

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра оптоинформатики

535(07)
Ш957

А.А. Шульгинов, К.Н. Белов

**ОПТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.
ЗАДАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ БАКАЛАВРИАТА**

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2022

УДК 535.33(076.5)
Ш957

Одобрено
учебно-методической комиссией
Института естественных и точных наук

Рецензенты:
д.ф.-м.н. А.Е. Майер, к.т.н. М.Г. Иванов

Шульгинов, А.А.

Ш957 Оптические и спектральные методы исследования. Задания для студентов бакалавриата: учебное пособие / А.А. Шульгинов, К.Н. Белов. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2022. – 49 с.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся в бакалавриате, по направлению подготовки 03.03.01 – «Прикладные математика и физика». Оно содержит краткую теоретическую информацию, необходимую для решения задач, а также план практических занятий. Для каждого из них имеется список основных понятий, которые студент должен усвоить перед выполнением задания и список вопросов по данной теме, а также задачи для решения на практических занятиях и задания для самостоятельного решения.

УДК 535.33(076.5)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Общая характеристика спектроскопических методов и их классификация.....	6
ТЕМА 1. АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	9
1.1. Теория Бора и поправка Ридберга.....	10
1.2. Атомные термы	13
1.3. Спектры атомов.....	16
1.4. Уширение спектральных линий	19
<i>Задание 1. Поправка Ридберга</i>	<i>21</i>
<i>Задание 2. Атомные термы. Часть 1</i>	<i>23</i>
<i>Задание 3. Атомные термы. Часть 2</i>	<i>24</i>
<i>Задание 4. Спектры атомов.....</i>	<i>25</i>
<i>Задание 5. Уширение спектральных линий</i>	<i>27</i>
ТЕМА 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	30
2.1. Вращательный спектр.....	32
2.2. Колебательно-вращательный спектр	33
<i>Задание 6. Вращательный спектр</i>	<i>36</i>
<i>Задание 7. Вращательный комбинационный спектр.....</i>	<i>38</i>
<i>Задание 8. Колебательно-вращательный спектр. Часть 1.....</i>	<i>39</i>
<i>Задание 9. Колебательно-вращательный спектр. Часть 2.....</i>	<i>41</i>
ТЕМА 3. СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА	44
3.1. Зонная теория кристаллического твёрдого тела.....	44
3.2. Законы люминесценции	45
<i>Задание 10. Экситоны Ванье-Мотта</i>	<i>46</i>
<i>Задание 11. Люминесценция.....</i>	<i>48</i>
<i>Задание 12. Рентгеновская спектроскопия</i>	<i>48</i>
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	49

ВВЕДЕНИЕ

Оптические и спектральные методы – это одни из самых мощных инструментов исследования материи, которые нашли широкое применение в науке и технике. Современная спектроскопия зародилась в 17 веке, когда Исаак Ньютон разложил солнечный свет в спектр с помощью стеклянной призмы. Именно он ввёл понятие «спектр». Немецкий учёный Джозеф фон Фраунгофер, усовершенствовав спектральный прибор, обнаружил тёмные полосы в спектре излучения Солнца. В 1817 году он опубликовал статью в журнале «Annalen der Physik», в которой были собраны результаты наблюдений. Обнаруженные полосы в спектре Солнца были названы фраунгоферовыми линиями. Именно это наблюдение послужило базисом для последующих открытий в области атомной физики и квантовой механики.

Современные спектроскопические методы анализа основаны на способности атомов и молекул вещества испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение. Изменение интенсивности электромагнитного излучения после взаимодействия с веществом связано с качественным и количественным составом вещества, что обуславливает широкое распространение и интенсивное развитие методов спектроскопии в анализе. Физико-химические методы анализа включают методы спектроскопии, основанные на использовании излучения оптического диапазона шкалы электромагнитных волн. Их называют оптическими методами анализа.

В число оптических методов входят:

- различные виды спектроскопии (атомная, молекулярная), использующие спектры испускания или поглощения вещества;
- рефрактометрический анализ, основанный на зависимости показателя преломления света от природы и концентрации вещества;
- люминесцентный анализ, в основе которого лежит зависимость интенсивности свечения вещества при поглощении внешней энергии от его состава (флуоресценция, катодолюминесценция, хемилюминесценция);
- поляриметрический анализ основанный на измерении степени поляризации света и угла поворота плоскости поляризации света при прохождении его через оптически активные вещества.

В СССР на базе лаборатории Комиссии по спектроскопии АН СССР в 1968 году был создан академический Институт спектроскопии. Ныне он называется Институт спектроскопии РАН (ИСАН) и находится в подмосковном городе Троицке [1]. Организатором, первым директором и идеологом направлений научных исследований ИСАН стал доктор физико-математических наук, профессор Сергей Леонидович Мандельштам, впоследствии член-корреспондент АН СССР. Под его руководством были составлены таблицы спектральных линий атомов [2]. В настоящее время ИСАН является ведущим институтом среди научных учреждений, работающих в области оптики и спектроскопии.

Основные научные направления института:

- лазерная спектроскопия сверхвысокого спектрального и пространственного разрешения;
- ультрачувствительные лазерные методы детектирования следовых количеств элементов и примесей;
- селективная лазерная спектроскопия примесных конденсированных сред;
- спектроскопия и оптическая диагностика ультратонких пленок;
- оптико-спектральное и спектрально-аналитическое приборостроение для решения задач материаловедения, металлургии, геологии, экологии, медицины, пищевой промышленности и научных исследований.

