

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра молекулярной физики

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА ПО ЕГО ИЗЛУЧАТЕЛЬНО-  
ПОГЛОЩАТЕЛЬНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ.  
ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Учебно-методическое пособие

Составители: *С.И. Ткаченко*

*Ю.Г. Калинин*

*А.Ю. Куксин*

МОСКВА

МФТИ

2012

УДК 535.33

Рецензент

Доктор физико-математических наук А.В. Максимычев

**Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Основные положения:** учебно-методическое пособие / сост.: С.И. Ткаченко, Ю.Г. Калинин, А.Ю. Куксин. – М.: МФТИ, 2012. – 44 с.

Пособие предназначено для студентов 3–4 курсов факультета молекулярной и биологической физики МФТИ, изучающих курс «Физические методы исследований», в том числе применительно к направлению «Живые системы». Цель пособия – познакомить студентов с методами исследования вещества в разных состояниях по его излучательно-поглощательным характеристикам. В нем кратко изложены научно-теоретические основы этих методов с упором на физический смысл и наглядность моделей, используемых для описания процессов, происходящих в исследуемом веществе и диагностическом оборудовании. Как правило, авторы избегали подробных выводов, предполагая, что они должны быть знакомы студентам из курсов общей и теоретической физики.

УДК 535.33

© федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», 2012

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.....	5
1.1. Электромагнитные волны.....	5
1.2. Квантование энергии и спектры.....	6
1.3. Вероятности переходов и интенсивности линий.....	12
1.4. Шкала электромагнитных излучений.....	14
1.5. Монохроматическое, квазимонохроматическое и полихроматическое излучение.....	16
1.6. Ширина спектральных линий.....	20
2. СПЕКТРЫ АТОМА ВОДОРОДА И ВОДОРОДОПОДОБНЫХ ИОНОВ.....	27
2.1. Квантовые числа одноэлектронного атома и степень вырождения его уровней.....	27
2.2. Правила отбора при излучении атомов.....	29
2.3. Спектроскопия электронных переходов в атомах.....	34
2.4. Водородоподобные ионы.....	36
3. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ АТОМОВ.....	38
4. РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ.....	42
ЛИТЕРАТУРА.....	45

## Введение

В пособии кратко изложены научно-теоретические основы методов исследования вещества в разных состояниях по его излучательно-поглощательным характеристикам с упором на физический смысл и наглядность моделей, используемых для описания процессов, происходящих в исследуемом веществе и диагностическом оборудовании. Рассмотрены некоторые общие вопросы формирования атомных и молекулярных спектров, различные излучательные модели, принципиальные основы создания квантовых генераторов. Как правило, авторы избегали подробных выводов, предполагая, что они должны быть знакомы студентам из курсов общей и теоретической физики.

По сравнению с другими аналитическими методами изучения свойств вещества методы, основанные на регистрации и изучении поглощательно-излучательных свойств, обладают рядом преимуществ:

- методы не являются разрушающими;
- измерения можно производить с любого расстояния без физического контакта с образцом (опасные и недоступные объекты поддаются анализу);
- для веществ, находящихся в различных фазовых состояниях (твердое, жидкое, газовое), с различной степенью прозрачности, как правило, удается подобрать адекватные методы исследования;
- с помощью фемтосекундной лазерной спектроскопии можно изучать чрезвычайно быстрые реакции;
- методом счета единичных фотонов можно изучать очень редкие явления или образцы, количество вещества которых незначительно;
- с помощью люминесцентных методов можно регистрировать чрезвычайно низкие концентрации (менее 10–18 моль/л) вещества;
- радиоактивные маркеры, применяемые для исследований в биохимических и молекулярно-биологических процессах, заменяются более дешевыми и безопасными люминесцентными маркерами, а оборудование – недорогими люминесцентными спектрометрами.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

## 1.1. Электромагнитные волны

Дуалистическая природа электромагнитного излучения, объединяющего в себе волновые и корпускулярные свойства, дает возможность их описывать как в рамках классической волновой теории на основе системы уравнений Максвелла, так и на основе представлений о частицах–фотонах – квантах электромагнитного поля.

В электромагнитной теории речь идет о векторах поля:  $\mathbf{E}$  – напряженность электрического поля,  $\mathbf{H}$  – напряженность магнитного поля,  $\mathbf{D}$  – электрическое смещение,  $\mathbf{B}$  – магнитная индукция и

$\mathbf{P} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H}$   $\{\mathbf{P} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}\}$  – вектор Пойнтинга, определяющий

плотность потока мощности (здесь и далее уравнения записаны в гауссовой системе единиц, а в фигурных скобках – в системе СИ). Электромагнитная волна подчиняется уравнениям Максвелла «без источников»:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= 0, & \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \left\{ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right\}, \\ \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, & \left\{ \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right\}, \\ \mathbf{D} &= \varepsilon \mathbf{E}, & \left\{ \mathbf{D} &= \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \right\}, \\ \mathbf{B} &= \mu \mathbf{H}, & \left\{ \mathbf{B} &= \mu_0 \mu \mathbf{H} \right\}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

здесь  $\mu_0 = 1.2566 \cdot 10^{-6}$  Гн/м – магнитная постоянная вакуума и  $\varepsilon_0 = 8.842 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная вакуума. Система уравнений (1.1) сводится к волновому уравнению, решением которого является бегущая волна. Записать это решение для напряженностей электрического и магнитного полей можно следующим образом:  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}))$ ,  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \exp(i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}))$ ; волновой вектор  $\mathbf{k} \perp \mathbf{E}, \mathbf{H}$ , т.к. электромагнитная волна в свободном пространстве поперечная (экспериментально это доказывается, в частности, интер-

ференцией поляризованных волн – интерферируют волны только одинаковой поляризации). К величинам, описывающим электромагнитную волну, относятся ее скорость в вакууме  $c$ , длина волны  $\lambda$ , частота  $\nu$ , круговая частота  $\omega$ , волновое число  $k$  (или волновой вектор  $\mathbf{k}$ ) и векторы, определяющие плоскость поляризации. Связь между этими величинами дается формулами

$$c = \nu \lambda, \quad \omega = 2\pi \nu, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}. \quad (1.2)$$

Кроме того, используются понятия фазовой скорости  $v_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n}$ , где  $n$  – показатель преломления среды  $n = \sqrt{\epsilon\mu}$  (обычно  $\mu = 1$ ), и групповой скорости  $c_{гр} = d\omega/dk$  (в последней формуле, характеризующей скорость группового максимума волнового пакета в среде с дисперсией; под  $k$  понимается величина волнового вектора в среде).

Говоря о частицах – фотонах, мы приписываем им механические понятия – энергию  $\epsilon$ , импульс  $p$  и момент импульса – спин  $s$ . Связь волновых и корпускулярных величин дается формулами

$$\epsilon = h\nu = \hbar\omega, \quad p = \frac{h\nu}{c} = \hbar k, \quad (1.3)$$

$\epsilon\lambda = 1.24 \text{ эВ} \cdot \text{мкм}$ ,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $s = \pm 1$  (в единицах  $\hbar$ ),  
где  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка.

## 1.2. Квантование энергии и спектры

Все современное учение о спектрах электромагнитного излучения базируется на квантовой теории. Квантовые представления были впервые введены в спектроскопию Нильсом Бором, объяснившим в 1913 г. спектр простейшего атома – атома водорода. Сформулированные Бором два постулата – о существовании стационарных состояний и о квантовых переходах с излучением – были подтверждены огромным экспериментальным материалом атомной физики и нашли теоретическое обоснование в квантовой механике и квантовой электродинамике.

намике. Эти постулаты оказались справедливыми не только для простейших, но и для самых сложных атомов, молекул и для кристаллов. Далее будем говорить об **атомных системах**, подразумевая под ними любые микроскопические системы – атомные ядра, атомы, молекулы, а также конденсированные макроскопические системы, состоящие из сильно взаимодействующих атомов и молекул – твердые тела и жидкости.

Согласно первому квантовому закону, атомная система является устойчивой лишь в определенных – **стационарных** – **состояниях**, соответствующих некоторой дискретной (прерывной) или непрерывной последовательности значений энергии  $E$  системы. Любое изменение этой энергии связано со скачкообразным **переходом** системы из одного стационарного состояния в другое.

В соответствии с законом сохранения энергии переходы атомной системы из одного стационарного состояния в другое связаны с получением или отдачей энергии системой. Ими могут быть либо **переходы с излучением** (**оптические** переходы), когда атомная система испускает или поглощает электромагнитное излучение, либо **переходы без излучения** (**безызлучательные** или **неоптические**), когда происходит непосредственный обмен энергией между рассматриваемой атомной системой и окружающими системами, с которыми она взаимодействует. К переходам последнего типа относятся, например, возбуждение атомов и молекул электронным ударом, передача энергии внутреннего движения при столкновениях между молекулами от одной молекулы к другой.

Согласно этому закону, электромагнитное излучение, связанное с переходом атомной системы из стационарного состояния с энергией  $E_j$  в стационарное состояние с энергией  $E_l$ , является **монохроматическим**, и его частота  $\nu$  определяется соотношением

$$E_l - E_j = h\nu. \quad (1.4)$$

Электромагнитное излучение при этом **поглощается** (если  $E_l > E_j$ ) или **испускается** (если  $E_l < E_j$ ) определенными порциями  $h\nu$  – **квантами излучения**, обычно называемыми просто квантами. Совокупность излучательных квантовых переходов с нижних уровней энергии на верхние образует **спектр поглощения** данной системы. Совокупность переходов с верхних уровней на нижние – **ее спектр испускания**.

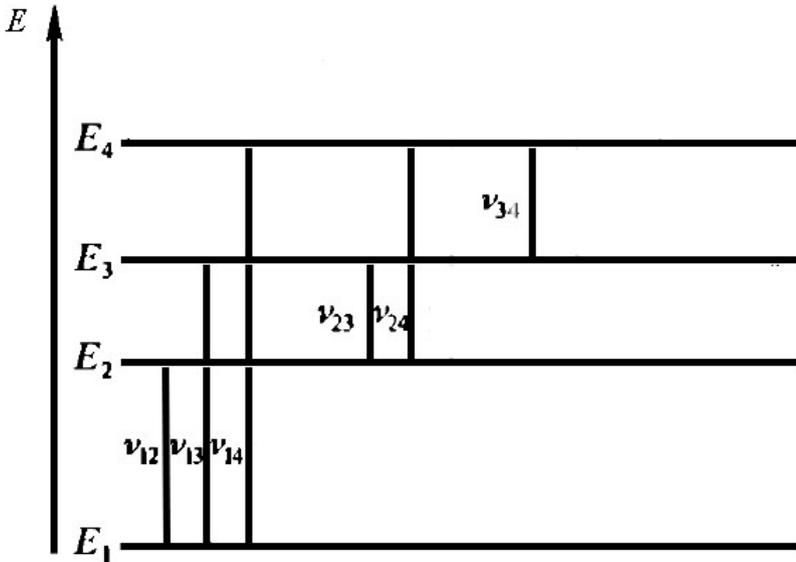


Рис. 1.1. Условная диаграмма уровней энергии

На рис. 1.1 изображена простейшая диаграмма уровней энергии, образующих дискретную последовательность. Переходы между стационарными состояниями – между уровнями энергии – показаны вертикальными линиями, соединяющими соответствующие горизонтальные линии.

