

Московский физико-технический институт
(Государственный университет)
Кафедра молекулярной физики
Физические методы исследования

Лекция 2

Техника спектроскопии. Ширина и форма спектральной линии. Электронная, колебательная, вращательная спектроскопия

г. Долгопрудный, 12 сентября 2015 г.

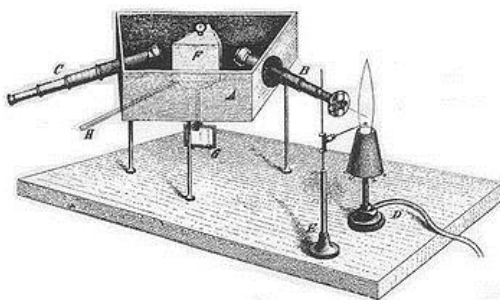
Литература

- С.И. Ткаченко, Ю.Г. Калинин, А.Ю. Куксин. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Основные положения. Учебно-методическое пособие /М.: МФТИ, 2012
- С.И. Ткаченко. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Молекулярные спектры. Учебно-методическое пособие /М.: МФТИ, 2012
- Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 4. Методы измерения температуры. Учебно-методическое пособие /М.: МФТИ, 2006
- Максимычев А.В. Физические методы исследования. Задачи (часть 1). Погрешности эксперимента, длинные линии, измерение давления, температуры, потоков излучения и частиц. М., МФТИ, 2003
- **Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: КомКнига, 2006.**
- В. Демтредер. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. М.: Наука, 1985
- Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия: Учеб. пособие для вузов. - М.: Издательство МФТИ. 1998. - 276
- **В.В. Лебедева. Экспериментальная оптика. М.: Изд-во МГУ, 1994**
- Сивухин Д.В. — Общий курс физики, т. 2, 4, 5.

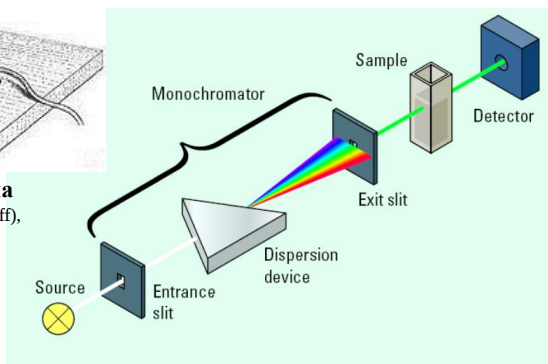
План

- Оптическая спектроскопия. Общие вопросы. Поддиапазоны спектра. Источники, селекторы, детекторы излучения. Конструкции приборов, используемых в спектроскопических исследованиях.
- Поглощение света веществом. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Ширина, форма, интенсивность спектральной линии. Вращательная спектроскопия. Электронная и колебательная спектроскопия. Спектроскопия комбинационного рассеяния.
- Лазерная спектроскопия. Техника лазеров. Компрессия импульса. Синхронизация мод. Спектроскопия, ограниченная Доплеровским уширением. Внутريدоплеровская спектроскопия.
- Высокочувствительные методы лазерной спектроскопии. Внутривибронная лазерная спектроскопия. Оптоакустическая лазерная спектроскопия.