Начиная с 2008 г., при институте работает Научно-образовательный центр «Широкодиапазонная спектроскопия перспективных материалов», который координирует образовательную деятельность в сфере подготовки научных кадров высшей квалификации. Кроме того, в ИСАНе есть Центр коллективного пользования «Оптико-спектральные исследования», основной целью которого является предоставление научным коллективам возможностей проведения широких оптико-спектральных исследований на высоком научном уровне и на современном оборудовании.

Один из методов изучения свойств вещества – рентгеновская спектроскопия. В Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН [3] ведутся работы по созданию сверхмощного источника рентгеновского излучения для целей спектроскопии – проект «СКИФ» (Сибирский кольцевой источник фотонов), на базе которого создаётся Центр коллективного пользования (ЦКП «СКИФ»). Это источник синхротронного излучения поколения 4+. Установка сооружается в Новосибирской области в рамках национального проекта «Наука и университеты» и во исполнение Указа президента России от 25 июля 2019 года. Сейчас собрана инжекционная часть линейного ускорителя. Полностью он выйдет на проектные параметры в составе всего комплекса в 2024 году.

Данное пособие предназначено для студентов 3-го курса бакалавриата, обучающихся по направлению подготовки 03.03.01 – «Прикладные математика и физика», с целью освоить основные понятия спектральных и оптических методов исследования, получить углублённое знание теоретических основ этих методов и помочь определиться с направлением дальнейшей деятельности. Хотя имеются фундаментальные учебники по спектроскопии [4–13], возникла необходимость в написании учебного пособия по решению задач. Для успешного освоения курса «Оптические и спектральные методы исследования» студенты должны предварительно изучить разделы общей физики – оптику, атомную физику [14, 15], а также химию.

Общая характеристика спектроскопических методов и их классификация

В основе спектроскопических методов анализа или *спектрального анализа* лежат следующие основные процессы:

1. Взаимодействие исследуемого вещества с внешним (диагностирующим) электромагнитным излучением, приводящее к его частичному поглощению – **абсорбция**.

2. Возбуждение частиц исследуемого вещества внешним излучением и последующее испускание квантов излучения с *другой длиной волны* – **люминесценция**.

3. Самопроизвольная **эмиссия** (испускание) излучения анализируемым веществом, находящимся в состоянии плазмы: в пламени горелки, в электрическом разряде - дуговом, искровом или высокочастотном.

4. **Рассеяние** падающего на образец электромагнитного излучения анализируемым веществом.

Методы анализа, основанные на явлении излучения электромагнитных волн предварительно возбужденными атомами, ионами или молекулами называют **эмиссионными методами**.

Люминесцентные (флуоресцентные) методы или *спектроскопия люминесценции* также основаны на анализе излучения анализируемого вещества, которое (в отличие от эмиссионных методов), предварительно возбуждают излучением мощных ламп, лазера или в результате химической реакции (хемилюминесценция). С целью качественного и количественного определения состава вещества исследуют спектры поглощения, испускания, люминесценции, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом может быть *упругим* или *неупругим*. При упругом взаимодействии электромагнитной волны с частицей исследуемого вещества энергия электромагнитной волны остается неизменной (изменяется только направление распространения волны). К числу спектроскопических методов, основанных на упругом взаимодействии, относятся *рефрактометрические и поляризметрические методы анализа*.

При неупругом взаимодействии происходит обмен энергией между излучающими частицами вещества и внешним (диагностирующим) электромагнитным излучением. При этом изменяются как внутреннее состояние анализируемых частиц, так и энергия (длина волны) излучения. Такой тип взаимодействия лежит в основе, например, *люминесцентного анализа*.

В процессе спектрального анализа получают аналитический сигнал, положение которого в регистрируемом *спектре* зависит от его *энергии, частоты, длины волны* или *волнового числа*. В физической оптике волновым числом или пространственной частотой называется величина равная $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, где λ – длина

волны в среде. Однако, в спектроскопии принято другое определение волнового числа:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \text{ см}^{-1}. \quad (\text{В.1})$$

Здесь, λ – длина волны *в вакууме*. Основной единицей измерения волнового числа является обратный сантиметр. Физический смысл этой величины такой – это число длин волн излучения, которое умещается на 1 см длины луча. Эта величина пропорциональна частоте волны:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu, \text{ Гц}}{c, \text{ см/с}} = \frac{\nu}{3 \cdot 10^{10}}, \text{ см}^{-1} \quad (\text{В.2})$$

Различают *атомный* и *молекулярный спектральный анализ*. Задачей атомного спектрального анализа является установление элементного состава вещества. Одним из наиболее мощных методов элементного анализа является *атомно-эмиссионный* спектральный анализ: изучают спектры испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. *Молекулярный спектральный анализ* предполагает идентификацию данного вещества и/или определение его количества: концентрации, массы.

Совокупность спектральных методов качественного и количественного анализа, основанных на изучении спектров поглощения электромагнитного излучения исследуемым веществом, называется спектроскопией поглощения или *абсорбционной спектроскопией*. Абсорбционные методы (или спектроскопия поглощения) основаны на измерении интенсивности поглощения излучения анализируемым веществом из-за *неупругого* взаимодействия.

Спектроскопические методы можно классифицировать в соответствии с областью электромагнитного излучения, используемого при анализе (табл. В.1). Ранние спектроскопические методы, начиная от первых исследований Р.В. Бунзена (1811 – 1899) и Г.Р. Кирхгофа (1824 – 1887), выполненные в 60-х годах XIX века, использовали только излучение в видимой области и поэтому назывались *оптическими методами*.

