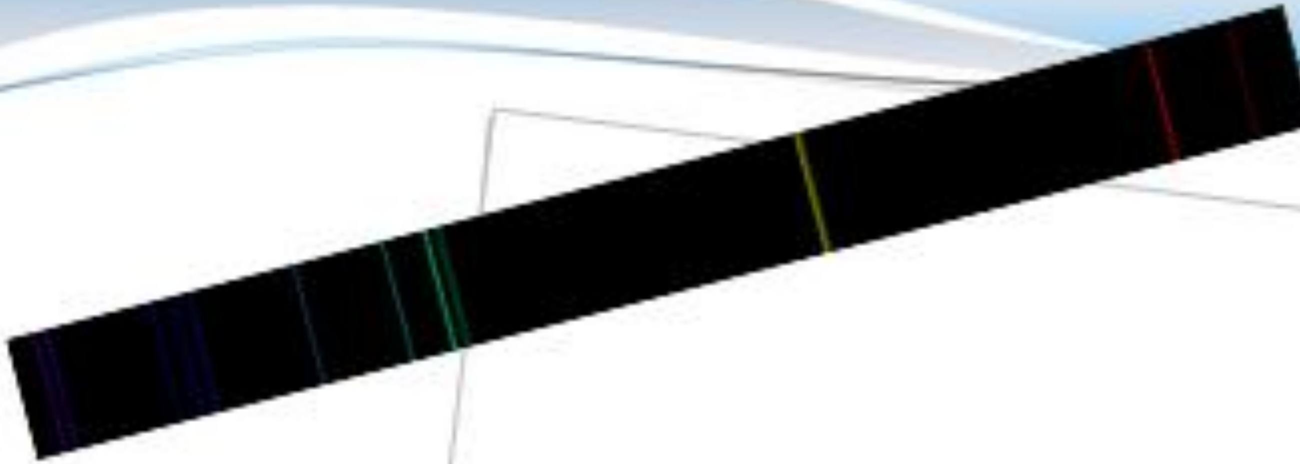
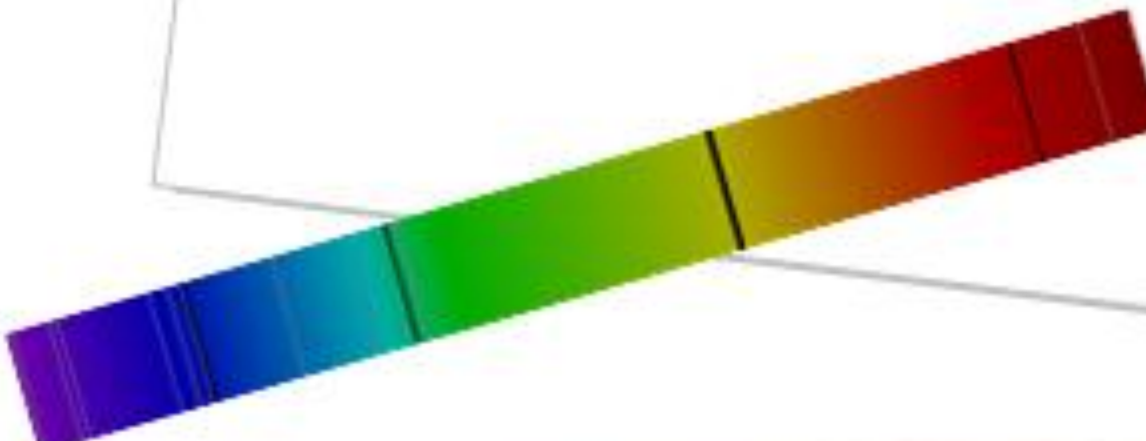


АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



Лекция 2 Характеристики стационарных состояний и квантовых переходов

1. Спектры испускания, поглощения, рассеяния
2. Спектроскопические единицы измерения
3. Характеристики стационарных состояний
4. Вероятности квантовых переходов и правила отбора для радиационных переходов