Для переходов с излучением разность энергий соответствующих уровней, согласно (1.3), пропорциональна частоте перехода – частоте поглощаемого или испускаемого кванта, поэтому шкала энергий  $E$  пропорциональна шкале частот  $\nu$  и шкале волновых чисел:

$$E = h\nu, \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi}, \quad \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}. \quad (1.5)$$

здесь  $c$  – скорость света, а  $\lambda$  – длина волны. При рассмотрении уровней энергии атомных систем можно пользоваться любой из этих шкал. Шкалы связаны переводными множителями, приведенными в таблице 1.1.

Таблица 1.1

**Переводные множители для различных единиц энергии,  
используемых в спектроскопии**

единицы	см <sup>-1</sup>	с <sup>-1</sup> (Гц)	эрг	эВ	К	кал/моль
1 см <sup>-1</sup>	1	2.99793·10 <sup>10</sup>	1.98618·10 <sup>-16</sup>	1.23977·10 <sup>-4</sup>	1.4388	2.8584
1 с <sup>-1</sup> = 1 Гц	3.33563·10 <sup>-11</sup>	1	6.6252·10 <sup>-27</sup>	4.13541·10 <sup>-15</sup>	4.7994·10 <sup>-11</sup>	0.95447·10 <sup>-10</sup>
1 эрг	5.0348·10 <sup>15</sup>	1.50940·10 <sup>26</sup>	1	6.2414·10 <sup>11</sup>	7.2440·10 <sup>15</sup>	1.4407·10 <sup>16</sup>
1 эВ	8066.0	2.41814·10 <sup>14</sup>	1.60221·10 <sup>-12</sup>	1	11605.4	23082
1 К	0.69502	2.0836·10 <sup>10</sup>	1.38044·10 <sup>-16</sup>	0.86167·10 <sup>-4</sup>	1	1.9888
1 кал/моль	0.34947	1.0477·10 <sup>10</sup>	6.9412·10 <sup>-17</sup>	4.3323·10 <sup>-5</sup>	0.50282	1

Для сложных атомов, так же, как и для атома водорода, характерными являются дискретные спектры, состоящие из отдельных спектральных линий, – *линейчатые спектры*. При этом с увеличением числа электронов в атоме усложняется и его спектр, увеличивается число спектральных линий, закономерности в спектре становятся все менее ясно выраженными, интерпретация спектра становится все труднее. Для простейших молекул характерны дискретные *полосатые спектры*, состоящие из более или менее узких полос со сложной линейчатой структурой. Сложные молекулы дают спектры, состоящие из очень широких сплошных полос, уже не обладающих линейчатой структурой. Интерпретация молекулярных спектров представляет более трудную задачу, чем интерпретация атомных спектров.

Заселенность уровней и вид спектров зависит, прежде всего, от того, имеет ли место *термодинамическое равновесие*. Если вещество находится в состоянии термодинамического равновесия, соответствующего определенной температуре, то заселенность уровней убывает с увеличением их энергии (согласно распределению Максвелла–Больцмана).

*Избыток излучения над тепловым испусканием* называют *люминесценцией*. По длительности свечения различают *быстро затухающую* люминесценцию, называемую *флуоресценцией*, и обладающую большой *продолжительностью* – *фосфоресценцией*. Различие в их длительности обусловлено продолжительностью внутримолекулярных процессов, протекающих между моментом возбуждения и испусканием кванта света. Это деление условно и строгой временной границы между ними нет. Для фосфоресценции интервал времени между поглощением и испусканием фотона может составлять секунды и даже часы.

Для испускания, наблюдающегося при оптическом возбуждении атомных систем с основного уровня, характерно то, что частоты линий испускания  $\nu_{\text{исп}}$  меньше или равны частотам линий поглощения  $\nu_{\text{погл}}$ . Излучение, удовлетворяющее этому условию, называют *стоксовым*, а линии испускания с частотой  $\nu_{\text{исп}} < \nu_{\text{погл}}$  – *стоксовыми линиями*. При возбуждении с более высоких уровней может осуществляться и *антистоксово* испускание, для которого энергия испущенного кванта может быть больше энергии поглощенного. Соответствующие *линии* называют *антистоксовыми*.

При рассмотрении оптического возбуждения необходимо учитывать, что излучение может не только поглощаться веществом, но и рассеиваться в нем, меняя свое направление распространения. Различают рассеяние, при котором **частота излучения не меняется**, – **релеевское рассеяние** в однородной среде (рассеяние на флуктуациях плотности) и рассеяние в мутной среде на взвешенных частицах – эффект Гиндаля, а также рассеяние **с изменением частоты излучения** – **комбинационное рассеяние** (эффект Рамана). В первом случае энергия рассеивающих систем остается неизменной, во втором она меняется.

Рассеяние без изменения частоты является **когерентным** – фаза рассеянного излучения определяется фазой падающего излучения; рассеяние с изменением частоты является **некогерентным** – фаза рассеянного излучения не зависит от фазы падающего излучения.

При анализе спектров комбинационного рассеяния можно получить информацию об уровнях энергии, а следовательно, и свойствах рассеивающей атомной системы. Действительно, частоты рассеянного излучения равны  $\nu_{\text{расс}} = \nu_{\text{пад}} \pm \nu$ , здесь  $\nu_{\text{пад}}$  – частота падающего излучения, а  $\nu$  – частоты переходов для рассеивающей системы. Это соответствует тому, что энергия падающего фотона уменьшается за счет поглощения энергии  $E_i - E_k = h\nu$  рассеивающей системой или увеличивается за счет отдачи этой системой такой же энергии. Соответственно различают **стоксовы** ( $\nu_{\text{расс}} = \nu_{\text{пад}} - \nu < \nu_{\text{пад}}$ ) и **антистоксовы** ( $\nu_{\text{расс}} = \nu_{\text{пад}} + \nu > \nu_{\text{пад}}$ ) **линии рассеяния**. Естественно, что для атомных систем, находящихся в основном состоянии, в комбинационном рассеянии получаются только стоксовы линии, соответствующие переходам в рассматриваемой системе с основного уровня на возбужденный.

Сделаем одно замечание терминологического характера. В оптике число уровней принято называть **числом осцилляторов**, а вместо того, чтобы говорить о том, что количества энергии, приходящиеся на разные уровни, не равны друг другу, говорят о том, что **осцилляторы** имеют разную **силу**. Указанные названия не соответствуют терминологии, принятой в квантовой механике.

### 1.3. Вероятности переходов и интенсивности линий

Важнейшими квантовыми характеристиками процессов испускания, поглощения и рассеяния являются вероятности этих процессов. *Интенсивности спектральных линий определяются вероятностями соответствующих им процессов и заселенностью* тех уровней, с которых происходит переход.

Понятия соответствующих вероятностей переходов могут быть определены, если считать, что элементарные процессы изменения энергии атомных систем происходят мгновенно и каждый процесс может произойти в любой момент времени, независимо от остальных процессов того же типа (статистическая независимость случайных процессов).

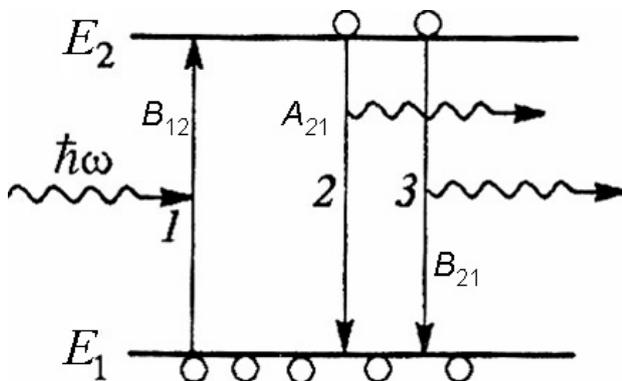


Рис. 1.2. Схематичное изображение излучающей двухуровневой системы

Рассмотрим двухуровневую систему (набор частиц с уровнями энергии 1 и 2 – см. рис. 1.2), в которой энергия уровня 2 ( $E_2$ ) больше, чем энергия уровня 1 ( $E_1$ ) на величину  $E_{21} = E_2 - E_1 = h\nu_{21}$ . Испускание фотона с переходом частицы из верхнего состояния 2 в нижнее 1 может быть *спонтанным*, т.е. происходящим в отсутствие внешнего излучения в силу внутренних закономерностей атомной системы. Число спонтанно испущенных в единицу времени фотонов будет зависеть от заселенности верхнего уровня  $n_2$  и равно

$$Z_{21}^{(cn)} = n_2 \cdot A_{21}. \quad (1.6)$$

При этом предполагается независимость элементарного процесса испускания фотона от концентрации частиц, что справедливо, в частности, для случая газа не очень высокой плотности, в котором частицы взаимодействуют слабо. Коэффициент  $A_{21}$  называют вероятностью спонтанного испускания или *коэффициентом Эйнштейна для спонтанного испускания*.

Число  $Z_{12}^{(\text{погл})}$  поглощенных за единицу времени фотонов пропорционально заселенности нижнего уровня  $n_1$  и, в соответствии с тем, что поглощение является вынужденным процессом, плотности излучения  $\rho(\nu)$  данной частоты, т.е. энергии фотонов в единице объема,  $\rho(\nu) = n(\nu)h\nu$  (здесь  $n(\nu)$  – число фотонов частоты  $\nu$  в единице объема). Можно записать:

$$Z_{12}^{(\text{погл})} = \rho(\nu) \cdot n_1 \cdot B_{12}. \quad (1.7)$$

Коэффициент  $B_{12}$  равен числу поглощенных в единицу времени фотонов частоты  $\nu = \nu_{21}$ , рассчитанному на одну частицу с энергией  $E_1$  и на единицу плотности излучения. Его называют *коэффициентом Эйнштейна для поглощения*, а произведение  $\rho(\nu) \cdot B_{12}$  представляет собой *вероятность поглощения*.