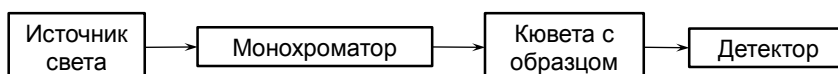
Техника спектроскопии



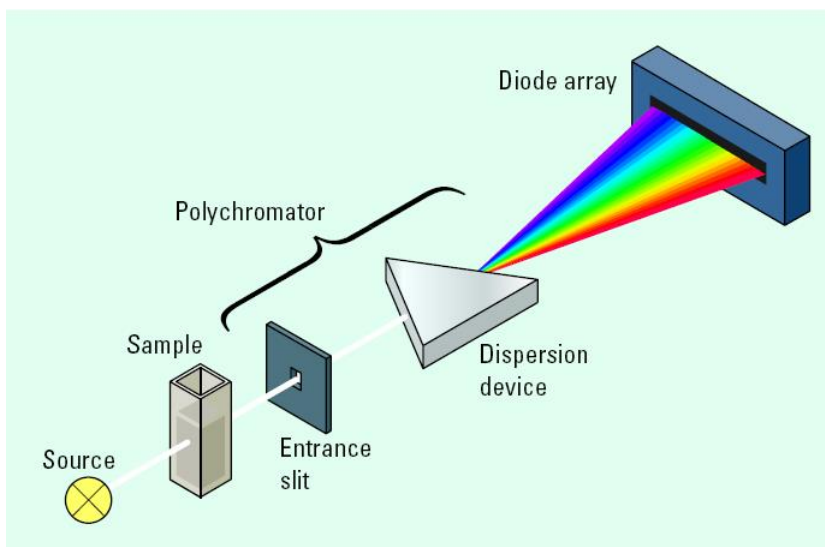
Спектроскоп Кирхгофа-Бунзена
Annalen der Physik und der Chemie (Poggendorff),
Vol. 110 (1860)