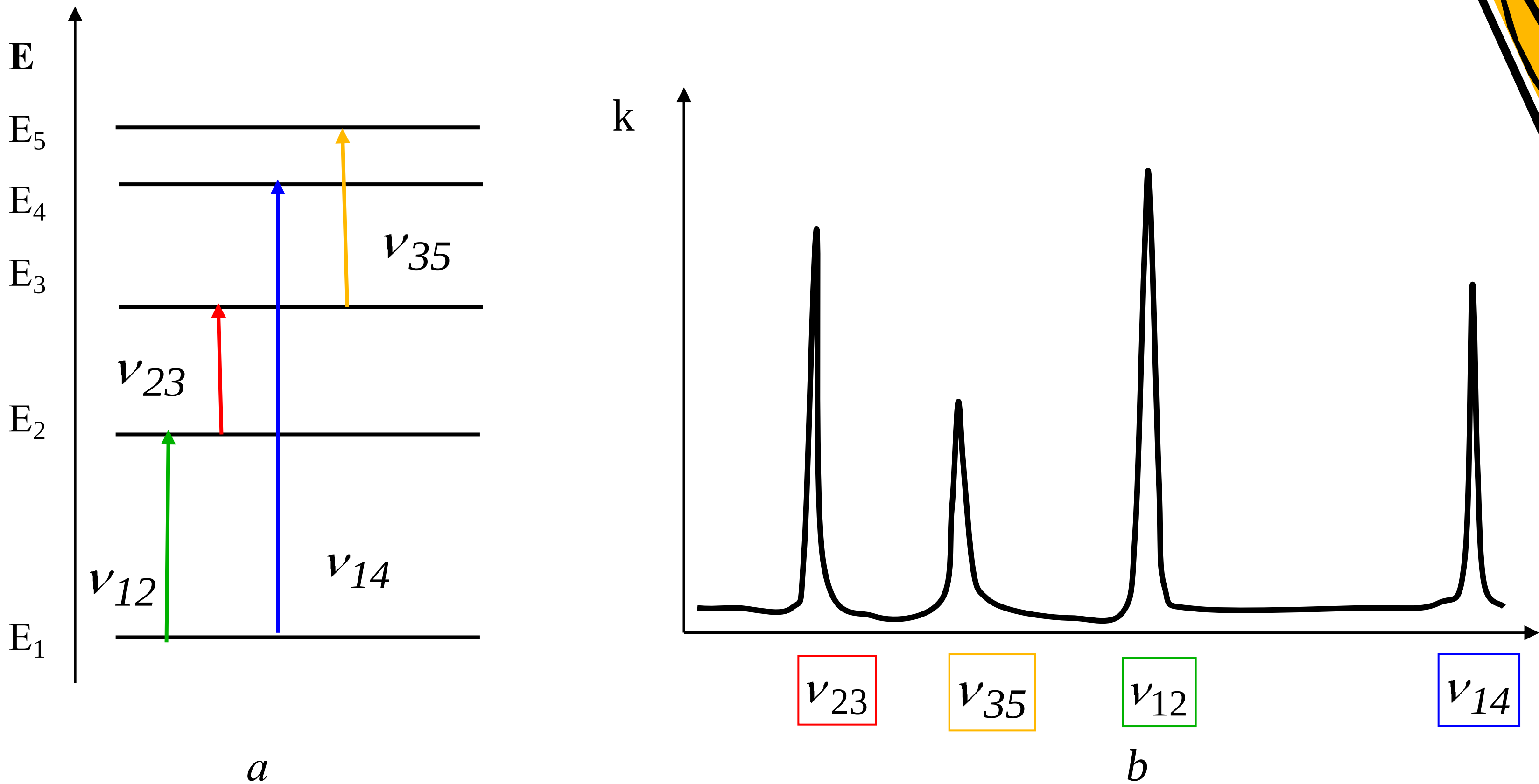
1 Спектры испускания, поглощения, рассеяния

Переходы, при которых атомная система поглощает, испускает или рассеивает *электромагнитное излучение*, называются *радиационными* (или излучательными).