Спектральные методы анализа в сочетании с методами разделения и концентрирования изучаемого вещества интенсивно развивающаяся область инструментальных методов анализа аналитической химии. Они позволяют проводить экспрессное детектирование микроколичества вещества (вплоть до одиночных атомов и молекул).

Таблица В.1

Спектральные методы	Область электромагнитного спектра, λ	Волновое число $\bar{\nu}$, см^{-1}	Свою энергию изменяют
Ядерно-физические	0,005 – 0,1 Å	$10^9 - 10^{10}$	Ядра
Рентгеновские	0,1 – 100 Å	$10^6 - 10^9$	Внутренние электроны
Вакуумная УФ-спектроскопия	10 – 180 нм	$5,6 \cdot 10^4 - 10^6$	Валентные электроны
УФ-спектроскопия	180 – 400 нм	$(2,5 - 5,6) \cdot 10^4$	
Спектроскопия видимой области	400 – 780 нм	$(1,3 - 2,5) \cdot 10^4$	
Ближняя ИК-спектроскопия	780 – 2500 нм	$(0,4 - 1,3) \cdot 10^4$	Молекулы (энергия колебаний)
ИК-спектроскопия	2,5 – 750 мкм	13 – 4000	Молекулы (энергия колебаний и вращения)
Микроволновая спектроскопия	0,75 – 10 мм	1 – 13	Молекулы (энергия вращения)
ЭПР-спектроскопия	1 – 5 см	0,2 – 1	Неспаренные электроны в магнитном поле
ЯМР-спектроскопия	0,05 – 10 м	0,001 – 0,2	Ядерные спины в магнитном поле

ТЕМА 1. АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Рассмотрим подробнее, какую информацию о свойствах анализируемого вещества можно получить, исследуя электромагнитное излучение и обратный излучению процесс поглощения электромагнитного излучения веществом. Количественными характеристиками этих процессов являются *спектры испускания* и *спектры поглощения* исследуемых веществ.

Спектром испускания тела называется распределение интенсивности излучения тела по частотам этого излучения. *Спектром поглощения* является распределение по частотам интенсивности поглощаемого излучения. Вид спектров испускания и поглощения тел зависит от многих факторов. Так, спектр испускания определяется составом излучающего вещества, его агрегатным состоянием, температурой, концентрацией вещества. Спектр поглощения зависит от состава и концентрации исследуемого вещества, его агрегатного состояния и температуры, толщины поглощающего слоя, *от спектрального состава падающего на образец излучения*.

При изучении спектров испускания и поглощения была обнаружена яркая и неожиданная закономерность. Оказалось, что атомные спектры *линейчатые* или *дискретные*: распределение интенсивности по частоте, $I(\nu)$ как испускаемого, так и поглощаемого излучения представляет собой набор острых пиков интенсивности, между которыми интенсивность очень мала. Пики интенсивности называют *спектральными линиями*. Часто используют термин «расположение спектральных линий в спектре». Расположение линий определяется частотой, которой соответствует данный пик в спектре.

Линейчатые спектры имеют следующие свойства:

1. Для одного и того же химического элемента расположение спектральных линий одинаково для спектров испускания и поглощения и не зависит от температуры.
2. Относительная интенсивность различных линий зависит от температуры, а для спектров поглощения зависит также от спектрального состава поглощаемого излучения.
3. Расположение спектральных линий спектров различных элементов различно.
4. Положение спектральных линий изменяется при соединении атомов в молекулы.
5. Переход вещества в конденсированное состояние сопровождается превращением линейчатых спектров в непрерывные спектры.

Спектральная линия характеризуется: 1) положением, 2) интенсивностью, 3) шириной (формой).

1.1. Теория Бора и поправка Ридберга

В 1814 году немецкий физик Йозеф Фраунгофер, исследуя спектр солнечного излучения, на фоне непрерывного спектра выделил и обозначил 574 тёмные линии, связанные с поглощением отдельных узких полос спектра частицами вещества, находящимися в фотосфере Солнца. Как выяснилось позже, между некоторыми линиями имеется простая закономерность. Первым эту закономерность доказал швейцарский математик и физик Иоганн Бальмер. В 1885 году он вывел формулу для четырёх линий, лежащих в видимом спектре, которые принадлежали атомам водорода (табл. 1.1), тем самым И. Бальмер подтвердил один из постулатов Учения Великого Пифагора о том, что «тайну единства всех явлений следует искать в различных комбинациях целых чисел». Эти линии получили обозначение – H_α , H_β , H_γ , H_δ . В дальнейшем были открыты и другие линии этой серии (серии Бальмера), которые лежат в ультрафиолетовой области (H_ϵ , H_ζ , H_η). Они также подчиняются, открытой Бальмером, закономерности:

$$\bar{\nu}_m = \frac{1}{\lambda_m} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 3, 4, 5, \dots \quad (1.1)$$

R – постоянная Ридберга, названная в честь шведского физика Иоганна Ридберга; $R = 109678,76 \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1.1

Обозначение	H_α	H_β	H_γ	H_δ	H_ϵ	H_ζ	H_η	Граница серии
m	3	4	5	6	7	8	9	∞
λ , нм	656,3	486,1	434,1	410,2	397,0	388,9	383,5	364,6
$\bar{\nu}_n$, см^{-1}	15234	20572	23036	24378	25189	25714	26076	27413

Позже были обнаружены другие серии линий атома водорода, расположенные в ультрафиолетовой – серия Лаймана (1906 г.) и в инфракрасной области спектра – серия Пашена (1908 г.), серия Брэкетта (1922 г.), серия Пфунда (1924 г.) и другие. Все эти серии линии подчиняются единой спектральной закономерности, открытой швейцарским учёным Вальтером Рицем в 1908 году:

$$\bar{\nu}_{nm} = \frac{1}{\lambda_{nm}} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad n, m \in N, \quad (1.2)$$

Для серии Лаймана $n = 1$, для серии Бальмера $n = 2$, для серии Пашена $n = 3$ и т.д. Эта формула отражает комбинационный принцип Рица.