Наконец число  $Z_{21}^{(\text{вын})}$  фотонов частоты  $\nu_{21}$ , испускаемых за единицу времени в результате воздействия излучения плотности  $\rho(\nu)$ , т.е. при вынужденных переходах с верхнего уровня  $E_2$  на нижний уровень  $E_1$ , пропорционально  $n_2$  и  $\rho(\nu)$ :

$$Z_{21}^{(\text{вын})} = \rho(\nu) \cdot n_2 \cdot B_{21}. \quad (1.8)$$

Коэффициент  $B_{21}$  называют *коэффициентом Эйнштейна для вынужденного (индуцированного) испускания*, а произведение  $\rho(\nu) \cdot B_{21}$  представляет собой *вероятность вынужденного испускания*.

Отметим, что важное отличие вынужденного от спонтанного испускания состоит (помимо его обусловленности излучением) в том, что тогда, как спонтанное испускание фотона может происходить в любом направлении, вынужденное испускание происходит в направлении распространения падающего на частицу излучения. Это происходит потому, что под действием падающей электромагнитной волны электрон, находящийся в возбужденном состоянии, начинает колебаться с частотой внешнего поля и в той же фазе. Поэтому

индуцированное излучение будет иметь ту же частоту, направление распространения и поляризацию, что и вынуждающее.

Поглощение и вынужденное испускание оба являются вынужденными процессами; их отличие состоит в том, что под действием излучения при элементарном процессе поглощения число фотонов частоты  $\nu_{21}$  уменьшается на единицу, а при элементарном процессе вынужденного испускания – увеличивается на единицу. Коэффициенты  $B_{21}$  и  $B_{12}$  и соответствующие им вероятности  $\rho(\nu) \cdot B_{21}$  и  $\rho(\nu) \cdot B_{12}$  в соответствии с квантовой теорией связаны между собой следующим образом:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}. \quad (1.9)$$

здесь  $g_1$  и  $g_2$  – степени вырождения (статистические веса) уровней  $E_1$  и  $E_2$ . Для одинаково вырожденных уровней ( $g_1 = g_2$ ) получим  $B_{12} = B_{21} \equiv B$ . Коэффициенты Эйнштейна связаны следующим соотношением:

$$A_{21} = 8\pi h \nu^3 / c^3 (g_1 / g_2) \cdot B_{12}. \quad (1.9')$$

#### 1.4. Шкала электромагнитных излучений

В таблице 1.2 проиллюстрировано принятое, хотя и довольно условное, разделение электромагнитного излучения на спектральные области. Хотя *каждой области соответствует определенный тип молекулярных или атомных процессов*, энергетические границы между различными областями нельзя считать строго заданными.

Перечислим спектральные области в порядке увеличения частоты:

- 1) **радиочастотная область** – спектроскопия ядерного магнитного (ЯМР) и электронного (парамагнитного) спинового (ЭПР) резонансов. Изменение энергии обусловлено переворотом спинов ядер или электронов в магнитном поле и имеет величину порядка  $10^{-8}$ – $10^{-4}$  эВ;
- 2) **микроволновая область** – спектроскопия вращательных переходов в молекулах. Расстояние между вращательными уровнями порядка  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  эВ;
- 3) **инфракрасная область** – спектроскопия колебательных переходов. Расстояние между уровнями порядка  $10^{-2}$ –1 эВ;

Таблица 1.2

Спектральные диапазоны электромагнитного излучения

	Изменение спина			Изменение ориентации			Изменение конфигурации			Изменение электронного распределения			Изменение состава ядра
	ЯМР	ЭПР	Микроволновая область	Инфракрасная область	Видимая и ультрафиолетовая область	Рентгеновские лучи	$\gamma$ -лучи						
Волновые числа, $\text{см}^{-1}$	$10^{-2}$	1	100	$10^4$	$10^6$	$10^8$	$10^9$						
Длины волн	10 м	100 см	1 см	100 мкм	1 мм	10 нм	100 пм						
Частоты, Гц	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{18}$						
Энергии, Дж/моль	$10^{-3}$	10	$10^3$	$10^5$	$10^7$	$10^9$							

- 4) **видимая и ультрафиолетовая области** – спектроскопия электронных переходов между внешними уровнями атома или молекулы. Характерные энергии валентных электронов порядка  $1-10^2$  эВ;
- 5) **рентгеновская область** – переходы происходят между уровнями, отвечающими внутренним электронам в атомах или молекулах. Характерные энергии порядка  $10^2-10^5$  эВ;
- 6) **гамма-лучевая область** – изменения энергии связаны с перестройкой ядер и имеют величины  $10^4-10^6$  эВ.

Необходимо отметить, что ближний инфракрасный, видимый и ультрафиолетовый диапазоны зачастую объединяют в единую область – **оптическую**. Спектральное разложение в этой области производится с помощью призмы и дифракционных решеток.

В данном пособии будет идти речь об источниках излучения и его приемниках в диапазоне энергий фотона от  $10^{-4}$  эВ до 10 кэВ. Это перекрывает диапазоны от микроволнового до мягкого рентгеновского.

## 1.5. Монохроматическое, квазимонохроматическое и полихроматическое излучение

На рис. 1.3 изображены три спектральных распределения интенсивности: одночастотное в виде  $\delta$ -функции, узкополосное и широкополосное. Если выполняется условие, что ширина спектра  $\Delta\nu$  значительно меньше центральной частоты полосы  $\nu_0$ , т.е.  $\Delta\nu \ll \nu_0$ , то излучение называется **квазимонохроматическим**. В общем случае широкого спектра говорят о **полихроматическом** излучении.

Воспользуемся аппаратом преобразований Фурье для того чтобы математически записать квазимонохроматическое излучение. Если световое колебание описывается функцией  $V(t)$ , то прямое преобразование Фурье представляет его как суперпозицию бесконечного числа одночастотных колебаний с амплитудами  $\nu(\omega)$ . Обратное преобразование дает возможность вычислить эти амплитуды:

$$V(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \nu(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad \nu(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V(t) e^{i\omega t} dt. \quad (1.10)$$

Поскольку отрицательные частоты не имеют физического смысла, необходимо решить вопрос, связанный с бесконечными пределами

интегрирования по частоте от  $-\infty$ . Если бы не была использована комплексная запись преобразований Фурье, то они и не появились бы. Формальное наличие отрицательных частот отражает просто тот факт, что тригонометрические функции выражаются по формулам Эйлера через комплексные компоненты. Практически при использовании комплексной формы преобразований необходимо вводить в них пару функций, одна из которых имеет положительные частоты, а другая – отрицательные.

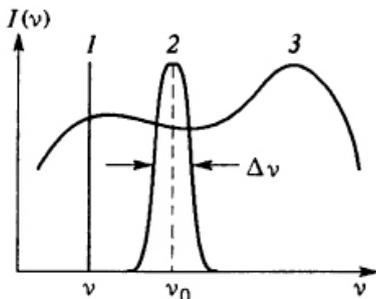


Рис. 1.3. Идеальный монохроматический (одночастотный) свет – 1; квазимонохроматический свет – 2; полихроматический свет – 3

Для квазимонохроматического света прямое преобразование Фурье можно привести к виду

$$V(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\omega_0 t} \int_{-\infty}^{\infty} v(\omega) e^{-i(\omega - \omega_0)t} d\omega. \quad (1.11)$$

Под знаком интеграла остаются колебания с частотами, равными разностям частот в пределах полосы, т.е. значительно меньшими, чем центральная частота. Поэтому интеграл представляет собой медленно изменяющуюся функцию

$$a(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v(\omega) e^{-i(\omega - \omega_0)t} d\omega. \quad (1.12)$$

Таким образом, квазимонохроматический свет будет описываться формулой

$$V(t) = a(t) e^{i\omega_0 t}, \quad (1.13)$$

которая отличается от обычной формулы гармонического колебания тем, что амплитуда является сравнительно медленной функцией времени.

Реальные спектральные линии обладают конечной шириной. Для описания контуров отдельных линий вводится понятие **формфактора спектральной линии**  $g(\nu)$ . Эта функция определяет спектральное распределение интенсивности в пределах линии  $I(\nu)$ , причем вводится условие нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) d\nu = 1. \quad (1.14)$$

Тогда  $I(\nu) = I_0 g(\nu)$ , где  $I_0$  – полная интенсивность в пределах спектральной линии.

Смысл формфактора можно понять на примере излучательных переходов в системе с уширенными уровнями (см. рис. 1.4). Нижний уровень можно считать неуширенным, а верхний уширенным вследствие ряда причин. Тогда  $g(\nu)$  будет характеризовать априорную вероятность переходов с различных компонент уширенного уровня, что соответствует испусканию фотонов с различными частотами.

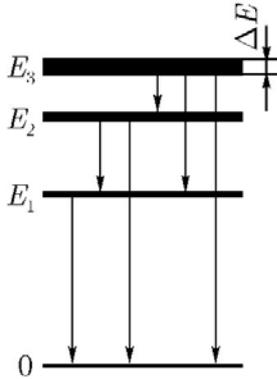


Рис. 1.4. Ширина уровней

### **Спектры цугов волн**

Рассмотрим ограниченный во времени отрезок гармонического колебательного процесса, изображенный на рис. 1.5.

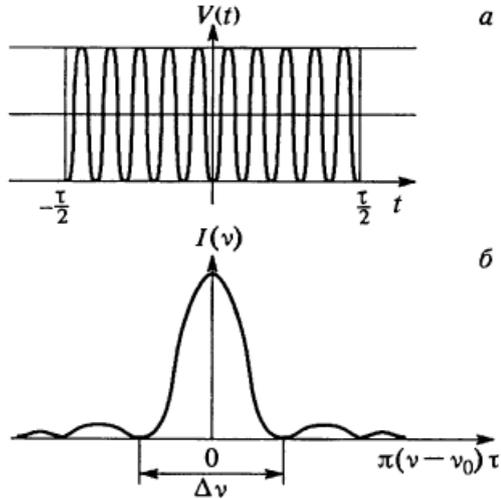


Рис. 1.5. Спектр цуга волн в виде отрезка синусоиды

Примем, что

$$V(t) = \begin{cases} ae^{i\omega_0 t}, & |t| \leq \tau/2, \\ 0, & |t| \geq \tau/2. \end{cases} \quad (1.15)$$

Применив преобразование Фурье, получим

$$I(\omega) = \frac{(a\tau)^2}{2\pi} \left[ \frac{\sin[(\omega - \omega_0)\tau/2]}{(\omega - \omega_0)\tau/2} \right]^2. \quad (1.16)$$

Спектральное распределение интенсивности при этом имеет вид, изображенный на рис. 1.5б. В этом случае разумно определить ширину полосы частот как интервал между первыми нулями  $I(\omega)$ . Тогда получится соотношение неопределенности

$$(\Delta\nu)_{0-0} \tau = \frac{1}{\pi}. \quad (1.17)$$

Сокращая длительность импульса светового колебания, мы расширяем полосу частот. Например, импульсы лазерного излучения, получающиеся в режиме модуляции добротности, имеют длительность

ность около  $10^{-8}$  с, следовательно, их спектр только из-за ограничения длительности растягивается на 100 МГц.