Каждому радиационному переходу между уровнями E_i и E_j в спектре соответствует спектральная линия с частотой

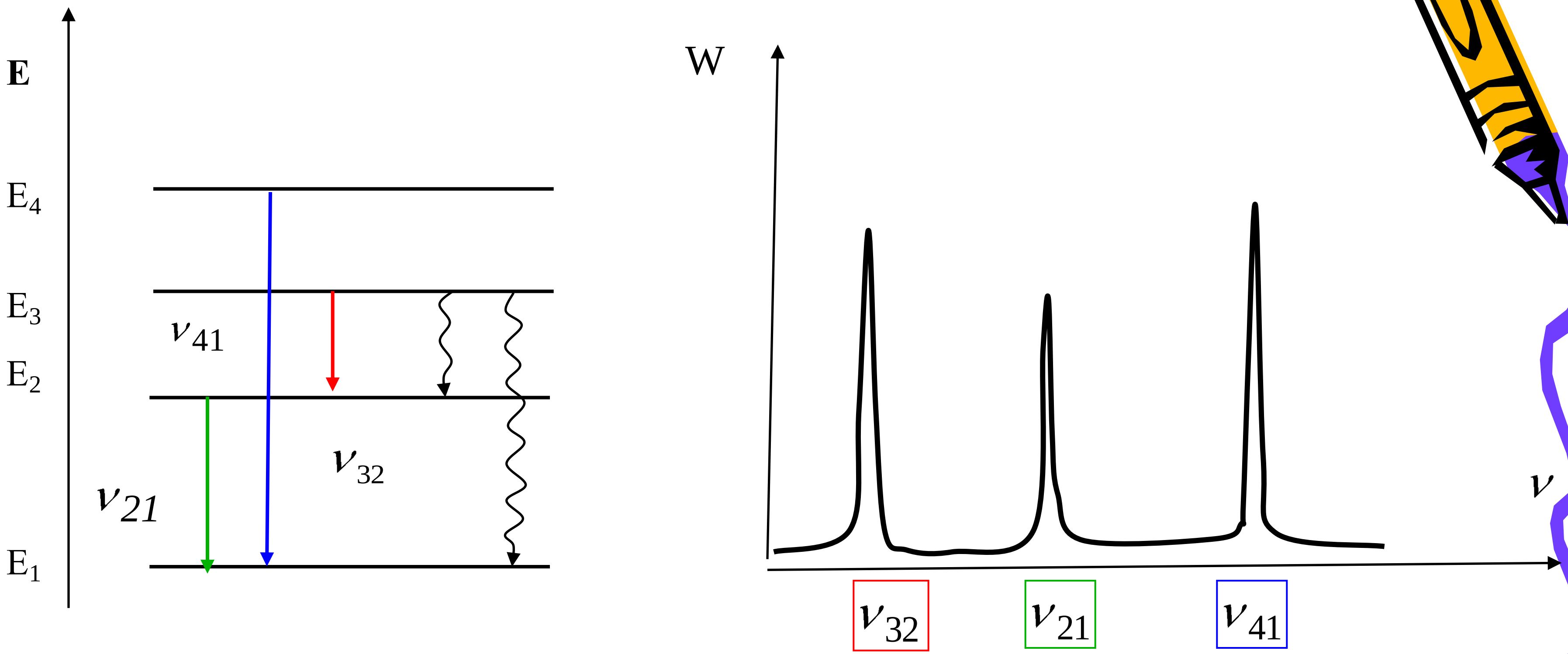
$$\nu_{ij} = \frac{\left|E_i - E_j\right|}{h}$$

Переходы, при которых происходит непосредственный обмен энергией данной атомной системы с другими (столкновения, химическая реакция и т. д.), называются *нерадиационными* (или безызлучательными).



