излучающим в видимой области спектра(Мейман, 1960 г.). **[с.784]**

Согласно (35.14) при оптических переходах между двумя уровнями энергии усиление существует ($\kappa U < > 0$) в том случае, если населенность верхнего уровня 2 превышает населенность нижнего уровня П], т. е. осуществляется так называемое инверсное распределение частиц по уровням энергии ($m2 > 1$). Среду с инверсной заселенностью энергетических уровней принято называть активной. **[с.272]**

Газовые лазеры охватывают диапазон от ультрафиолетовой до субмиллиметрового области спектра. Активная среда в них — газ при пониженном давлении, помещенный в газоразрядную трубку, в которой возбуждается разряд. Возникающие при разряде свободные электроны, сталкиваясь с частицами газа, возбуждают их и переводят на верхние рабочие уровни, создавая (при соответствующих условиях) инверсную заселенность этих уровней. **[с.341]**

Этот процесс возможен только в случае, когда [энергия возбуждения](#) атома не превосходит [энергию ионизации](#) и последующего иона $M+$. При газодинамическом возбуждении [активной среды инверсная заселенность](#) возникает за счет различия времен релаксации уровней в протекающем через [сверхзвуковое сопло](#) нагретом газе. В результате генерации [тепловая энергия](#) преобразуется в энергию [когерентного излучения](#). Хотя КПД (1 %) и энергопотребление (25 Дж/г) для [газодинамических лазеров](#) относительно невелики, их энергетическая перспективность определяется возможностью обеспечения значительного [расхода газа](#) и удобством непосредственного использования [продуктов сгорания](#) различных топлив. [Газодинамические лазеры](#) являются самыми мощными лазерами (200 кВт), работающими на [колебательно-вращательных переходах](#) молекул (CO_2 , NgO , CO_2 , CO). В последние годы все более широкое развитие получают комбинированные способы создания неравновесной среды в [газодинамических лазерах](#). Можно выделить три направления газодинамического с [селективным возбуждением](#), электро-газодинамическое. При химическом возбуждении [инверсия населенностей](#) создается в результате экзотермических [химических реакций](#), в которых образуются возбужденные атомы, молекулы, радикалы. [Газовая среда](#) удобна для химического возбуждения тем, что реагенты легко и быстро перемешиваются и легко транспортируются. [Химические лазеры](#) интересны тем, что в них происходит [прямое преобразование химической энергии](#) в [энергию электромагнитного излучения](#), без необходимости использования электрической энергии. [с.42]

Своеобразный характер в случае газовых [активных сред](#) приобретает такой [общий метод](#) создания инверсии, как [оптическая накачка](#). В силу малой [плотности газов](#) их [резонансные линии](#) поглощения узки. Поэтому [оптическая накачка](#) может быть эффективна, если источник накачки достаточно монохроматичен (обычно используются [лазерные источники](#)). При электроннолучевом возбуждении [газовых сред](#) происходит [ионизация газа](#) электронами высокой энергии. Основное преимущество [электронного пучка](#) связано с его высокой проникающей способностью, что позволяет вводить значительную энергию в [активную среду](#) с большим давлением. [Электронный пучок](#) в [газовых лазерах](#) может выполнять различные функции. Чаще всего его используют для создания объемнооднородных [газовых разрядов](#). Однако [пучок электронов](#) можно использовать и непосредственно для создания [инверсной заселенности](#) в [газовых системах](#). Поскольку [основная часть](#) энергии, теряемой быстрыми электронами в газе, расходуется на ионизацию атомных частиц, то наиболее эффективные [механизмы преобразования](#) энергии пучка в энергию возбу- [с.42]

Гелий-неоновый лазер. [Активной средой](#) является газообразная смесь гелия и неона. Генерация осуществляется за счет перехода между энергетическими уровнями неона, а гелий играет роль посредника, через который [энергия передается](#) атомам неона для создания инверсной заселенности. [с.323]

Для получения активных атомов, т. е. атомов в состоянии [инверсной заселенности](#), пользуются раз-Ныл1И методами. Если [активная среда](#) — [твердое тело](#), применяется [метод оптической накачки](#). [Рабочее вещество](#) обычно представляет собой