В настоящее время техника получения ультракоротких лазерных импульсов в режиме синхронизации мод позволяет получать импульсы пикосекундного диапазона, а еще более эффективные методы сжатия импульсов приводят в фемтосекундный диапазон. Тогда ширина спектра растягивается на всю видимую область, и цвет импульса становится белым. Остается напомнить, что полученные результаты относятся к любым колебательным процессам, в том числе и к радиодиапазону. Поэтому, используя электронный тракт в оптико-электронных системах, работающих в импульсном режиме, для надежной передачи сигнала нужно обеспечить достаточно широкую полосу пропускания частот.

## 1.6. Ширина спектральных линий

Существует теорема квантовой механики, которая гласит, что у систем, которые не могут уходить на бесконечность (т.е. «заперты» в потенциальной яме), энергия всегда квантуется. Это значит, что энергия таких систем может принимать значения, выражающиеся набором дискретных, вполне точно определенных чисел. Следующее из этого представление о том, что дискретные энергетические уровни не имеют ширины, не соответствует истине и возникает в силу того, что при решении уравнения Шредингера были сделаны некоторые упрощения.

Рассмотрим атом, находящийся в возбужденном состоянии. Такой атом может испустить фотон и перейти в основное или менее возбужденное состояние. Точное уравнение Шредингера должно учитывать эту возможность, возникающую из-за взаимодействия атома с электромагнитным полем – полем, имевшимся до излучения и изменяющимся в процессе излучения. Учет этого взаимодействия и приводит к появлению «ширины» у энергетических уровней:

$$\Delta E \tau = h, \quad (1.18)$$

здесь  $\tau$  – время жизни атома в возбужденном состоянии,  $\Delta E$  – ширина возбужденного уровня. Средние времена жизни возбужденных атомов, как правило, уменьшаются с увеличением энергии возбуждения; ширины уровней атомов поэтому растут (рис. 1.4). В невозбужденных (основных) состояниях атомы могут находиться бесконечно долго

( $\tau = \infty$ ), и ширина уровней для таких состояний  $\Delta E = 0$ . Возбужденные состояния неустойчивы; среднее время жизни атомов в возбужденных состояниях, например при испускании видимого света, по порядку величины равны  $10^{-8}$  с, таким образом,  $\Delta E \approx 10^{-6}$  эВ.

### ***Естественная ширина спектральных линий***

Уширение спектральной линии, вызванное принципиально неустрашимой причиной, каковой является ***уширение возбужденных уровней***, принято называть естественным. Спад населенности верхнего уровня происходит по экспоненциальному закону с постоянной времени  $\tau$ . Поэтому можно считать, что излучение состоит из цугов волн с затухающей амплитудой:

$$V(t) = \begin{cases} ae^{-t/\tau} (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}), & t \geq 0, \\ 0, & t < 0. \end{cases} \quad (1.19)$$

Спектр излучения можно найти при помощи преобразования Фурье (1.10).

Нижний предел интегрирования в этом случае можно считать равным 0, так как затухающее колебание начинается в момент  $t = 0$ . Выполнив вычисление, получим

$$\begin{aligned} v(\omega) = & \frac{a}{\sqrt{2\pi}} \left\{ \frac{\exp[-t/\tau + i(\omega_0 - \omega)t]}{-1/\tau + i(\omega_0 - \omega)} + \right. \\ & \left. + \frac{\exp[-t/\tau - i(\omega_0 + \omega)t]}{-1/\tau - i(\omega_0 + \omega)} \right\} \Bigg|_0^\infty = \frac{a}{\sqrt{2\pi}} \frac{\tau}{-1 + i(\omega_0 - \omega)\tau}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Вторым членом в фигурных скобках можно пренебречь, т.к. в его знаменатель входит сумма частот, в то время как в первом члене имеется разность частот. Вычислив квадрат модуля  $|v(\omega)|^2$ , найдем интенсивность компоненты  $v(\omega)$ , она равна

$$I(\omega) = \frac{a^2}{2\pi} \frac{\tau^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 \tau^2}. \quad (1.21)$$

График функции изображен на рис. 1.6. Такая форма линии называется ***лоренцевой***. С помощью формулы (1.21) можно найти ширину линии на уровне  $\frac{1}{2}$  от максимума:

$$(\Delta\omega)_{1/2} = \frac{2}{\tau}, \quad (\Delta\nu)_{1/2} \tau = \frac{1}{\pi}. \quad (1.22)$$

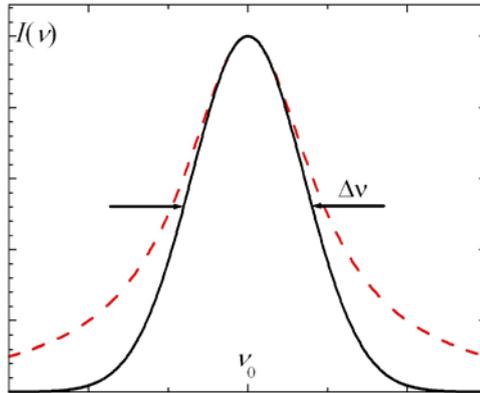


Рис. 1.6. Лоренцева (штриховая) и гауссова (сплошная) формы спектральных линий

Видно, что между шириной линии и временем затухания колебания, которое мы ассоциировали со временем жизни возбужденного состояния, существует связь типа отношения неопределенности.

Для формфактора получаются выражения

$$g(\omega) = \frac{2\tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2}, \quad g(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{(\Delta\nu)_{1/2}}{(\nu - \nu_0)^2 + [(\Delta\nu)_{1/2}/2]^2}, \quad (1.23)$$

из которых следует, что

$$g_{\max} = \frac{2}{\pi} \frac{1}{(\Delta\nu)_{1/2}}. \quad (1.24)$$

### ***Доплеровское уширение***

Тепловое движение атомов и молекул приводит к уширению спектральных линий вследствие эффекта Доплера. При обычных температурах в видимом диапазоне оно более чем на порядок превышает естественное уширение.

Как известно, в нерелятивистском случае движение источника излучения приводит к изменению частоты, воспринимаемой неподвижным наблюдателем, в соответствии с формулой

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{u_x}{c}, \quad (1.25)$$

где  $\nu_0$  – частота излучения покоящейся частицы,  $\Delta\nu$  – изменение частоты при продольном эффекте Доплера,  $u_x$  – составляющая скорости частицы по направлению наблюдения,  $c$  – скорость света. В общем случае доплеровский сдвиг можно записать в виде  $\Delta\nu = (\mathbf{k}_0 \mathbf{v}) / (2\pi)$ , здесь  $\mathbf{k}_0$  – волновой вектор светового излучения,  $\mathbf{v}$  – вектор скорости частицы в нерелятивистском случае.

Из-за того, что частицы движутся в различных направлениях и с различными скоростями, вместо одной частоты спектральная линия будет представлять совокупность частот в некотором интервале. Если распределение атомов по скоростям является максвелловским, то каждая группа атомов со скоростями  $u_x$  в интервале  $du_x$  дает вклад в общее излучение, пропорциональный числу атомов в этой группе:

$$dN(u_x) = N \frac{m^{1/2}}{(2\pi kT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{m}{2kT} u_x^2\right) du_x, \quad (1.26)$$

где  $m$  – масса атома и  $N$  – число атомов в  $\text{см}^3$ . Поэтому  $I(\nu) d\nu \sim dN(u_x)$ . Подставляя выражение  $u_x$  из формулы Доплера, можно получить

$$I(\nu) = I_0 \exp\left[-\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2\right]. \quad (1.27)$$

Из соотношения (1.27) видно, что форма линии, уширенной эффектом Доплера, является *гауссовой*. Выражая массу  $m$  через атомную массу  $\mu$  и постоянную Авогадро, получим формулу для ширины линии на уровне  $1/2$  от максимума:

$$\frac{(\Delta\nu)_{1/2}}{\nu_0} = 7.17 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{\mu}}, \quad (1.28)$$

здесь используются следующие размерности  $[T] = \text{К}$ ,  $[\mu] = \text{г/моль}$ .

В соответствии с этой формулой для самой яркой, красной  $H_{\alpha}$ -линии атома водорода ( $\mu[H] = 1$  г/моль)  $\nu_0 = 4.6 \cdot 10^{14}$  Гц при комнатной температуре ( $T = 300$  К) ширина линии оказывается равной  $\sim 5.7$  ГГц. Для формфактора можно получить выражение

$$g(\nu) = 2 \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{(\Delta\nu)_{1/2}} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{\nu - \nu_0}{(\Delta\nu)_{1/2}} \right)^2 \right]. \quad (1.29)$$

Необходимо отметить существенную разницу возможных механизмов уширения: при **неоднородном уширении** каждому интервалу регистрируемых частот соответствует своя группа атомов (например, доплеровский контур является суммарным результатом излучения всего ансамбля частиц), а при **однородном уширении** каждый атом вносит одинаковый вклад в формирование уширенного контура линии (как для естественного уширения).

### **Столкновительное уширение**

Сказанное выше об уширении линий относится к атому в свободном пространстве и не взаимодействующему с другими атомами. В действительности атом не свободен не только в конденсированных средах, но и в газах. Учет взаимодействия атомов в конденсированных средах сложен, поэтому ограничимся учетом роли столкновений атомов и молекул в газах. Для описания такого взаимодействия есть две основные теории, соответствующие двум предельным случаям: **мгновенному** (*ударная* теория) и **квазистатическому** (*статистическая* теория).

С классической точки зрения излучающая частица представляет собой диполь, колеблющийся с частотой излучения. Согласно ударной теории, при столкновении происходит скачкообразное изменение фазы колебаний. То есть каждое **столкновение нарушает когерентность колебаний атомного/молекулярного осциллятора**, а время жизни возбужденного состояния ограничивается временем между столкновениями  $\tau_c$ . При больших давлениях оно становится значительно меньше времени спонтанного (радиационного) распада и ширина спектральной линии  $\Delta\nu$  будет определяться временем между столкновениями  $\tau$  в соответствии с соотношением неопределенностей  $\Delta\nu = 2\pi/\tau$ .