Современная спектроскопия основана на квантовой теории. Одним из основателей её был датский физик Нильс Бор. В 1913 году он ввёл допущение, суть которого заключается в том, что электроны в атоме могут двигаться только по

определённым (стационарным) орбитам, находясь на которых они не излучают энергию, а излучение или поглощение происходит только в момент перехода с одной орбиты на другую. Стационарными являются лишь те орбиты, при движении по которым момент количества движения электрона равен целому числу постоянных Планка $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с :

$$L = m_e V_n r_n = \hbar n, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.3)$$

m_e – масса электрона; V_n, r_n – скорость движения и радиус орбиты электрона, находящегося на n -ой орбите.

Исходя из этого предположения, было получено выражение для энергии электрона, находящегося на n -ой стационарной орбите:

$$E_n = Z^2 \frac{E_1}{n^2}, \quad (1.4)$$

Z – зарядовое число ядра атома; E_1 – энергия электрона на первом энергетическом уровне, $E_1 = -13,595$ эВ.

Согласно теории Бора, энергия квантов излучения или поглощения при взаимодействии с веществом равна разности энергий стационарных состояний (рис. 1.1):

$$h\nu_{nm} = \frac{hc}{\lambda_{nm}} = hc \cdot \bar{\nu}_{nm} = E_m - E_n = Z^2 E_1 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.5)$$

Отсюда получается формула (1.2). Таким образом, теория Бора объяснила спектральные закономерности атома водорода. Возникло понятие – «терм». Под этим термином подразумевают либо энергию атомного уровня, либо конфигурацию электронной подсистемы, определяющей энергетический уровень. Так для атома водорода и ионов, имеющих один электрон, терм определяется по формуле:

$$T_n = \frac{R}{n^2}, \quad (1.6)$$

R – постоянная Ридберга, выраженная в электронвольтах. $R = 13,595 \cdot Z^2$, эВ. Энергия поглощённого или излучённого кванта равна разности термов:

$$h\nu_{nm} = T_n - T_m. \quad (1.7)$$

В спектроскопии принято обозначать нейтральные атомы римской цифрой «I», например, H I, He I, Li I. Соответствующие ионы с единичным зарядом – цифрой «II», например, He⁺ – He II, Li⁺ – Li II. Если заряд иона равен двум, то – цифрой «III» и т.д., например, Li²⁺ – Li III. Спектральные закономерности, следующие из формул (1.6) и (1.7) будут характерны для атома водорода, а также для ионов

He II, Li III, Be IV и других, имеющих только один электрон. Сходные спектральные закономерности присущи также всем щелочным металлам. Их называют водородоподобными элементами, поскольку литий, натрий, калий, рубидий цезий и франций, имеют один валентный электрон на внешнем энергетическом уровне. Именно переходы этого электрона дают наиболее яркие спектральные линии. Однако, термы щелочных атомов неточно определяются формулой (1.6). Ридберг ввёл поправку α_l , которая носит его имя:

$$T_n = \frac{R}{(n + \alpha_l)^2}. \quad (1.8)$$

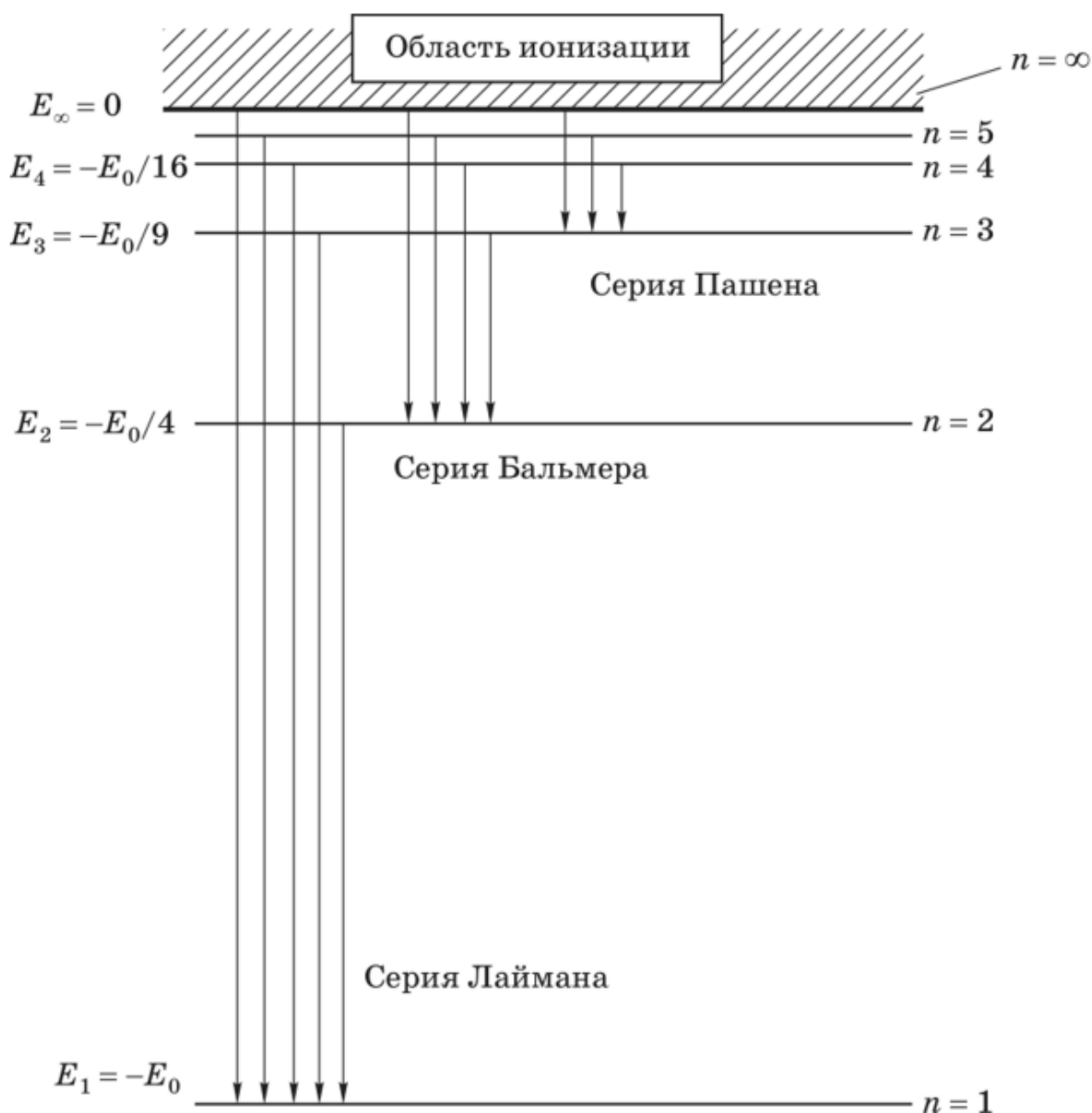


Рис. 1.1. Схема уровней атома водорода

Поправка Ридберга α_l зависит от природы атома и орбитального квантового числа l , которое принимает дискретные значения от 0 до $n-1$. Эта поправка связана с влиянием электронов внутренних энергетических оболочек. Принято считать, что поправка Ридберга не зависит от квантового числа n .

1.2. Атомные термы

Состояние каждого электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: n, l, m_l, m_s . Первое из них, n – главное квантовое число. От него зависит, в наибольшей мере, средняя энергия электрона в атоме и, у водородоподобных атомов и ионов она определяется по формуле (1.8). n принимает значения натурального ряда. Принято обозначать энергетические уровни (оболочки) латинскими буквами (табл. 1.2).

Таблица 1.2

n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение	K	L	M	N	O	P	Q

l – орбитальное квантовое число. Оно определяет средний момент импульса орбитального движения электрона:

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (1.9)$$

Орбитальное квантовое число принимает целочисленные значения от 0 до $(n-1)$. Оно также влияет на среднюю энергию электрона в атоме: чем выше l тем больше средняя энергия. Электроны, имеющие одинаковые орбитальные квантовые числа, образуют подуровни энергии, которые также обозначаются буквами латинского алфавита (табл. 1.3).

Таблица 1.3

l	0	1	2	3	4	5	6
Обозначение	s	p	d	f	g	h	i

Следующее квантовое число называется магнитным – m_l . Оно связано с проекцией момента импульса орбитального движения электрона на выбранное направление:

$$L_z = m_l \hbar. \quad (1.10)$$

Оно принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$. Количество проекций орбитального момента импульса равно $(2l + 1)$. В отсутствии магнитного поля средняя энергия электрона в атоме не зависит от m_l .

Наконец, спиновое квантовое число – m_s связано с проекцией спинового момента электрона на выбранное направление. Оно принимает значения $+1/2$ и $-1/2$.

Проекция спина электрона определяется выражением:

$$S_z = m_s \hbar \quad (1.11)$$

Учитывая, что две характеристики состояния электрона в атоме – \vec{L} и \vec{S} – являются векторными, вводятся векторные квантовые числа – \vec{l} и \vec{s} . Орбитальный и спиновый момент импульса электрона, а также соответствующие квантовые числа, складываются векторно:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}. \quad (1.12)$$

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ – полный момент импульса электрона, \vec{j} – квантовое число полного момента импульса электрона. Его проекции также принимают целочисленные значения.

Внутри многоэлектронного атома каждый электрон взаимодействует не только с ядром, но и с другими электронами посредством электрического и магнитного поля. Электрическое поле приводит к отталкиванию электронов, а магнитное взаимодействие может приводить как к притяжению, так и к отталкиванию. Это зависит от ориентации орбитальных и спиновых моментов электронов. В общем случае решить задачу атомной физики, т.е. определить состояния всех электронов и найти их средние энергии, крайне сложно. Однако можно воспользоваться приближениями, например, j - j -связи, или моделью Саундерса-Рассела, которая называется L - S -моделью. Приближение j - j -связи используется для описания состояния электронов внутренних оболочек. Согласно этой модели, взаимодействие орбитального момента со спиновым у каждого электрона гораздо сильнее, чем взаимодействие этих моментов с другими электронами. Поэтому для каждого электрона рассчитывается полный момент \vec{j}_i . Затем определяется общий момент импульса всех электронов $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$. Проекция квантового числа \vec{J} на выбранное направление принимает ряд целочисленных дискретных значений. От них зависит степень вырождения уровня и его энергия. Эта модель полезна для рентгеновской спектроскопии.