кристалл-основание с примесью люминесцирующих атомов, имеющих по крайней мере 3 или 4 уровня (т. н. трех- и четырехуровневые системы, рис. 1). Сущность оптич. [с.527]

В пассивном резонаторе наименьшими потерями характеризуются, как правило, низшие поперечные моды и прежде всего основная мода TEM₀₀. Именно эти моды будут в первую очередь возбуждаться при наличии усиления. Интенсивность поля в них будет возрастать и может достичь насыщения. Это означает, что коэффициент усиления в той области активной среды, которая эффективно охватывается низшими модами (т. е. вблизи оси резонатора), становится минимальным $>$. В результате плотность инверсной заселенности вблизи оси резонатора может оказаться [с.107]

Режим генерации гигантских импульсов при активной модуляции добротности резонатора. Идея использования модуляции добротности резонатора лазера с импульсной накачкой для получения мощных и коротких световых импульсов была реализована в 1962 г. [22, 23]. Управляя добротностью резонатора, сначала обеспечивают высокий уровень вредных потерь, т. е. специально поднимают порог генерации. Это позволяет создать значительную инверсную заселенность в активной среде. Затем по сигналу извне уровень потерь, а следовательно, и порог генерации быстро понижаются до минимально возможного значения в результате начальной величины инверсной заселенности оказывается существенно выше нового порога, отвечающего малым потерям. В этих условиях вместо последовательности пиков, высвечивается единственный короткий световой импульс большой мощности (так называемый гигантский импульс). [с.270]

На рис. 3.4 показан процесс развития гигантского импульса при пассивной модуляции добротности резонатора лазера с импульсной накачкой. Модуляция добротности осуществляется за счет применения просветляющегося фильтра. Кривая P(f) на рисунке описывает изменение во времени мощности генерируемого излучения там же показано изменение во времени коэффициента резонансного поглощения фильтра на частоте генерации (кривая (0) и плотности инверсной заселенности уровней активной среды (кривая N(f)). Исходное состояние соответствует непросветленному фильтру ($x = x_0$) в этом состоянии пороговое значение плотности инверсной заселенности достаточно велико (обозначим через $L_{\text{пр}} \text{ max}$) - По мере поступления в активный элемент излучения накачки величина N будет расти. Как только она достигнет значения $N_{\text{пр}} \text{ max}$. начнется процесс генерации). Этот момент времени выбран на рисунке в качестве начального момента $t = 0$). Как и при активной модуляции добротности, процесс формирования гигантского импульса состоит из двух этапов длительного этапа линейного развития (длительность этапа $t_{\text{ли}}$) и короткого этапа быстрого (нелинейного) развития (длительность этапа $t_{\text{нл}}$). При пассивной модуляции добротности этап линейного развития примерно на порядок длительнее, чем при активной модуляции он составляет теперь примерно 1 мкс. Это объясняется тем. [с.274]

Усредненные балансные уравнения (скоростные уравнения). При работе с балансными уравнениями используют еще одно упрощение. Это упрощение связано с выполнением усреднения плотности инверсной заселенности и плотности светового потока по

длине [активной среды](#) (точнее по длине резонатора). П1 едварительно представим [\[с.291\]](#)

[Общие замечания](#) о методе [балансных уравнений](#). Балансные [уравнения типа уравнений](#) Статца—Де Марса иногда называют точечными уравнениями. Пренебрегая пространственными переменными, эти уравнения описывают, по сути дела, точечную [модель лазера](#), т. е. такую модель, в которой все пространство, занятое [активной средой](#), как бы сведено в одну точку. Изменения в пространстве здесь не принимаются во внимание, учитываются лишь изменения во времени. Указанное обстоятельство заметно ограничивает возможности данного метода. Так, например, [балансные уравнения](#) не годятся для рассмотрения пространственно неоднородных [активных сред](#) они не позволяют учесть пространственную неоднородность [инверсной заселенности](#) и ряд других пространственных эффектов. [\[с.300\]](#)