Время между соударениями есть величина, обратная среднему числу столкновений частицы в единицу времени, и может быть рассчитана в рамках кинетической теории газов как функция давления. При этом необходимо знать эффективное сечение, которому соответствуют скачкообразные изменения фазы (в результате столкновения) на величины, сравнимые с  $2\pi$ . Строго говоря, оно может отличаться от обычного газокинетического сечения.

Эффект ударного уширения используется в инфракрасных лазерах на основе углекислого газа. В спектре последнего имеется широкая полоса в области 9–11 мкм, возникающая при переходах между многочисленными дискретными вращательно-колебательными подуровнями. При низких давлениях каждому из переходов соответствует своя узкая спектральная линия и на каждой из них можно получить генерацию, если использовать селективный резонатор. При давлениях порядка атмосферного узкие линии сливаются, и создается возможность непрерывной перестройки по частоте.

Если есть несколько независимых процессов, которые отвечают за уширение линии, при оценке результирующего характерного времени (оно обратно соответствующим вероятностям осуществления того или иного процесса) можно применить теорему сложения вероятностей  $1/\tau = \sum 1/\tau_i$ , где в общем случае предполагается наличие уширения верхнего и нижнего уровней от различных внешних факторов. Ширину линии при учете всех видов уширения можно вычислить, считая, что она сохраняет лоренцеву форму.

## **2. Спектры атома водорода и водородоподобных ионов**

### **2.1. Квантовые числа одноэлектронного атома и степень вырождения его уровней**

Рассмотрение спектров атомов всегда начинают с рассмотрения спектра атома водорода. Этот спектр является простейшим атомным спектром, что обусловлено простотой строения атома водорода, состоящего из протона с зарядом  $+e$  и одного электрона с зарядом  $-e$  представляющего, таким образом, одноэлектронную систему. Систематика спектров более сложных атомов и ионов, состоящих из ядра и двух

или более электронов, основана на приближенном рассмотрении многоэлектронной системы, исходя из свойств одноэлектронной системы. Поэтому рассмотрение одноэлектронного спектра атома водорода важно не только само по себе, но и для всей атомной спектроскопии.

Водородоподобные системы образуют ионы  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$ ,  $\text{Be}^{+++}$  и т.д., состоящие из ядра и одного электрона. Соответственно заряд ядра равен  $+Ze$ , где  $Z = 1$  для  $\text{H}$ ,  $Z = 2$  для  $\text{He}^+$ ,  $Z = 3$  для  $\text{Li}^{++}$  и т.д. Далее будет идти речь об одноэлектронном атоме, подразумевая нейтральный атом водорода, и ионизованные атомы с одним электроном – водородоподобные ионы.

Если не учитывать магнитное взаимодействие орбитального и спинового моментов электрона – спин-орбитального взаимодействия, то состояние одноэлектронного атома характеризуется четырьмя квантовыми числами:

- 1) **главное** квантовое число  $n$ , принимающее целые значения

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

и определяющее энергию стационарного состояния  $E$  (см. ниже);

- 2) азимутальное (или **орбитальное**) квантовое число  $l$ , определяющее значение квадрата орбитального механического момента  $M_p^{(\text{орб})} = \hbar^2 l(l+1)$  и принимающее при заданном  $n$  целые значения

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1, \quad (2.2)$$

т.е.  $n$  значений. Состояния с последовательными значениями  $l$  принято обозначать буквами:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 \quad (2.3)$$

*s p d f g h i k l m n o q r t*

и соответственно называть  $s$ -состояниями,  $p$ -состояниями,  $d$ -состояниями и т.д. Обозначение первых четырех возникли исторически; начиная с  $l = 4$ , применяются последовательные буквы латинского алфавита;

- 3) орбитальное **магнитное** квантовое число  $m_l$ , определяющее значение проекции на произвольное фиксированное направление орбитального момента  $\mathbf{M}_{pz}^{(\text{орб})}$  по формуле  $M_{pz}^{(\text{орб})} = \hbar m_l$  и принимающее при заданном  $l$  целые значения:

$$m_l = l, l - 1, \dots, -l, \quad (2.4)$$

т.е.  $2l + 1$  значений;

- 4) **спиновое** магнитное квантовое число  $m_s$ , определяющее значение проекции на произвольное фиксированное направление спинового момента  $\mathbf{M}_{pz}^{\text{спин}}$  по формуле  $M_{pz}^{\text{спин}} = \hbar m_s$  и принимающее два полуцелых значения:

$$m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}. \quad (2.5)$$

Таким образом, характеристика стационарного электронного состояния атома водорода или водородоподобных ионов дается набором четырех квантовых чисел

$$n, l, m_l, m_s. \quad (2.6)$$

$l, m_l$  определяют величину и ориентацию (по отношению к произвольно выделенному фиксированному направлению) орбитального момента  $\mathbf{l}$ , а  $m_s$  определяет ориентацию (по отношению к тому же направлению) спинового момента  $\mathbf{s}$  (равного по величине  $1/2$ ). Векторы  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{s}$  при этом считаются независимыми.

Важным свойством одноэлектронного атома является вырождение его уровней энергии. Энергия одноэлектронного атома зависит только от  $n$  и не зависит от  $l, m_l$  и  $m_s$ , т.е. существует вырождение по  $l$ , по  $m_l$  и по  $m_s$ . При этом вырождение по  $m_l$  и по  $m_s$  связано с тем, что энергия свободного атома не зависит от ориентации его механического момента, и это имеет место для любого свободного атома. Благодаря независимости моментов  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{s}$ , это справедливо для каждого момента в отдельности. Вырождение по  $l$  является характерным именно для одноэлектронного атома, в котором электрон движется в кулоновском поле ядра – в сферически симметричном электрическом поле, потенциал которого убывает обратно пропорционально расстоянию  $\mathbf{r}$  электрона от ядра.

Степень вырождения определяется числом независимых состояний с данной энергией. Посмотрим, какое число независимых состояний будет при заданном значении азимутального квантового числа  $l$ . Согласно (2.4) при заданном  $l$  имеется  $2l + 1$  различных состояний, отличающихся значениями  $m_l$ , т.е. вектор  $\mathbf{l}$  может быть ориентирован  $2l + 1$  способами. При заданных  $l$  и  $m_l$  возможны два состояния, отличающиеся значениями  $m_s$ , поэтому вектор  $\mathbf{s}$  может быть ориентирован

двумя способами (параллельно и антипараллельно относительно выбранного направления). Всего при заданном  $l$  получается  $2(2l + 1)$  независимых состояний, отличающихся парами значений  $m_l$  и  $m_s$ , таким образом, степень вырождения в этом случае  $g_l = 2(2l + 1)$ .

Таким образом, степень вырождения уровня с заданным значением главного квантового числа  $n$  можно записать следующим образом:

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} g_l = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2. \quad (2.7)$$

Необходимо отметить, что вырождение по энергии может сниматься при помещении атома во внешнее поле: электрическое – эффект Штарка, магнитное – эффект Зеемана.

## 2.2. Правила отбора при излучении атома

В атомах, находящихся в основных состояниях, электроны занимают самые глубокие энергетические уровни. У возбужденных атомов один или несколько электронов находятся на более высоких уровнях, а часть нижних уровней остается незаполненной. При переходах электронов с верхних на нижние незанятые уровни освобождается энергия. Если эта энергия выделяется в виде электромагнитного излучения, можно зарегистрировать спектры испускания в соответствующих диапазонах.

Наличие свободного места на одном из нижних уровней необходимое, но не достаточное условие для испускания кванта электромагнитного излучения. Электромагнитное излучение возникает, если квантовые характеристики атома до высвечивания и после высвечивания удовлетворяют так называемым правилам отбора, которые следуют из законов сохранения, в частности, для момента количества движения. Происхождение и смысл их могут быть получены с помощью простых качественных соображений.

Рассмотрим циркулярно поляризованный свет, т.е. волну, у которой вектор  $\mathbf{E}$  (равно как и вектор  $\mathbf{H}$ ) вращается по кругу. Вектор углового момента электромагнитного излучения направлен при этом по линии движения волны. У правовращающегося света он направлен по направлению движения фотона, а у левовращающегося – против этого направления. Переходя на язык квантовой механики, можно сказать, что у фотона есть спин, причем проекция спина на направление дви-

жения может принимать два значения. Если бы спин фотона равнялся  $\frac{1}{2}$ , то при электромагнитном излучении угловой момент атома менялся бы на  $\frac{1}{2}$ , т.е. становился бы из целого полуцелым и наоборот. Но это невозможно, т.к. при испускании фотона число электронов в атоме не изменяется, а момент электронной оболочки атома является целым при четном числе электронов и полуцелым – при нечетном. Спин фотона должен поэтому выражаться целым числом и заведомо не равен нулю. У любой другой частицы при этом были бы возможны три проекции спина на направление движения:  $-1$ ,  $0$  и  $+1$ . **Поперечность световой волны** выражается в том, что у **фотона** возможны не три, а **только две проекции спина**:  $-1$  и  $+1$  (отсутствие компоненты с проекцией, равной нулю, и называется на языке классической физики поперечностью волны).

В общем случае фотон может описываться любой суперпозицией состояний с проекциями  $-1$  и  $+1$ . В частности, при равном вкладе этих компонент (линейная поляризация) среднее значение проекции углового момента фотона на направление движения равно нулю. Такая суперпозиция, однако, не равнозначна волне с нулевой проекцией спина. Если поставить опыт по измерению проекции спина фотона на направление движения, то волна, являющаяся суперпозицией волн с проекциями  $-1$  и  $+1$ , будет с равной вероятностью давать оба эти значения, в то время как волна с проекцией, равной нулю (если бы она могла существовать), всегда давала бы нулевое значение проекции.

При испускании фотона изменение момента атома равно моменту, уносимому фотоном, и, вообще говоря, складывается из двух частей: из спинового момента фотона и из орбитального момента, который появляется при нецентральной испускании кванта. В оптике нецентральное испускание практически невозможно. Действительно, чтобы такое испускание могло произойти, нужно, чтобы  $\psi$ -функция фотона в момент испускания была велика на одном краю атома и мала на другом. Такую  $\psi$ -функцию нужно составить из волн с частотами по порядку величины, равными частоте испускаемого света (частоты могут варьироваться в пределах ширины спектральной линии). Однако оптическим частотам соответствует длина волны  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  см, размер же атома по порядку величины равен  $10^{-8}$  см, т.е. намного меньше. Ясно, что из световых волн нельзя скомпоновать  $\psi$ -функцию, сколько-нибудь заметно меняющуюся на атомных размерах. Поэтому фотоны, испускаемые атомами, уносят момент, равный спину фотона

– 1. Это не значит, конечно, что испускание фотона с отличным от нуля орбитальным моментом вовсе невозможно, но такое испускание крайне мало вероятно. Возникающая здесь степень запрещения по порядку величины равна  $10^8$ , а это означает, что на 100 млн атомов, испускающих фотон без орбитального момента, найдется всего один атом, испускающий квант «с края».