Что касается валентных электронов, которые определяют спектр излучения и поглощения атома в видимой, ИК и УФ областях спектра, то для них хорошим приближением считается модель Саундерса-Рассела. Согласно этой модели, спиновые моменты всех электронов взаимодействуют гораздо сильнее между собой, чем с орбитальными моментами. То же самое относится и к последним. Поэтому сначала надо сложить спиновые моменты электронов отдельно $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ и отдельно сложить орбитальные моменты: $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$. После этого нужно сложить эти суммарные величины по правилам векторного сложения:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (1.13)$$

Минимальное значение $J_{\min} = |L - S|$ соответствует случаю, когда векторы \vec{L} и

\vec{S} направлены в противоположные стороны, а максимальное значение $J_{\max} = L + S$, когда они сонаправлены. L может принимать только целые значения, а S может быть целым или полуцелым. Поэтому J также может принимать целые и полуцелые значения. Согласно законам квантовой механики, проекции J могут отличаться на целые числа:

$$J = J_{\min}, J_{\min} + 1, J_{\min} + 2, \dots, J_{\max} - 1, J_{\max}. \quad (1.14)$$

Энергия атома, т.е. атомный терм, зависит от J . Атомный терм имеет условное обозначение, которое в общем виде можно записать таким образом:

$${}^M X_J. \quad (1.15)$$

X – это условное обозначение суммарного орбитального момента, табл. 1.4. Начиная с буквы «F» ($L = 3$), обозначения терма идут по алфавиту, исключая букву «J».

$M = 2S + 1$ – спиновая мультиплетность терма. Она показывает степень вырождения уровня.

J – полный момент импульса электронов. Он может принимать значения от $|L - S|$ до $(L + S)$, отличающиеся на 1. При этом этот вектор имеет дискретный набор проекций на выбранное направление от $-J$ до $+J$. В отсутствии внешнего магнитного поля все эти состояния будут иметь одинаковую энергию, т.е. такое состояние с моментом J будет вырождено. Степень вырождения:

$$g_J = 2J + 1. \quad (1.16)$$

Таблица 1.4

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
X	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	P

Пример. Атом кальция имеет 20 электронов. Электронная конфигурация основного состояния записывается так: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ (табл. 1.3). Электроны K, L, M-оболочек (табл. 1.2) являются внутренними, их моменты скомпенсированы. Валентные электроны, находящиеся на N-оболочке ($n = 4$), имеют $l = 0$ (s-состояние). Значит $L = 0$. Обозначение терма – S (табл. 1.4). Если атом находится в основном состоянии, то спины электронов ориентированы в противоположные стороны. Следовательно, $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$, а спиновая мультиплетность $M = 1$. Такое состояние называется синглетным. Полный момент $J = 0$. Это единственное возможное значение J . Полное обозначение терма: 1S_0 .

Если перебросить один из валентных электронов на p-уровень, то электронная конфигурация атома кальция изменится: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 4p^1$. В этом случае $L = 1$, обозначение терма – P. Суммарный спин, либо принимает значение $S = 0$, когда спины электронов направлены противоположно, либо $S = 1$, когда они

направлены в одну сторону. В первом случае состояние синглетное ($M = 1$), во втором – триплетное ($M = 3$). Синглетное состояние единственное – 1P_1 , а триплетных состояний три – 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 . Каждая конфигурация имеет свою энергию, вследствие этого в спектре появляются дополнительные линии, различимые при хорошем разрешении спектрометра.

1.3. Спектры атомов

Квантовые радиационные переходы в атоме возможны между любыми состояниями. Однако, в спектре проявляются не все из них. Есть такие переходы между уровнями, которые называются разрешённые в электродипольном приближении или просто *разрешённые переходы*. Другие переходы, разрешённые в электроквадрупольном или магнитодипольном приближении, имеют гораздо меньшую вероятность. Поэтому их называют *запрещённые переходы*. Они чрезвычайно слабо проявляются в атомных спектрах, но, строго говоря, никаких невозможных (запрещённых) переходов не существует.

Все радиационные разрешённые переходы подчиняются правилам отбора. Они основаны на квантовой теории возмущения первого порядка. Разрешённые переходы подчиняются правилам.

Правило 1. $\Delta L = \pm 1$. Это означает, что переходы возможны только между термами, у которых сумма орбитальных моментов импульса электронов изменяется на единицу. Например, разрешены переходы $P \rightleftharpoons S$, $P \rightleftharpoons D$, $D \rightleftharpoons F$, но запрещены переходы $S \rightleftharpoons S$, $S \rightleftharpoons D$, $P \rightleftharpoons F$. Волновая функция электронов в атоме может быть чётной (S, D-состояния) или нечётной (P, F-состояния). Разрешённые переходы с излучением или поглощением кванта электромагнитного поля возможны при изменении чётности волновой функции, но приращение L возможно не более чем на единицу.

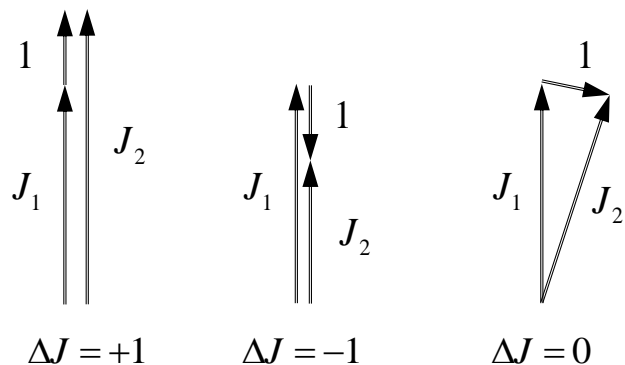


Рис. 1.2. Правило отбора по J

Правило 2. $\Delta J = \pm 1$ или $\Delta J = 0$, исключая случай $J_1 = 0$ и $J_2 = 0$ (рис. 1.2).