Наряду с колебательно возбужденными молекулами в результате протекания экзотермич. реакций могут образовываться электронно возбужденные молекулы, излучательный распад к-рых также может составить основу работы хим. лазера. Из большохо числа обсуждавшихся в литературе конкретных хим. механизмов создания электронно возбужденных атомов или молекул б качестве [активной среды](#) X. л, практическую реализацию нашёл механизм создания инверсной заселённости на переходе между состояньями тонкой структуры атома иода I P112) и Ц Pз/з) с [длиной волны](#) 1,315 мкм. Заселение верх, состояния лазерного перехода осуществляется в результате передачи возбуждения от молекулы синглетного кислорода [\[с.412\]](#)

[Время релаксации инверсной населенности](#) рабочих уровней [активной среды](#) Ти [Время релаксации](#) Ti определяется двумя процессами [спонтанным переходом рабочих ионов](#) с верхнего уровня на нижний, [вынужденным переходом рабочих ионов](#) с нижнего уровня на верхний под действием накачки. Для гра.-ната с неодимом вследствие слабой заселенности нижнего рабочего уровня спонтанный распад верхнего рабочего уровня превалирует. Поэтому [время релаксации инверсной населенности](#) оказывается примерно равным времени спонтанного распада верхнего рабочего уровня $T_i \approx 2,5-10$ с [9, 18. [\[с.50\]](#)

48. Основные типы оптических квантовых генераторов и их характеристики

Практически инверсное состояние среды осуществлено в *принципиально новых* источниках излучения — **оптических квантовых генераторах**, или **лазерах** (от первых букв английского названия Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation — усиление света с помощью вынужденного излучения). Лазеры генерируют в видимой, инфракрасной и ближней ультрафиолетовой областях (в оптическом диапазоне). Идея качественно нового принципа усиления и генерации электромагнитных волн, примененная в **мазерах** (генераторы и усилители, работающие в сантиметровом диапазоне радиоволн) и лазерах, принадлежит российским ученым Н. Г. Басову (р. 1922) и А. М. Прохорову (р. 1916) и американскому физику Ч. Таунсу (р. 1915), удостоенным Нобелевской премии 1964 г.

Важнейшими из существующих типов лазеров являются **твердотельные, газовые, полупроводниковые** и **жидкостные** (в основу такого деления положен тип активной среды). Более точная классификация учитывает также и методы накачки — оптические, тепловые, химические, электроионизационные и др. Кроме того, необходимо принимать во внимание и режим генерации — непрерывный или импульсный.

Лазер обязательно имеет три основных компонента: 1) *активную среду*, в которой создаются состояния с инверсией населенностей; 2) *систему накачки* (устройство для создания инверсии в активной среде); 3) *оптический резонатор* (устройство, выделяющее в пространство избирательное направление пучка фотонов и формирующее выходящий световой пучок).

Первым твердотельным лазером (1960; США), работающим в видимой области спектра (длина волны излучения 0,6943 мкм), был рубиновый лазер (Т. Мейман (р. 1927)). В нем инверсная населенность уровней осуществляется по трехуровневой схеме, предложенной в 1955 г. Н. Г. Басовым и А. М. Прохоровым. Кристалл рубина представляет собой оксид алюминия Al_2O_3 , в кристаллической решетке которого некоторые из атомов Al замещены трехвалентными ионами Cr^{3+} (0,03 и 0,05% ионов хрома соответственно для розового и красного рубина). Для оптической накачки используется импульсная газоразрядная лампа. При интенсивном облучении рубина светом мощной импульсной лампы атомы хрома переходят с нижнего уровня 1 на уровни широкой полосы 3 (рис. 310). Так как время жизни атомов хрома в возбужденных состояниях мало (меньше 10^{-7} с), то осуществляются либо спонтанные переходы $3 \rightarrow 1$ (они незначительны), либо наиболее вероятные безызлучательные переходы на уровень 2 (он называется метастабильным) с передачей избытка энергии решетке кристалла рубина. Переход $2 \rightarrow 1$ запрещен правилами отбора, поэтому длительность возбужденного состояния 2 атомов хрома порядка 10^{-3} с, т. е. примерно на четыре порядка больше, чем для состояния 3. Это приводит к «накоплению» атомов хрома на уровне 2. При достаточной мощности накачки их концентрация на уровне 2 будет гораздо больше, чем на уровне 1, т. е. возникает среда с инверсной населенностью уровня 2.