После этого легко понять, какие переходы в оптике возможны, а какие невозможны, т.е. понять правила отбора при излучении. Пусть атом до испускания фотона не имел момента ( $J_{\text{нач}} = 0$ ). Закон сохранения момента позволяет утверждать, что после испускания момент атома  $J_{\text{кон}} = 1$ . Аналогичным образом в конечное состояние  $J_{\text{кон}} = 0$  атом может перейти только из состояния  $J_{\text{нач}} = 1$ . Таким образом, если либо в начальном, либо в конечном состоянии  $J = 0$ , переход возможен в том и только в том случае, если при излучении момент  $J$  меняется на единицу  $\Delta J = \pm 1$ . В частности, **невозможны** так называемые  $(0 \rightarrow 0)$ -*переходы из состояния  $J_{\text{нач}} = 0$  в состояние  $J_{\text{кон}} = 0$* .

Рассмотрим теперь случай, когда  $J \neq 0$ . Как видно из рис. 2.1, при сложении единичного вектора с вектором  $\mathbf{J}$  длина этого вектора может изменяться на единицу или не изменяться вовсе (никакие другие изменения из-за квантования  $J$  невозможны). Таким образом, возникает следующее **правило отбора для изменения углового момента** при излучении:

$$\Delta J = \pm 1, \quad 0 \text{ при } J_{\text{нач}} \neq 0, J_{\text{кон}} \neq 0, \quad (2.8)$$

$$\Delta J = \pm 1 \text{ при } J_{\text{нач}} = 0 \text{ или } J_{\text{кон}} = 0. \quad (2.9)$$

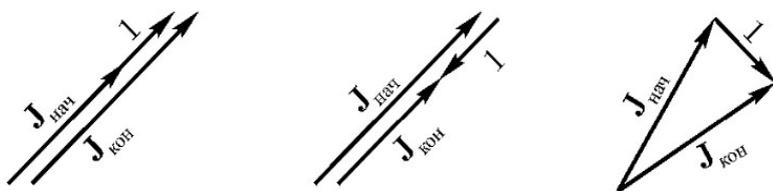


Рис. 2.1. Векторная модель сложения угловых моментов атома и фотона

Аналогичным образом для квантового числа можно записать  $\Delta m_j = \pm 1, \quad 0$ .

При испускании фотонов оптического диапазона вектор спина не претерпевает изменений, т.е.  $\Delta S = 0$ . Приведенные выше правила отбора по  $J$  и  $S$  определяют правило отбора по орбитальному квантовому числу и по его проекциям:

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0, \quad \pm 1 \text{ при } L_{\text{нач}} \neq 0, L_{\text{кон}} \neq 0, \\ \Delta L &= \pm 1 \text{ при } L_{\text{нач}} = 0 \text{ или } L_{\text{кон}} = 0, \\ \Delta m_L &= 0, \quad \pm 1. \end{aligned} \tag{2.10}$$

Переходы с  $\Delta L = 0$  невозможны для атомов, в которых испускание света связано с движением всего одного электрона, в частности для всех переходов в атоме водорода и водородоподобных атомах, а также в атомах с одним электроном сверх заполненных оболочек. Появление этого запрета связано не с сохранением углового момента (как в случаях, описанных выше), а с законом сохранения четности волновой функции.

Следует отметить, что правила отбора не являются абсолютно точными. Иногда наблюдаются радиационные переходы очень малой интенсивности с изменением орбитального числа на два. Это может происходить в переходах с испусканием двух фотонов или одного фотона с квантовым числом момента импульса, равным двум. Такие процессы в принципе возможны, но имеют очень малую вероятность, что обуславливает малую интенсивность соответствующей спектральной линии. Однако следует принять во внимание, что в современных мощных лазерах формируется высокая плотность излучения, при которой многофотонные процессы характеризуются значительной вероятностью и поэтому надежно регистрируются.

Особым является случай, когда вероятности всех спонтанных переходов с данного возбужденного уровня равны нулю или очень малы (запрещенные переходы). Атомная система при отсутствии внешних воздействий может находиться на таком **метастабильном уровне** – в **метастабильном состоянии** – достаточно долгое время. Необходимо отметить, что метастабильные состояния играют важную роль при накоплении энергии возбуждения.

### **Безызлучательные переходы**

Полученные правила отбора связаны со свойствами фотона и характерны лишь для переходов, связанных с излучением или поглощением кванта света. При других механизмах переход атома с уровня на

уровень правила отбора оказываются другими; часто они вовсе отсутствуют или сводятся к утверждению, что переходы с большим изменением момента мало вероятны. Подобная ситуация имеет место при возбуждении атома электронным ударом в газовых разрядах, при тепловом возбуждении атома и т.д.

Необходимо сказать несколько слов о других способах, которые позволяют атомам избавиться от «лишней» энергии и перейти из возбужденного состояния в основное. Начнем с *эффекта Оже*. Эффектом Оже называется явление, при котором переходящий в нижнее состояние электрон не излучает энергию, а передает ее другому атомному электрону. Оже-переходы часто наблюдаются при заполнении свободных мест на внутренних оболочках. Атомные переходы при этом сопровождаются выделением заметного количества энергии, достаточного для того, чтобы удалить из атома один из внешних электронов. Так как энергия свободных электронов не квантуется, удаляемые из атома оже-электроны могут уносить любое количество энергии, в частности всю энергию возбуждения атома.

Другим важным примером атомных переходов, происходящих без излучения, являются переходы при так называемых *ударах второго рода*. При обычных ударах (первого рода) кинетическая энергия сталкивающихся частиц частично расходуется на возбуждение атомов. При процессах второго рода один из сталкивающихся атомов (или оба) находится в возбужденном состоянии. При ударе эта энергия увеличивает кинетическую энергию разлета атомов. Такие переходы всегда возможны, но оказываются существенными лишь в тех случаях, когда обычные переходы с испусканием фотонов в сталкивающихся атомах запрещены правилами отбора, т.е. эти атомы (или один из них) находятся в метастабильном состоянии.

### 2.3. Спектроскопия электронных переходов в атомах

В атоме водорода ввиду отсутствия межэлектронных взаимодействий все орбитали с одинаковым главным квантовым числом  $n$  имеют одну и ту же энергию. Так, например,  $2s$ - и  $2p$ -орбитали, а также  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -орбитали являются вырожденными. Однако энергии  $2s$ -,  $3s$ - и  $4s$ -, ... орбиталей различаются существенно. Для  $s$ -орбиталей, описываемых формулой

$$\psi_n = f(r/a_0) \exp(-r/na_0) \quad (2.11)$$

(здесь  $r$  – расстояние от ядра,  $a_0 = h^2/4\pi^2 me^2$  – первый борковский радиус,  $f(r/a_0)$  – степенной ряд  $(n-1)$ -й степени по  $r/a_0$ ,  $n$  – главное квантовое число, которое может принимать значения 1, 2, 3, ...,  $\infty$ ) уравнение Шредингера дает следующие уровни энергии:

$$E_n [\text{Дж}] = -\frac{me^4}{8h^2 \varepsilon_0^2 n^2}, \quad \varepsilon_n [\text{см}^{-1}] = -\frac{me^4}{8h^3 c \varepsilon_0^2 n^2} = -\frac{R}{n^2}, \quad (2.12)$$

где  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд электрона;  $m = m_e m_p / (m_e + m_p)$  – приведенная масса системы «электрон + атомное ядро» (во многих задачах, в которых не требуется высокая точность вычислений, заменяется массой электрона);  $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$  кг и  $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27}$  кг – массы электрона и протона соответственно;  $c = 2.998 \cdot 10^8$  м/с – скорость распространения электромагнитных волн в вакууме;  $\varepsilon_0 = 8.842 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – проницаемость вакуума;  $R = 109677.581 \text{ см}^{-1}$  – постоянная Ридберга; значение постоянной приведено в обратных сантиметрах, поскольку в спектроскопии исторически принято ряд параметров (энергия перехода, ширина линии и т.д.) измерять в обратных сантиметрах. Поскольку  $p$ -,  $d$ -, ... орбитали имеют те же энергии, что и  $s$ -орбитали (справедливо *только* для водорода), уравнения (2.12) дает значения всех электронных уровней этого атома.

Наименьшее значение  $\varepsilon_n = -R$  (при  $n = 1$ ) характеризует наиболее стабильное (основное) состояние. Величина  $\varepsilon_n$  увеличивается с ростом  $n$ , достигая при  $n = \infty$  предела  $\varepsilon_n = 0$ , что соответствует полному отрыву электронов от ядра, т.е. ионизации. На рис. 2.2 схематически изображены соответствующие энергетические уровни для значений  $n$  от 1 до 6 и  $l = 0, 1, 2$  ( $l$  – орбитальное квантовое число). На рисунке показаны также некоторые возможные переходы между уровнями. Необходимо помнить, что каждое  $p$ -состояние трехкратно, а  $d$ -состояние пятикратно вырождены. Чтобы получить спектр, необходимо знать еще правила отбора, которые можно записать следующим образом:

$$\Delta n = \text{любому целому числу и } \Delta l = \pm 1. \quad (2.13)$$

Из этих правил отбора следует, что электрон из основного состояния ( $1s$ ) может переходить лишь в какое-либо из  $p$ -состояний, тогда как  $2p$ -электрон может переходить как в  $s$ -, так и в  $d$ -состояния, при-

чем, поскольку  $s$ - и  $d$ -орбитали в данном случае вырождены, энергия обоих этих переходов одинакова. Указанные переходы изображены на рис. 2.2.