Квантовые переходы, сопровождающиеся поглощением (*a*);

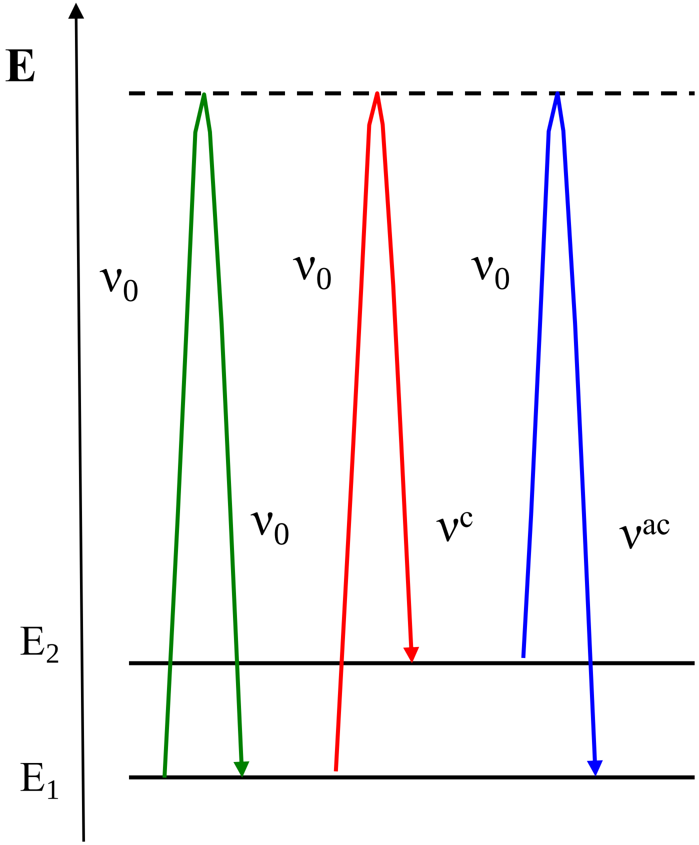
модельный спектр поглощения (*b*)



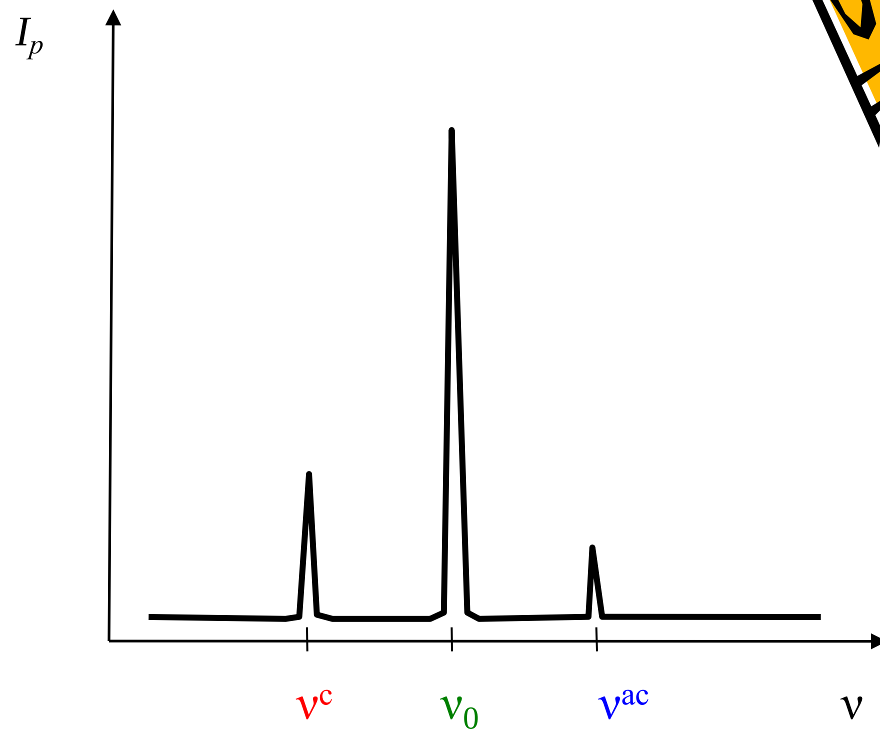
a *b*

Квантовые переходы, сопровождающиеся испусканием (*a*), модельный спектр испускания (*b*)

$$\nu_0 >> \frac{|E_2 - E_1|}{h}$$



a



b

Механизм возникновения спектра комбинационного рассеяния (*a*) и модельный спектр КР (*b*) для двухуровневой системы

2 Спектроскопические единицы измерения

Спектр - распределение энергии излучения, поглощаемого, испускаемого или рассеиваемого атомной системой, в шкале частот ν , длин волн λ, энергий квантов Е или волновых чисел $\tilde{\nu}$