Устройство спектрофотометра в общем виде

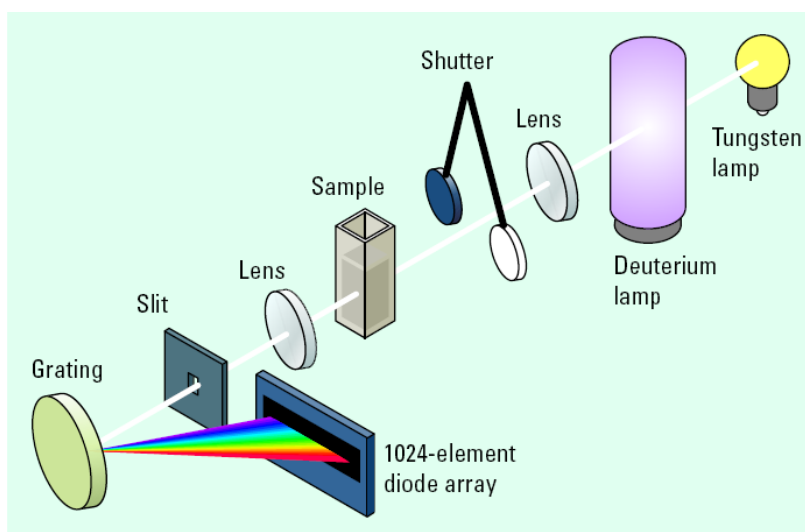


Одновременная регистрация разных длин волн



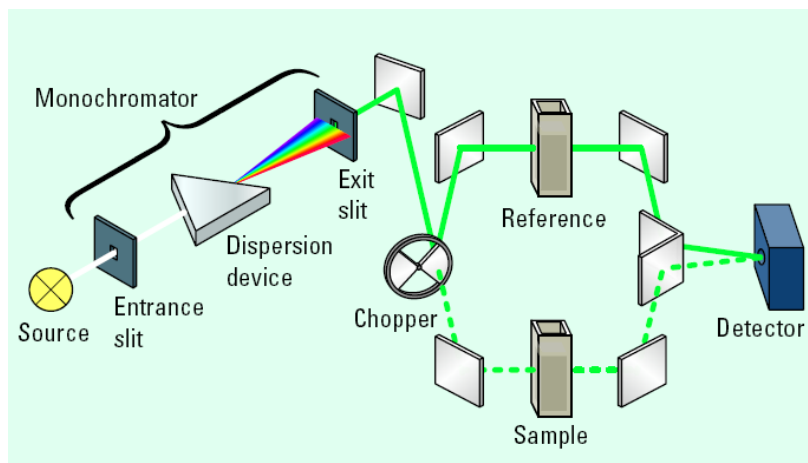
Спектрофотометр с диодной матрицей

UV + VIS

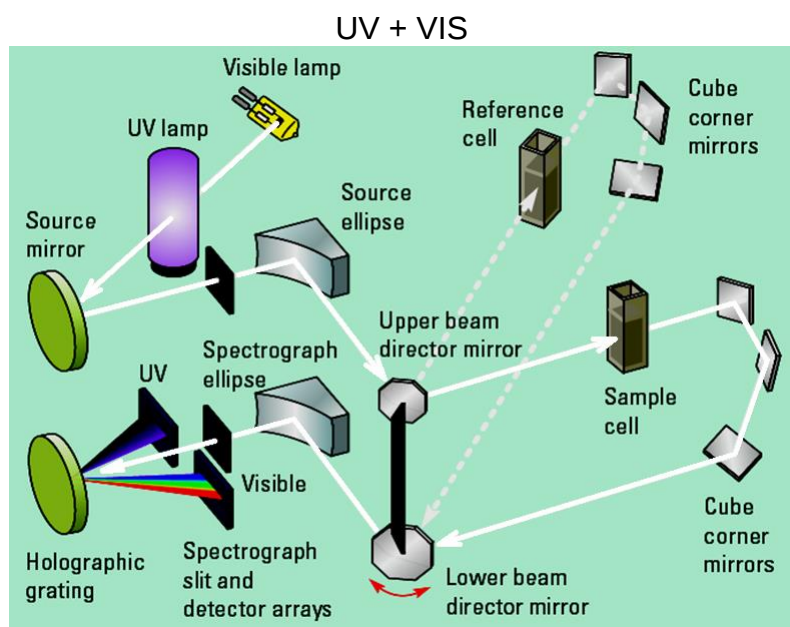


Широкодиапазонный спектрофотометр с диодной матрицей

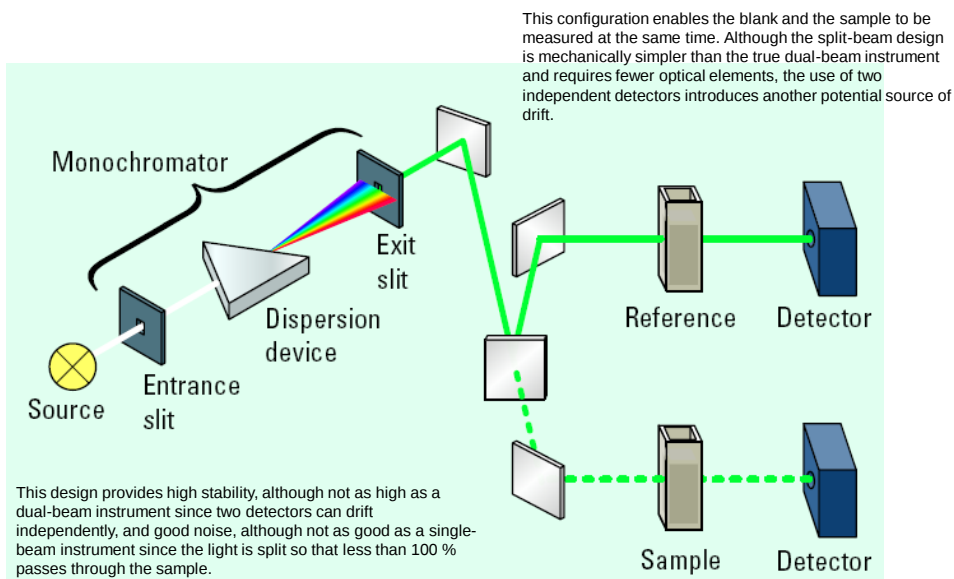
Двухлучевой спектрофотометр



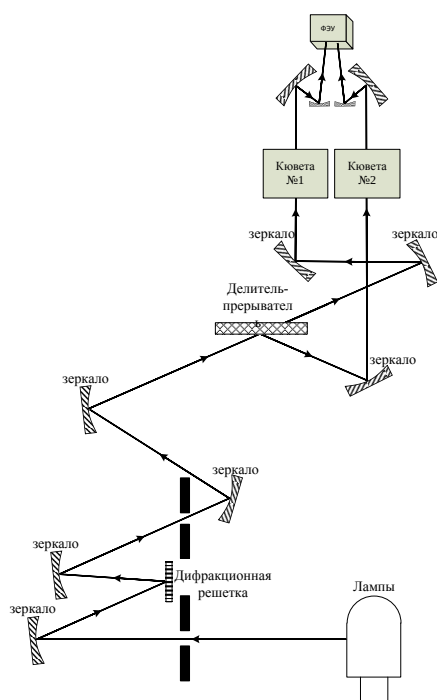
Спектроскопические исследования с кюветой сравнения