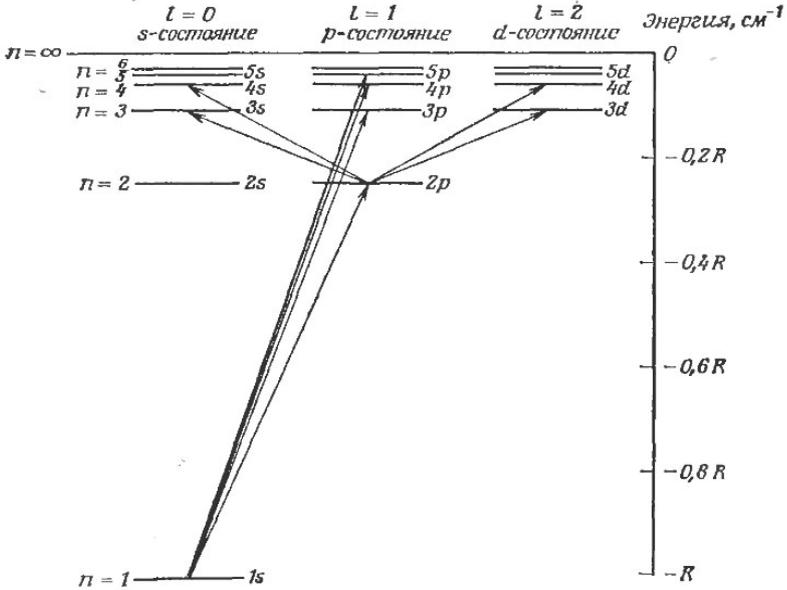


Рис. 2.2. Нижние уровни электронной энергии атома водорода и некоторые разрешенные поглощательные переходы между ними

В общем случае при переходе электрона из нижнего  $n''$  в верхнее состояние  $n'$  поглощается энергия  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{n'} - \varepsilon_{n''}$ , следовательно,

$$\bar{\nu}_{\text{спектр}} [\text{см}^{-1}] = R \left( \frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right). \quad (2.14)$$

Те же спектральные линии будут излучаться, если электрон перейдет из верхнего состояния в нижнее. На рис. 2.3 изображен спектр, соответствующий переходам  $1s \rightarrow n'p$ , где  $n' = 2, 3, 4, \dots$ . Эта серия называется серией Лаймана, она находится в ультрафиолетовой части спектра. Другая серия возникает из начальных  $2s$ - и  $2p$ -состояний:  $2s \rightarrow n'p$  или  $2p \rightarrow n's, n'd$  – серия Бальмера (четыре линии этой серии находятся в видимой части спектра). Линии серий Пашена

( $n'' = 3$ ), Брэгета ( $n'' = 4$ ) и Пфунда ( $n'' = 5$ ) расположены в инфракрасной части спектра.

Необходимо отметить, что в любой из упомянутых серий линий для волновых чисел, превышающих предел сходимости, имеет место непрерывное поглощение или излучение. Предел сходимости отвечает ситуации, когда электрон атома поглощает излучение такой энергии, которой хватает лишь для его отрыва от ядра (при этом его скорость равна нулю). Он может, конечно, поглотить и большую энергию, потратив ее на увеличение своей скорости. А поскольку кинетическая энергия электрона, движущегося в свободном пространстве, не квантуется, то может быть поглощена любая энергия выше энергии ионизации, и спектры в области энергий, превышающих **ионизационный предел**, являются непрерывными.

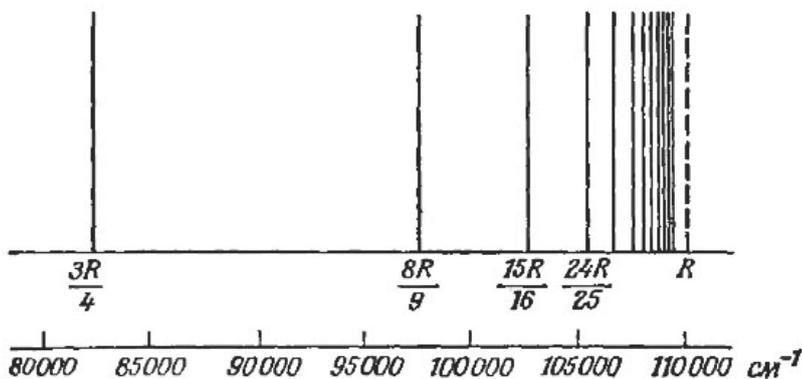


Рис. 2.3. Линии серии Лаймана атома водорода, сходящиеся к ионизационному пределу

## 2.4. Водородоподобные ионы

Для однократно ионизованного атома гелия  $\text{He}^+$  по аналогии можно написать следующую формулу:

$$\bar{\nu}_{\text{спектр}} [\text{см}^{-1}] = R_{\text{He}} Z_{\text{He}}^2 \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) = \frac{4R_{\infty}}{1 + m/M_{\text{He}}} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right). \quad (2.15)$$

Здесь  $R_{\infty} = 109737.3 \text{ см}^{-1}$ ;  $m$  – масса электрона,  $M_{\text{He}}$  и  $Z_{\text{He}}$  – масса и заряд ядра гелия. Эта формула, как и формула для спектральных се-

рий водорода, была найдена эмпирически и получила объяснение только в квантовой теории.

Аналогичным образом могут быть написаны спектральные формулы для ионов  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  и др. Первые члены серии Лаймана для этих ионов находятся в далекой ультрафиолетовой части спектра.

### 3. Оптические спектры сложных атомов

При рассмотрении оптических спектров неводородоподобных атомов прежде всего бросается в глаза их сложность (см. рис. 3.1). Даже спектры гелия и лития очень богаты линиями, а число линий в спектрах тяжелых атомов иногда достигает нескольких десятков тысяч. В качестве примера на рис. 3.1 приведены спектры (а) железа в области 370–400 нм и (б) углерода в области 240–330 нм.

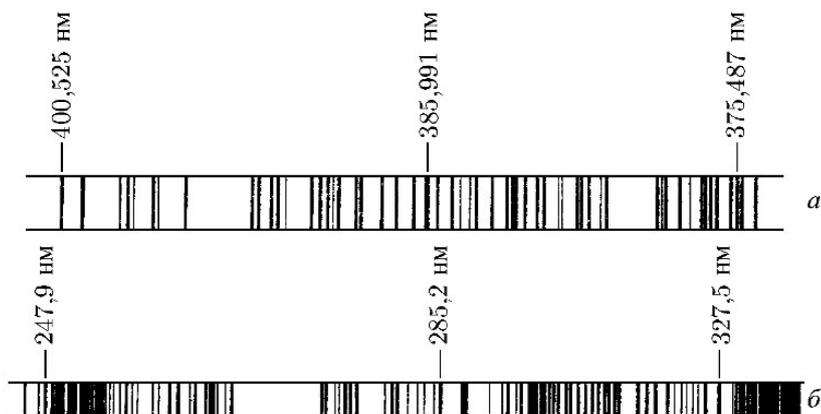


Рис. 3.1. Спектр (а) железа в области 370–400 нм и (б) углерода в области 240–330 нм

Каждый из электронов сложного атома движется в поле, которое получается от сложения поля ядра и поля остальных электронов. Это поле можно считать центральным. Поэтому у электронов сохраняется угловой момент, и им можно приписать те же квантовые числа, что и электронам водородоподобных атомов. Использование этих простых представлений, принципа Паули и некоторых эмпирических правил,

определяющих порядок заполнения оболочек в сложных атомах, позволяет качественно понять структуру сложных атомов и предсказать основные особенности оптических и рентгеновских спектров атомов.

Выше было отмечено, что в водородоподобных атомах с точностью до спин-орбитального взаимодействия и релятивистских поправок все уровни с одним и тем же значением главного квантового числа, но с разными  $l$  вырождены, т.е. имеют одну и ту же энергию. В сложных атомах поля, в которых движутся электроны, остаются почти центральными, но отнюдь не следуют закону  $1/r$ , так что вырождение по угловому моменту в этих атомах отсутствует. Таким образом, в сложных атомах уровни с одним и тем же значением  $n$ , но с разными значениями  $l$  обладают различной энергией.

Чтобы задать структуру сложного атома, следует перечислить состояния всех его электронов. Однако во многих случаях подробная характеристика структуры атома не требуется, но представляет интерес значение полного углового момента электронной оболочки атома. Полный момент  $\mathbf{J}$  является суммой всех орбитальных и спиновых моментов отдельных электронов:  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 + \mathbf{I}_3 + \dots + \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \dots + \mathbf{s}_3 \dots$

В результате релятивистских эффектов (обусловленных спинами электронов) уровень с данными значениями  $L$  и  $S$  расщепляется на ряд уровней с различными значениями  $J$ . Об этом расщеплении говорят как о *тонкой структуре* (или *мультиплетном расщеплении*) уровня.  $J$  пробегает значения от  $L + S$  до  $|L - S|$ ; поэтому уровень с данными  $L$  и  $S$  расщепляется на  $2S + 1$  (если  $L > S$ ) или  $2L + 1$  (если  $L < S$ ) различных уровней.

Для указания состояния атомов используются принятые в спектроскопии обозначения, аналогичные применяемым для отдельных электронов. В зависимости от значения орбитального квантового числа  $L$  состояния обозначаются прописными буквами:

$$L = 0, 1, 2, 3$$

$$S \quad P \quad D \quad F$$

и далее по алфавиту. Справа внизу от символа, обозначающего орбитальное квантовое число, указывается  $J$ , а слева сверху – число  $2S + 1$  называемое мультиплетностью состояния (надо, однако, помнить, что это число совпадает с числом компонент тонкой структуры уровня лишь при  $L \geq S$ ). В качестве примера рассмотрим основное, т.е. обла-

дающее наименьшей энергией, состояние атома углерода –  $^3P_0$ . Запись означает, что атом углерода в основном состоянии имеет  $L = 1$ ,  $S = 1$ ,  $J = 0$ . Мультиплетность состояния равна 3, таким образом, это состояние является одним из трех близких по энергии состояний  $L$  и  $S$ , но различными  $J$ :  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  и  $^3P_2$ .

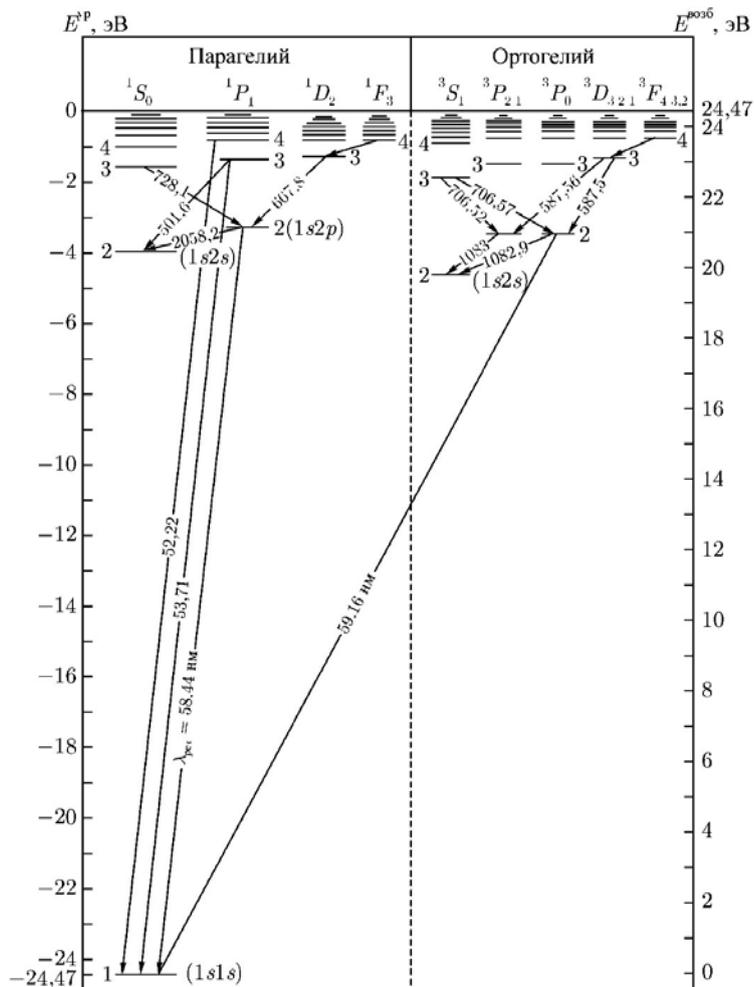


Рис. 3.2. Схема уровней и переходов в атоме гелия

В качестве примера наиболее простого из сложных атомов на рис. 3.2 схематично изображены уровни атома гелия и наиболее вероятные переходы между ними.