Основные измеряемые величины в спектроскопии:

а) на оси абсцисс спектра:

- *длина волны* λ; *нм* $=10^{-9}$*м*, *Å*$=10^{-10}$*м*, *мкм*$=10^{-6}$*м*, *см*$=10^{-2}$*м*;

- *частота* $\nu = \dfrac{c}{\lambda}$; *Гц*$=$*с*$^{-1}$;

- *волновое число* $\tilde{\nu} = \dfrac{1}{\lambda}$, $\tilde{\nu} = \dfrac{\nu}{c}$; *см*$^{-1}$ *и м*$^{-1}$;

- *энергия кванта* $E = h\nu = \dfrac{hc}{\lambda}$; *Дж*, *эВ*$=1{,}6\cdot10^{-19}$*Дж*.

б) на оси ординат:

- **в спектрах испускания**

при абсолютных измерениях:

мощность W (Дж/с), интенсивность I (Дж/(с·см^2)),

квантовая интенсивность $W/h\nu$ (с$^{-1}$);

при относительных измерениях:

относительная интенсивность $I_{отн}$;

- **в спектрах поглощения** (пропускания) пользуются величинами, фигурирующими в законе Бугера-Ламберта-Бера

$$I = I_0 e^{-kl} = I_0 e^{-\varepsilon cl} = I_0 10^{-k_{10} l} = I_0 10^{-\varepsilon_{10} cl},$$

I – интенсивность прошедшего через слой вещества толщины l излучения заданной частоты,

I₀ – интенсивность падающего излучения той же частоты,

k*, *k₁₀ – коэффициенты поглощения,

ε*, *ε₁₀ – коэффициенты экстинкции,

c – концентрация вещества в смеси (растворе).

Измеряемыми в экспериментальных спектрах поглощения величинами являются:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \text{ ,\%}$$ - коэффициент пропускания

$$D = k_{10} l = \varepsilon c l = \lg \frac{1}{T}$$ - оптическая плотность.

$$P = \frac{I_{11} - I_1}{I_{11} + I_1}$$ - степень поляризации

где $I_{//}$ – интенсивность излучения, поляризованного параллельно заданному направлению;

$I_{/}$ - интенсивность излучения, поляризованного перпендикулярно заданному направлению

3 Характеристики стационарных состояний

Стационарное состояние атомной системы описывается **функцией состояния** Ψ (решение $\hat{H}\Psi = E\Psi$)

Основные характеристики стационарных состояний:

- *энергия стационарного состояния* (энергетический уровень) E_i,,

- *степень вырождения энергетического уровня* g_i – количество стационарных состояний, характеризующихся определенным значением энергии E_i ,

- *время жизни возбужденного состояния* τ_i – среднее время пребывания частиц в стационарном состоянии с энергией E_i,

- *населенность энергетического уровня* N_i – количество частиц в единице объема, характеризующихся энергией E_i.

Возможные значения физических величин, характеризующих стационарное состояние, определяются значениями соответствующих **квантовых чисел**.

Например, **для одноэлектронного состояния в свободном атоме**:

1) Энергия $\boxed{E_n = -hcR\frac{1}{n^2};}$

где n=1,2,…∞ – **главное** квантовое число; R – постоянная Ридберга,

2)Квадрат орбитального момента импульса $\boxed{\left|\vec{M}\right|^2 = \hbar^2 l(l+1);}$

где l=0,1,2,…n-1 – **орбитальное** квантовое число,

3)Проекция орбитального момента $\boxed{M_z = \hbar m_l}$

где m_l=0, 1, 2,… l – **магнитное** квантовое число,

4) Проекция спинового момента $\boxed{s_z = \hbar m_s}$

где m_s= $\pm\frac{1}{2}$ - **спиновое магнитное** квантовое число.

Для одноэлектронной **свободной атомной системы**

$$\boxed{\Psi = \Psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\varphi)}$$

E_n **не зависит** от M, M_z, s_Z (m_l, m_s),

степень вырождения n - го энергетического уровня

$$\boxed{g_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2}$$

$$\vec{j} = \vec{M} + \vec{s}$$

где $j = |l \pm s|$ - **внутреннее** кантовое число.