Двухлучевой широкодиапазонный спектрофотометр с диодной матрицей

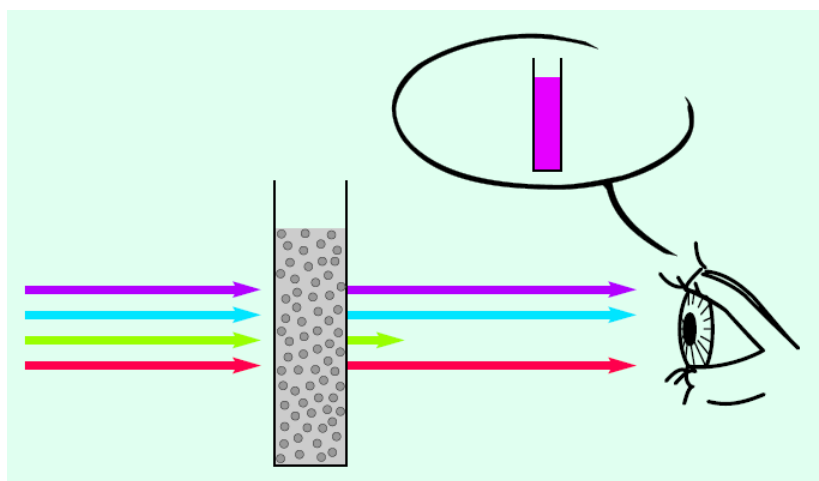


Двухлучевой спектрофотометр с двумя детекторами

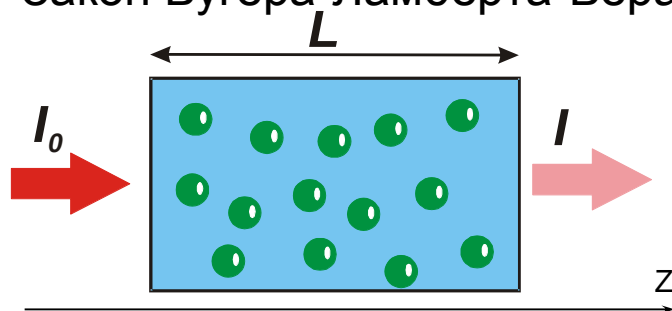


Specord M400

Поглощение света веществом



Закон Бугера-Ламберта-Бера



$$dI = -\alpha \cdot I \cdot dz$$

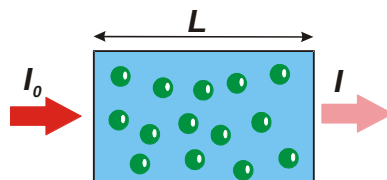
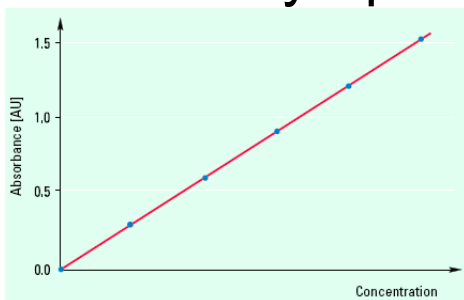
$$\frac{dI}{I} = -\alpha \cdot dz$$