Важной особенностью оптических переходов является их каскадный характер. Во многих случаях прямые переходы из возбужденного состояния в основное запрещены правилами отбора. Если атом гелия оказывается в состоянии  $2^1S_0$  (цифра 2 слева обозначает главное квантовое число возбужденного электрона в атоме), то возвращение атома из этого состояния в основное путем испускания одного фотона оказывается невозможным. Переход в основное состояние возможен только при испускании одновременно двух фотонов или при столкновении атомов. Поэтому  $2^1S_0$ -состояние оказывается долгоживущим или метастабильным.

Излучательные переходы между триплетными и синглетными уровнями запрещены правилами отбора по спиновому моменту и осуществляться не могут. Спектры гелия распадаются поэтому на два семейства – на переходы между триплетными уровнями (спектр ортогелия) и переходы между синглетными уровнями (спектр парагелия).

## 4. Рентгеновские спектры

Наряду с *тормозным рентгеновским излучением*, имеющим непрерывный спектр, под действием электронов, обладающих большой энергией, из сложных атомов могут быть удалены (или переведены на внешние свободные оболочки) внутренние электроны атомов (см. рис. 4.1а). На освободившиеся места переходят электроны с соседних оболочек (рис. 4.1б и в). При переходах электронов между внутренними оболочками атомов испускаются фотоны с энергией в сотни, тысячи раз большей, чем у оптических (внешних) фотонов. Это излучение называется *характеристическим рентгеновским излучением*; оно может быть вызвано также фотонами больших энергий. Спектр характеристического излучения является линейчатым и зависит от структуры уровней. Поэтому каждый элемент обладает своим собственным, присущим только ему спектром характеристического рентгеновского излучения. В отличие от оптических спектров, рентгеновские спектры относительно просты и регулярно изменяются от элемента к элементу. Такой характер рентгеновских спектров объясняется тем, что при переходе от элемента к элементу меняется не структу-

ра внутренних оболочек, а энергия связи заполняющих эти оболочки электронов.

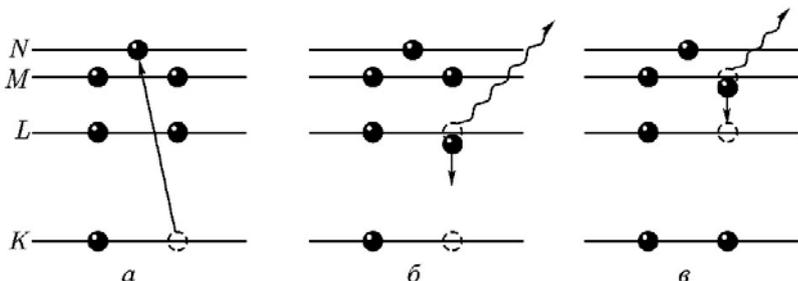


Рис. 4.1. Схема возникновения характеристического рентгеновского излучения: *a* – возбуждение *K*-электрона; *б* – возникновение  $K_{\alpha}$ -линии характеристического спектра; *в* – возникновение  $L_{\alpha}$ -линии характеристического спектра

Рассмотрим схему рентгеновских уровней (термов) многоэлектронного атома (рис. 4.2). Каждый рентгеновский уровень соответствует приращению энергии атома при удалении одного электрона. Рентгеновские уровни носят таким образом «дырочный» характер. Так как для замкнутой оболочки квантовые числа  $L$ ,  $S$ , и  $J$  равны нулю, то  $L$ ,  $S$ , и  $J$  у оболочки с удаленным электроном совпадают с  $l$ ,  $s$ , и  $j$  удаленного электрона. Поэтому схема рентгеновских уровней имеет тот же вид, что и схема уровней водородоподобных атомов.

Каждый из электронов атома находится в электрическом поле, которое создают ядро и электроны – «внутренние» и «внешние». Поле внешних электронов не оказывает почти никакого влияния на энергию внутренних электронов. Поэтому в первом приближении энергия рентгеновских уровней рассчитывается по формуле

$$E_n = R_1 (Z - \sigma_{nl})^2 \frac{1}{n^2}, \quad (4.1)$$

здесь  $\sigma_{nl}$  – постоянная экранирования, она учитывает экранирование поля ядра электронами, почти не зависит от  $Z$  (ведь строение внутренних оболочек у всех атомов почти одинаково).

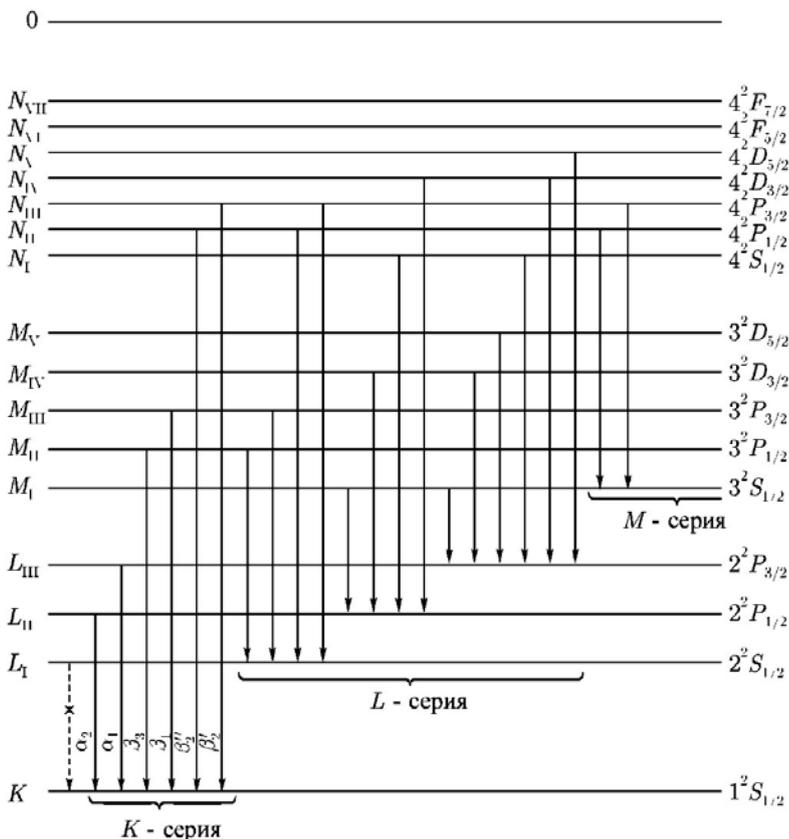


Рис. 4.2. Схема рентгеновских термов многоэлектронных атомов и переходов, при которых возникает рентгеновское характеристическое излучение. Ось энергии направлена вниз, масштаб не выдержан. Направление стрелок соответствует переходам электронов; «дырки» (вакансии в оболочках атома) передвигаются в обратном направлении, т.е. из состояний с большей энергией в состояния с меньшей энергией

Эмпирические «постоянные экранирования» можно ввести не для уровней, а для спектральных линий, тогда энергию рентгеновских квантов можно записать формулой, похожей на (2.14) для водородоподобных атомов:

$$\bar{\nu}_{\text{спектр}} [\text{см}^{-1}] = R(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4.2)$$

или

$$h\nu [\text{Дж}] = R_1(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (4.3)$$

здесь  $R_1 = me^4 / 8h^2 \epsilon_0^2$ .

## Литература

1. Гольдин Л.Л., Новикова Г.И. Введение в квантовую физику. М.: Наука, 1988.
2. Гольдин Л.Л., Новикова Г.И. Квантовая физика. Вводный курс. М.: Институт компьютерных исследований, 2002.
3. Курбатов Л.Н. Оптоэлектроника видимого и инфракрасного диапазонов спектра. М.: МФТИ, 1999.
4. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
5. Диагностика плазмы. / под ред. Р. Хаддлстоуна и С. Леонарда. М.: Мир, 1967.
6. Ельяшевич М.А. Общие вопросы спектроскопии. М.: КомКнига, 2006.
7. Ельяшевич М.А. Атомная спектроскопия. М.: КомКнига, 2006.
8. Ельяшевич М.А. Молекулярная спектроскопия. М.: КомКнига, 2006.
9. Лебедева В.В. Экспериментальная оптика. М.: Издательство Московского университета, 1994.
10. Соболева Н.А., Меламид А.Е. Фотоэлектронные приборы. М.: Высшая школа, 1974.
11. Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. Лекции по атомной физике. М.: Физматлит, 2008.
12. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007.
13. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963.
14. Чукбар К.В. Лекции по явлениям переноса в плазме. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008.
15. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. IV. Оптика. 3-е изд., стер. М.: Физматлит, 2006.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). 5-е изд., стереот. М.: Физматлит, 2002.

Учебное издание

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА ПО ЕГО ИЗЛУЧАТЕЛЬНО-  
ПОГЛОЩАТЕЛЬНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ. ОСНОВНЫЕ  
ПОЛОЖЕНИЯ

Учебно-методическое пособие

Составители: **Ткаченко** Светлана Ивановна,  
**Калинин** Юрий Григорьевич  
**Куксин** Алексей Юрьевич

Редактор *Л.В. Себова*. Корректор *О.П. Котова*

Подписано в печать 23.03.2012. Формат 60×84 1/16. Усл. печ. л. 2,75.

Уч.-изд. л. 2,7. Тираж 100 экз. Заказ № 118.

федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

«Московский физико-технический институт (государственный университет)»,  
Отдел оперативной полиграфии «Физтех-полиграф»

---

Отдел оперативной полиграфии «Физтех-полиграф»  
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9  
E-mail: rio@mail.mipt.ru