Правило 3. $\Delta S = 0$. Мультиплетность терма не должна изменяться. Это правило исключает, например, синглет-триплетные переходы ($S = 0 \rightarrow S = 1$), при которых происходит переворот спина одного из электронов. Тем не менее, такой переход возможен с очень малой вероятностью и называется интеркомбинационная конверсия.

Правило 4. $\Delta m_j = 0, \pm 1$. Магнитное квантовое число может изменяться не более чем на единицу.

Рассмотрим действие правил отбора на примере атома водорода Н или иона He^+ (рис. 1.3). Разрешёнными будут переходы, например, ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$, а запрещённым – ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$. Это нарушает 1-ое правило – запрет по чётности. Переходы $P \rightarrow S$ образуют *главную* серию (P – principle) спектральных линий (рис. 1.4). Если квантовое число конечного состояния $n = 1$, то образуется главная серия Лаймана, если $n = 2$ – главная серия Бальмера и т.д. (1.5). Правила отбора также допускают переходы $S \rightarrow P$. Эта серия линий называется *резкой* (S – sharp). Кроме того, в тонкой структуре спектральных линий выделяют также *диффузную* серию (D – diffuse), соответствующую переходам $D \rightarrow P$ и *основную* серию (F – fundamental), соответствующую переходам $F \rightarrow D$.

n	L	J	Терм	Н	He^+	
4	3	7/2	${}^2F_{7/2}$	}	0,0075 см ⁻¹	0,12 см ⁻¹
		5/2	${}^2F_{5/2}$			
	2	5/2	${}^2D_{5/2}$	}	0,015 см ⁻¹	0,24 см ⁻¹
		3/2	${}^2D_{3/2}$			
	1	3/2	${}^2P_{3/2}$	}	0,046 см ⁻¹	0,73 см ⁻¹
		1/2	${}^2P_{1/2}$			
0	1/2	${}^2S_{1/2}$				
3	2	5/2	${}^2D_{5/2}$	}	0,036 см ⁻¹	0,57 см ⁻¹
		3/2	${}^2D_{3/2}$			
	1	3/2	${}^2P_{3/2}$	}	0,108 см ⁻¹	1,72 см ⁻¹
		1/2	${}^2P_{1/2}$			
	0	1/2	${}^2S_{1/2}$			
2	1	3/2	${}^2P_{3/2}$	}	0,366 см ⁻¹	5,86 см ⁻¹
		1/2	${}^2P_{1/2}$			
	0	1/2	${}^2S_{1/2}$			
1	0	1/2	${}^2S_{1/2}$			

Рис. 1.3. Термы атома водорода и иона гелия

Таким образом, каждая спектральная линия имеет тонкую структуру, которая несёт информацию о квантовых состояниях атома, поэтому представляет интерес для спектроскопии. Рассмотрим пример образования тонкой структуры линий серии Лаймана водородоподобных атомов. Эта серия линий обусловлена переходами единственного валентного электрона с верхних уровней ($n_2 = 2, 3, 4, \dots$) на самый низкий уровень энергии с $n_1 = 1$ (см. рис. 1.1). На этом уровне возможно только состояние $^2S_{1/2}$. Поэтому для серии Лаймана разрешены только переходы $P \rightarrow S$ (главная серия).