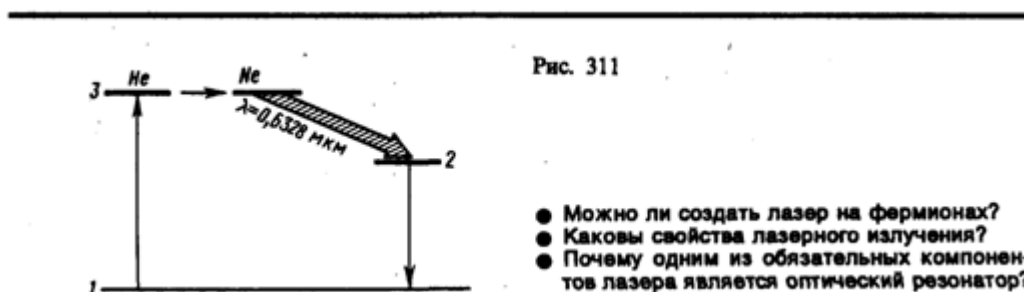
Рис. 310

- Что можно сказать о фазе, поляризации и направлении испускаемых электромагнитных волн в случае спонтанного излучения? в случае вынужденного излучения?
- Возможна ли работа лазера по двухуровневой схеме активной среды? Почему?

Каждый фотон, случайно родившийся при спонтанных переходах, в принципе может инициировать (порождать) в активной среде множество вынужденных переходов $2 \rightarrow 1$, в результате чего появляется лавина вторичных фотонов, являющихся копиями первичных. Таким образом и зарождается лазерная генерация. Однако спонтанные переходы носят случайный характер, и спонтанно рождающиеся фотоны испускаются в разных направлениях. Тем самым в самых разных направлениях распространяются и лавины вторичных фотонов. Следовательно, излучение, состоящее из подобных лавин, не может обладать высокими когерентными свойствами.

Для выделения направления лазерной генерации используется принципиально важный элемент лазера — **оптический резонатор**. В простейшем случае им служит пара обращенных друг к другу параллельных (или вогнутых) зеркал на общей оптической оси, между которыми помещается активная среда (кристалл или кювета с газом). Как правило, зеркала изготавливаются так, что от одного из них излучение полностью отражается, а второе — полупрозрачно. Фотоны, движущиеся под углами к оси кристалла или кюветы, выходят из активной среды через ее боковую поверхность. Те же из фотонов, которые движутся вдоль оси, многократно отразятся от противоположных торцов, каждый раз вызывая вынужденное испускание вторичных фотонов, которые, в свою очередь, вызовут вынужденное излучение, и т. д. Так как фотоны, возникшие при вынужденном излучении, движутся в том же направлении, что и первичные, то поток фотонов, параллельный оси кристалла или кюветы, будет лавинообразно нарастать. Многократно усиленный поток фотонов выходит через полупрозрачное зеркало, создавая строго направленный световой пучок огромной яркости. Таким образом, оптический резонатор «выясняет» направление (вдоль оси) усаливаемого фотонного потока, формируя тем самым лазерное излучение с высокими когерентными свойствами. Первым газовым лазером непрерывного действия (1961) был лазер на смеси атомов неона и гелия. Газы обладают узкими линиями поглощения, лампы же излучают свет в широком интервале длин волн; следовательно, применять их в качестве накачки невыгодно, так как используется только часть мощности лампы. Поэтому в газовых лазерах инверсная населенность уровней осуществляется электрическим разрядом, возбуждаемым в газах.