$$I(z) = I_0 \exp\{-\alpha \cdot z\}$$

$$\alpha = -\frac{dI}{I dz}$$

α - Коэффициент поглощения по интенсивности

Закон Бугера-Ламберта-Бера

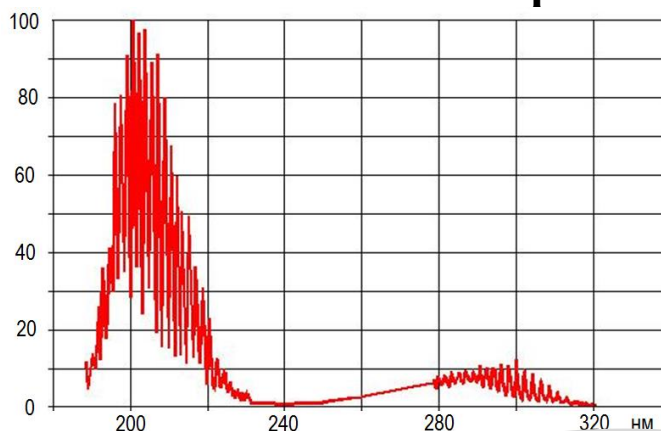


$$T = \frac{I}{I_0} = \exp \{-\alpha \cdot z\}$$

$$D = -\lg T = \varepsilon \cdot [A] \cdot L$$

Оптический спектр

$I,$
 $I/I_0,$
 $D,$
 $\varepsilon,$
 $\dots$



Шкала энергий: cm^{-1}

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$[hc] = 1; [E] = \text{cm}^{-1}$$

λ [нм], ν [Гц], w [cm^{-1}], $\dots$

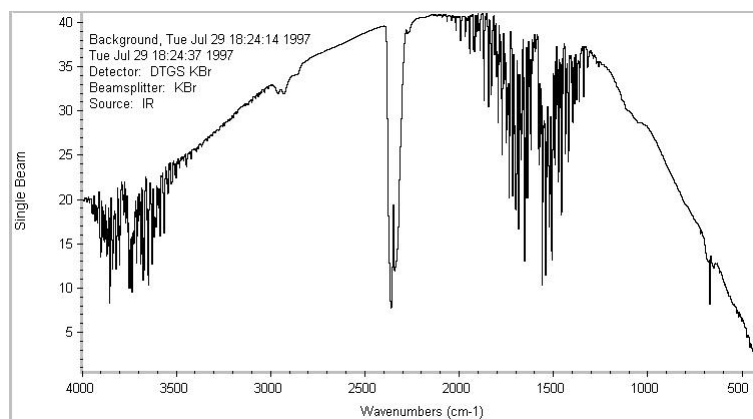
Виды спектроскопии

- Спектроскопия поглощения
- Спектроскопия испускания
- Спектроскопия рассеяния

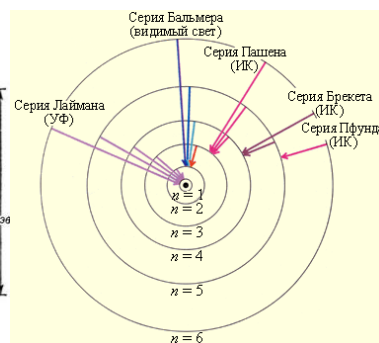
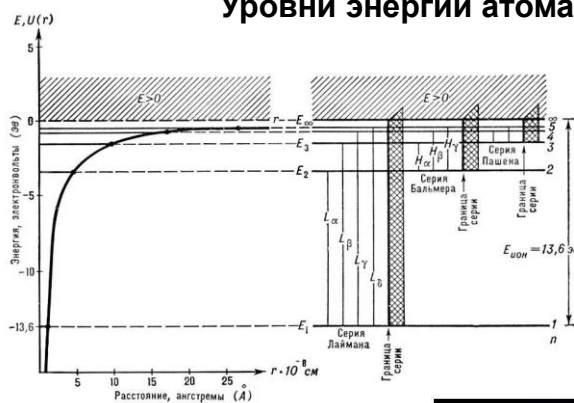
Решаемые задачи