Проекция полного момента квантуется следующим образом: $J_z = \hbar m_j$

где $m_j = -j, \ -j+1, \ \ldots, \ \ j$

который также квантуется:Векторной суммой орбитального и спинового моментов определяется полный момент электрона (атома)

$$|\vec{j}|^2 = \hbar^2 j(j+1)$$

2.4 Вероятности квантовых переходов и правила отбора для радиационных переходов

Переход атомной системы из одного стационарного состояния в другое сопровождается бо́льшим или меньшим изменением всей совокупности ее физико-химических параметров.

Электрические свойства атомной системы, обладающей n энергетическими уровнями, определяются матрицей дипольного момента:

$$\left|\mu_{ij}\right| = \begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \cdots & \mu_{1n} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \cdots & \mu_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \mu_{n1} & \mu_{n2} & \cdots & \mu_{nn} \end{vmatrix}$$

μ_{ij} при $i = j$ отражает значение дипольного момента атомной системы, находящейся в i – ом стационарном состоянии;

μ_{ij} при $i \neq j$ отражает изменение дипольного момента при переходе из i – го стационарного состояния в j – ое.

Из экспериментально найденных значений **частот** спектральной линии можно определить **относительное расположение энергетических уровней**, используя условие частот Бора

$$\nu_{ik} = \frac{|E_i - E_k|}{h}$$

Проанализируем, какими внутренними характеристиками атомной системы определяется **интенсивность** спектральной линии.

Рассмотрение проведем для двухуровневой системы

Число частиц в единице объема, совершающих за время dt переходы с поглощением энергии электромагнитного излучения $E_1 \to E_2$ при стационарном возбуждении, выразится:

$$dN_{12} = B_{12} u_{12} N_1 dt \qquad (2.1)$$

где u_{12} – обьемная спектральная плотность возбуждающего излучения с частотой

$$\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

При этом частицами единичного объема вещества будет поглощена энергия

$$dW_{12}^{n} = h\nu_{12} dN_{12} = B_{12} u_{12} N_1 h\nu_{12} dt \qquad (2.2)$$

Из формулы (2.1) видно, что

$$B_{12} u_{12} = \frac{dN_{12}}{N_1 dt} \qquad (2.3)$$

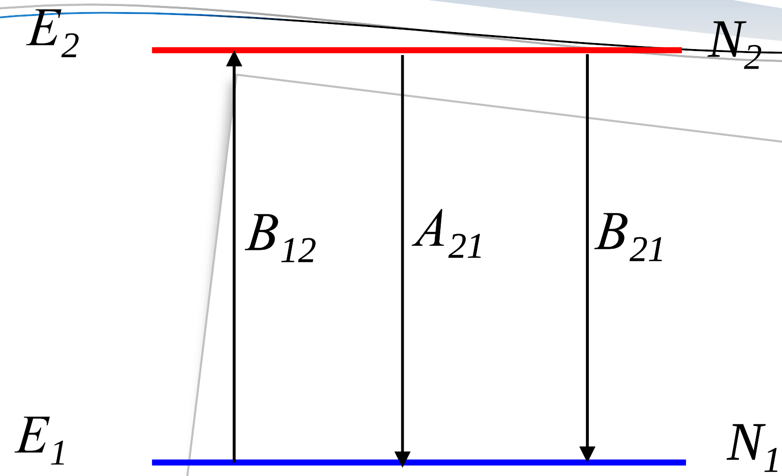


Рисунок 2.4 – Разновидности радиационных переходов частиц в простейшей двухуровневой системе

Общее число частиц в единице объема, совершающих за время dt спонтанные излучательные переходы $E_2 \rightarrow E_1$, определяется следующим образом:

$$dN_{21}^{cn} = A_{21} N_2 dt \qquad (2.4)$$

Энергия электромагнитного излучения, спонтанно испущенного единичным объемом вещества за время dt, запишется в виде:

$$dW_{21}^{cn} = h\nu_{12} dN_{21}^{cn} = A_{21} N_2 h\nu_{12} dt \qquad (2.5)$$

Из формулы (2.4) выразим величину A_{21}:

$$A_{21} = \frac{dN_{21}^{cn}}{N_2 dt} \qquad (2.6)$$

\- вероятность перехода, сопровождающегося спонтанным испусканием одной частицей электромагнитного излучения за единицу времени. A_{21} – коэффициент Эйнштейна для спонтанных излучательных переходов.