В гелий-неоновом лазере накачка происходит в два этапа: гелий служит носителем энергии возбуждения, а неон дает лазерное излучение. Электроны, образующиеся в разряде, при столкновениях возбуждают атомы гелия, которые переходят в возбужденное состояние 3 (рис. 311). При столкновениях возбужденных атомов гелия с атомами неона происходит их возбуждение и они переходят на один из верхних уровней неона, который расположен вблизи соответствующего уровня гелия. Переход атома неона с верхнего уровня 3 на один из нижних уровней 2 приводит к лазерному излучению с $\lambda=0,6328$ мкм.



- Можно ли создать лазер на фермионах?
- Каковы свойства лазерного излучения?
- Почему одним из обязательных компонентов лазера является оптический резонатор?

Лазерное излучение обладает следующими свойствами:

1. *Временная и пространственная когерентность* (см. § 171). Время когерентности составляет 10^{-3} с, что соответствует длине когерентности порядка 10^5 м ($k_{\text{ког}} = c \tau_{\text{ког}}$), т. е. на семь порядков выше, чем для обычных источников света.
2. *Строгая монохроматичность* ($\Delta\lambda < 10^{-11}$ м).
3. *Большая плотность потока энергии*. Если, например, рубиновый стержень при накачке получил энергию $W=20$ Дж и высветился за 10^{-3} с, то поток излучения $\Phi_e = 20/10^{-3}$ Дж/с = $2 \cdot 10^4$ Вт. Фокусируя это излучение на площади 1 мм², получим плотность потока энергии $\Phi_e/S = 2 \cdot 10^4/10^{-6}$ Вт/м² = $2 \cdot 10^{10}$ Вт/м².
4. *Очень малое угловое расхождение в пучке*. Например, при использовании специальной фокусировки луч лазера, направленный с Земли, дал бы на поверхности Луны световое пятно диаметром примерно 3 км (луч прожектора осветил бы поверхность диаметром примерно 40 000 км).

К.п.д. лазеров колеблется в широких пределах — от 0,01% (для гелий-неонового лазера) до 75% (для лазера на стекле с неодимом), хотя у большинства лазеров к.п.д. составляет 0,1—1%. Создан мощный СО₂-лазер непрерывного действия, генерирующий инфракрасное излучение ($\lambda=10,6$ мкм), к.п.д. которого (30%) превосходит к.п.д. существующих лазеров, работающих при комнатной температуре.

Необычные свойства лазерного излучения находят в настоящее время широкое применение.

Применение лазеров для обработки, резания и микросварки твердых материалов оказывается экономически более выгодным (например, пробивание калиброванных отверстий в алмазе лазерным лучом сократило время с 24 ч до 6—8 мин). Лазеры применяются для скоростного и точного обнаружения дефектов в изделиях, для тончайших операций (например, луч СО₂-лазера в качестве бескровного хирургического ножа), для исследования механизма химических реакций и влияния на их ход, для получения сверхчистых веществ. Широко применяется лазерное разделение изотопов, например такого важного в энергетическом отношении элемента, как уран.

Одним из важных применений лазеров является получение и исследование высокотемпературной плазмы. Эта область их применения связана с развитием нового направления — лазерного управляемого термоядерного синтеза.

Лазеры широко применяются в измерительной технике. Лазерные интерферометры (в них источником света служит лазер) используются для сверхточных дистанционных измерений линейных перемещений, коэффициентов преломления среды, давления, температуры. Например,

рассмотренный выше гелий-неоновый лазер из-за излучения высокой стабильности, направленности и монохроматичности (полоса частот 1 Гц при частоте 10^{14} Гц) незаменим при юстировочных и нивелировочных работах.

Интересное применение лазеры нашли в топографии. Для создания систем голографической памяти с высокой степенью считывания и большой емкостью необходимы газовые лазеры видимого диапазона еще более высокой монохроматичности и направленности излучения.

Очень перспективны и интересны полупроводниковые лазеры, так как они обладают широким рабочим диапазоном (0,7—30 мкм) и возможностью плавной перестройки частоты их излучения.