- Определение структур
- Определение концентрации

Техника спектральных исследований



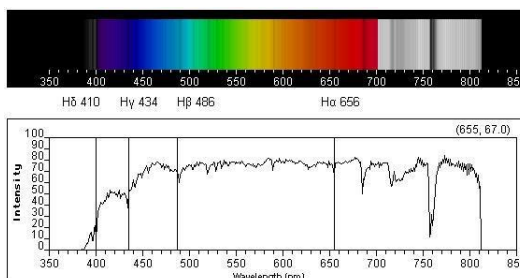
Уровни энергии атома водорода



$$E_n = -hcR \frac{1}{n^2}$$

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} = 109678 \text{ cm}^{-1}$$

Серии Лаймана, Пашена, Брэкета, Пфунда, Хемфри



Заселенность и интенсивность

Заселенности уровней и вид функции распределения зависят, прежде всего от того, находится ли вещество в состоянии термодинамического равновесия.

Для вещества, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, распределение частиц по уровням энергии можно описать распределением Максвелла-Больцмана. Для дискретных уровней энергии это будет:

$$n_j = g_j \cdot n_0 \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad n_0 = \sum_j n_j$$

$$A = \frac{1}{\sum_j g_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)} = \frac{1}{Z}$$

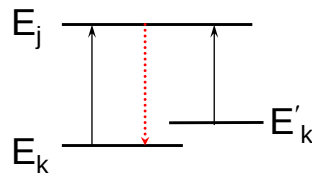
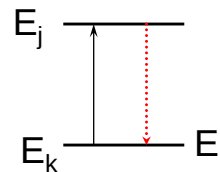
$$\begin{aligned} Z &= g_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + g_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + \dots = \\ &= g_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \sum_j \frac{g_j}{g_1} \cdot \exp\left(-\frac{E_j - E_1}{kT}\right) \end{aligned}$$

Заселенность и интенсивность, двухуровневая модель

$$\frac{n_j}{n_k} = \frac{g_j}{g_k} \cdot \exp\left(-\frac{E_j - E_k}{kT}\right)$$

$$\frac{n_j}{n_1} = \frac{g_j}{g_1} \cdot \exp\left(-\frac{E_j - E_1}{kT}\right)$$

$$\Delta E = E_j - E_k \quad ??? \quad kT$$



Ширина и форма спектральной линии

Уширение спектральной линии:

- Естественное
- Доплеровское
- Аппаратное
- Столкновительное
- Времяпролетное
- Уширение вследствие эффекта насыщения

Что такое полуширина и ширина спектральной линии?

21



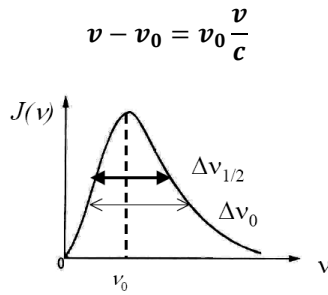
Если уровень E_k не является основным состоянием, т.е. является возбужденным состоянием с временем жизни τ_k , то вклад в ширину дают неопределенности обоих уровней:

$$\Delta E = \Delta E_i + \Delta E_k$$

$$\delta\omega = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k}$$

22

Доплеровское уширение



$$f(v)dv = \frac{1}{v_0\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{v^2}{v_0^2}\right\} dv$$

$$\frac{I(v)}{I(v_0)} = \varphi_{\text{Допл.}}(v) = \exp\{-\beta(v - v_0)^2\}$$

$$\beta = \frac{Mc^2}{2kT} \cdot \frac{1}{v_0^2}$$

$$\Delta v = ?$$

$$\exp\{-\beta(v - v_0)^2\} = \frac{1}{2}$$

$$\beta(v - v_0)^2 = \ln 2$$

$$\Delta v = 2|v - v_0| = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\beta}} = 2v_0\sqrt{\frac{2kT}{Mc^2} \ln 2}, \quad \mu = N_A \cdot M$$

$$\Delta v = \frac{2}{c} v_0 \sqrt{2kN_A \ln 2} \sqrt{\frac{T}{\mu}} = 0,71 \cdot 10^{-6} v_0 \sqrt{\frac{T}{\mu}}, \quad \text{сек}^{-1}$$

23