Число вынужденных излучательных переходов частицами в единице объема за время dt в рассматриваемой системе уровней запишется:

$$dN_{12}^{вын} = B_{21} u_{12} N_2 dt \qquad (2.7)$$

Энергия вынужденного излучения, испущенного единичным объемом вещества за время *dt*, запишется в виде:

$$dW_{21}^{вын} = h\nu_{12} dN_{21}^{вын} = B_{21} u_{12} N_2 h\nu_{12} dt \qquad (2.8)$$

Из формулы (2.7) получим: $$B_{21}U_\nu = \frac{dN_{21}}{N2dt} \qquad (2.9)$$

- вероятность перехода, сопровождающегося вынужденным испусканием, за единицу времени, B_{21} – коэффициент Эйнштейна для вынужденных излучательных переходов.

Соотношения между коэффициентами Эйнштейна:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}\ ; \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu_{21}^3}{c^3}, \qquad (2.10)$$

где g_1 и g_2 – степени вырождения (статистические веса) энергетических уровней E_1 и E_2.

Используя (2.3), (2.6) и (2.10), можно записать полную вероятность испускания:

$$f_{21} = A_{21} + B_{21}u_{12} = \frac{B_{21}8\pi h\nu_{12}^{\;3}}{c^3} + B_{21}u_{12} = B_{21}\left(\frac{8\pi h\nu_{12}^{\;3}}{c^3} + u_{12}\right) \quad (2.11)$$

Среднее значение энергии излучения, испускаемого классическим осциллятором в единицу времени:

$$\overline{W} = \frac{\varpi^4}{3c^3}|P_0|^2 \qquad (2.12)$$

P_0 – амплитуда электрического дипольного момента осциллятора,

ϖ -круговая частота испускаемого электромагнитного излучения.

$$\varpi = 2\pi\nu_{12} \qquad P_0 = 2\mu_{21}$$

(μ_{21} – матричный элемент дипольного момента перехода)

$$\boxed{\overline{W} = \frac{64\pi^4}{3c^3}\nu_{12}{}^4|\mu_{21}|^2} \qquad (2.13)$$

Энергия излучения, испускаемого спонтанно одной частицей за единицу времени

$$\boxed{dW_{21}^{cn} = A_{21}h\nu_{12}} \qquad (2.14)$$

$$\boxed{A_{21} = \frac{64\pi^4}{3hc^3}\nu_{12}{}^3|\mu_{21}|^2} \qquad (2.15) \qquad \boxed{B_{21} = \frac{8\pi^3}{3h^2}|\mu_{21}|^2} \qquad \boxed{B_{12} = \frac{8\pi^3 g_2}{3h^2 g_1}|\mu_{21}|^2}$$

В квантовой механике :

$$\mu_{ij} = \int \Psi_i^*(x)\, \hat{\mu}(x)\, \Psi_j(x)\, dx \qquad (2.16)$$

где x – совокупность всех координат соответствующей формы движения;

$\hat{\mu}(x)$ – оператор электрического дипольного момента;

$\Psi_i(x),\ \Psi_j(x)$ - функции исходного и конечного состояний.

***Правила отбора для переходов в водородоподобной атомной системе*:**

$\Delta n = n - n'$ любое целочисленное значение ($n,\ n'$ – главные квантовые числа)

$\Delta l = l - l' = \pm 1$ ($l,\ l'$ – орбитальные квантовые числа),

$\Delta m_l = m_l - m_l' = 0,\ \pm 1$ ($m_l,\ m_l'$ – магнитные квантовые числа),

$\Delta m_s = m_s - m_s' = 0$ ($m_s,\ m_s'$ – спиновые квантовые числа)