49. Основы полуклассической теории взаимодействия лазерного излучения с веществом

Фундаментом квантовой и оптической электроники является теория взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Под веществом здесь могут пониматься как сильно разреженные среды, т. е. газы, так и среды конденсированные – твердые тела и жидкости. В первом случае, когда межатомное взаимодействие является настолько слабым, что им можно пренебречь, мы имеем фактически задачу о взаимодействии излучения с отдельными атомами или молекулами. В случае конденсированных сред речь идет о взаимодействии света с многочастичными системами, оптические свойства которых зависят как от вида образующих их атомов, так и, в не меньшей степени, от характера межатомных сил. Как известно, основные свойства атомных систем и даже сам факт их существования нельзя объяснить в рамках классической физики. Для описания таких систем в 20-х гг. XX в. была разработана новая, очень необычная по понятиям того времени физическая теория, которую сегодня называют квантовой механикой. Эта теория блестяще справилась со всеми трудностями, которые возникали при попытках описать системы атомного масштаба в рамках классической механики и электродинамики. Таким образом, атомы и молекулы являются сугубо квантовыми объектами, чьи свойства и поведение можно понять только на основе квантовой механики. Последнее заключение справедливо и в отношении конденсированных сред. Действительно, оптические и многие другие свойства твердых тел определяются видом их электронных спектров. Речь идет в первую очередь об одночастичных энергетических спектрах или, более узко, о структуре разрешенных и запрещенных зон и положении уровней локализованных (примесных, дефектных) электронных состояний. Очень важную роль при этом играет характер заполнения одноэлектронных состояний, а также зависимость средних чисел заполнения от температуры. Поскольку вид электронных энергетических спектров конденсированных сред и распределение электронов по ним всецело определяются законами квантовой механики и квантовой статистики, эти среды также следует считать квантовыми системами. Иная ситуация складывается при рассмотрении другого интересующего нас объекта – электромагнитного поля. Если интенсивность этого поля достаточно велика, то его можно описывать классическим образом, на языке векторов $E(r, t)$, $B(r, t)$ и уравнений Максвелла. Векторы электрического поля и магнитной индукции имеют определенные значения в любой момент времени в произвольной точке пространства; в случае монохроматической волны, например, они являются гармоническими функциями r и t . В этом пределе – пределе сильных полей – взаимодействие излучения с веществом представляет собой взаимодействие квантовой и классической подсистем. Поскольку энергия внешнего поля велика, реакцию квантовой системы на это поле можно считать пренебрежимо малой и работать, как говорят, в приближении заданного поля. Такую теорию взаимодействия излучения с веществом, которая основана на предположении о классической природе электромагнитного поля, принято называть

полуклассической. Понятно, что полуклассическую теорию нельзя считать последовательной, даже если ограничить пределы ее применения областью сильных полей. Электромагнитное поле, как и любой другой материальный объект, в конечном счете является объектом квантовым, и последовательная теория взаимодействия излучения с веществом должна этот факт учитывать. В рамках такой теории поле не должно выступать в роли внешнего фактора, управляющего поведением атомной системы, а играть с ней равноправные роли. В частности, поле должно иметь собственную динамику, коррелированную с динамикой атомной системы, оно должно описываться соответствующим квантовомеханическим гамильтонианом, и т. п. В последовательной теории основной динамической характеристикой электромагнитного поля является его квантовое состояние, а не значения векторов $E(r, t)$ и $B(r, t)$. Более того, квантовая теория вообще запрещает этим векторам одновременно иметь определенные значения – между компонентами $E(r, t)$ и $B(r, t)$ существуют соотношения неопределенностей, подобные тем, которые имеются для координат и соответствующих проекций импульса частицы. Состояние поля здесь может задаваться, скажем, числом квантов (фотонов) того или иного типа, а в роли характеристик фотонов могут выступать, например, энергия, импульс и поляризация. Теория, где и поле, и атомная система описываются с помощью квантовой механики, называется квантовой теорией взаимодействия излучения с веществом. В рамках квантовой теории принимается, что система «вещество + поле» находится в едином квантовом состоянии, которое эволюционирует во времени. В процессе этой эволюции может происходить обмен энергией, импульсом, моментом импульса между атомной системой и полем, что служит наиболее очевидным (но не единственным) проявлением взаимодействия излучения с веществом