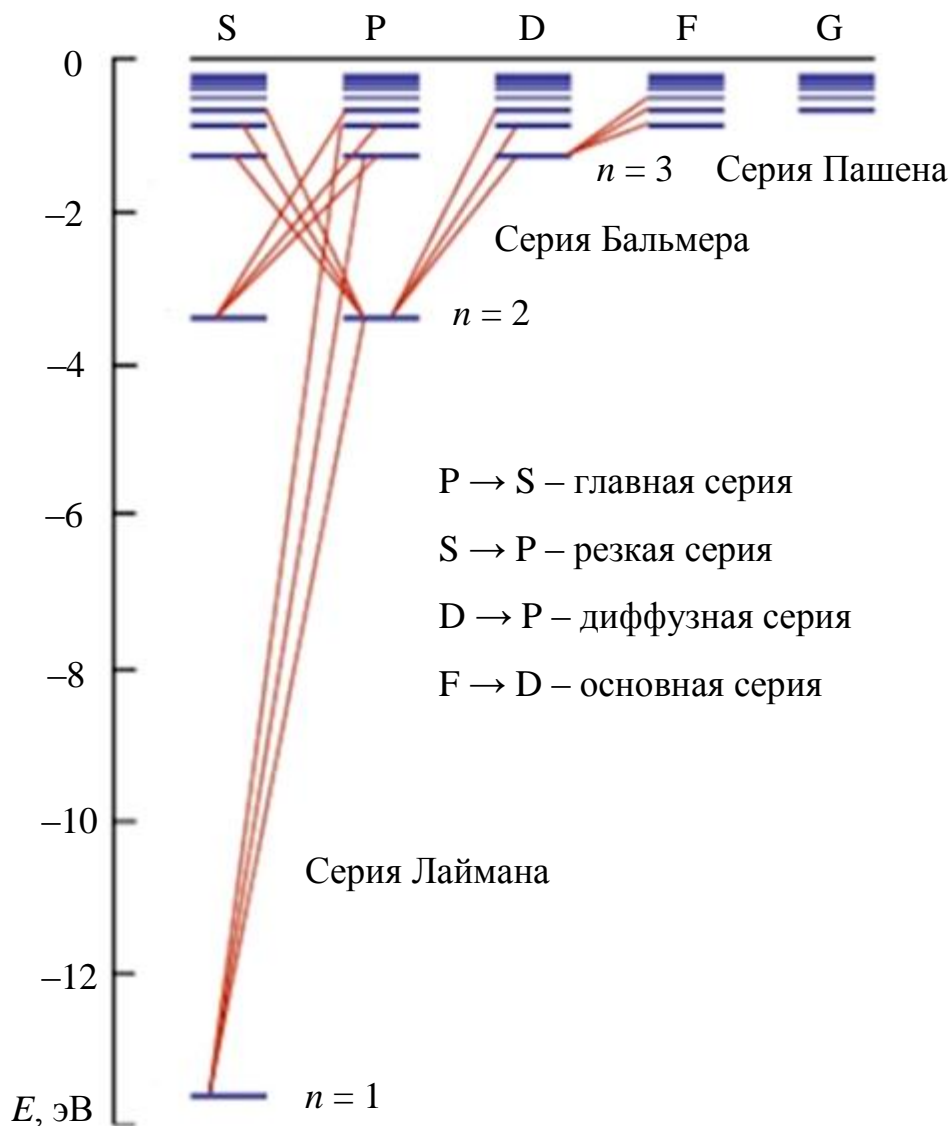


Рис. 1.4. Разрешённые переходы в атоме водорода

Головная линия серия соответствует минимальной энергии перехода. Например, головная линия серии Лаймана соответствует переходу из состояния $n_2 = 2$ в состояние с $n_1 = 1$. Рассмотрим формирование тонкой структуры спектральной линии на примере атома водорода. Этому переходу соответствует излучение с длиной волны $\lambda = 121,567 \text{ нм}$, с волновым числом $\bar{\nu} = 82259,2 \text{ см}^{-1}$. Как было

показано выше, тонкую структуру этой линии формируют 2 перехода: ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$. Из диаграммы на рис. 1.3 следует, что эти два перехода будут давать в спектре водорода два близких пика, отстоящих в спектре на $\Delta\bar{\nu} = 0,366 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1.5).

Состояния атома являются вырожденными, степень вырождения g называют также статистическим весом данного состояния. От него зависит населённость уровня N при температуре T , а значит интенсивность спектральной линии I .

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right). \quad (1.17)$$

Чем выше статистический вес уровня с энергией E , тем выше вероятность перехода, а значит выше интенсивность спектральной линии. Отсюда возникает правило сумм интенсивностей: *сумма интенсивностей линий, возникающих при переходах с одного уровня на другой, пропорциональна статистическим весам этих уровней*. В данном случае это правило может быть использовано таким образом:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{g_{3/2}}{g_{1/2}} = \frac{4}{2}, \quad I_1:I_2 = 1:2. \quad (1.18)$$

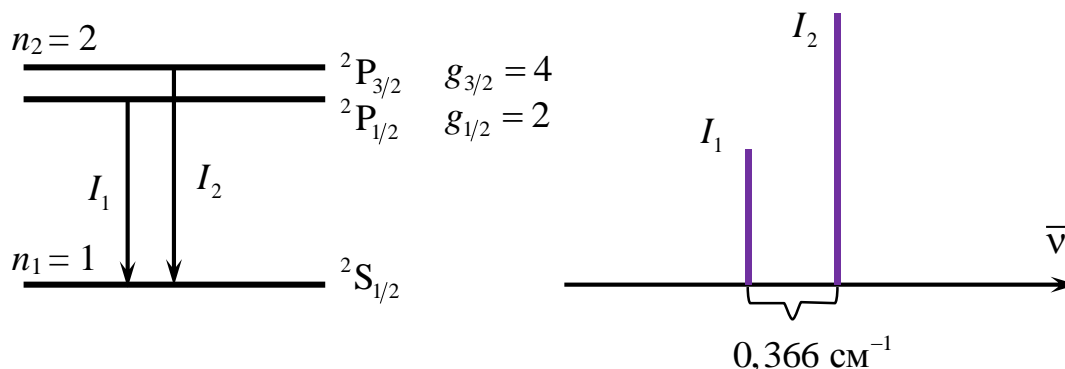


Рис. 1.5. Тонкая структура спектральной линии

1.4. Уширение спектральных линий

Чтобы получить спектр излучения используют различные приборы – спектроскопы, спектрометры, спектрографы, спектрофотометры. Принцип действия спектрального оборудования един. Исследуемое излучение проходит через щель конечной ширины, затем попадает на преломляющую призму или дифракционную решётку, которая пространственно разделяет излучение на спектральные составляющие. Даже монохроматическое излучение ни одним устройством невозможно преобразовать в бесконечно тонкую линию. Во-первых, потому, что излучение – это волна, а значит его невозможно сжать в линию шириной менее длины волны из-за дифракционных явлений. Во-вторых, ширина входной щели

всегда конечна. Чем шире щель, тем больше поток излучения проходит в спектральный прибор, что увеличивает его чувствительность, но при этом ухудшается сходимость лучей. Это приводит к уширению спектральных линий, которое называется *инструментальным*. Кроме того, на инструментальное уширение влияет разрешающая способность регистратора спектра, которым может быть фотопластинка или ПЗС-матрица. Таким образом, одной из основных характеристик любого спектрального прибора является разрешающая способность:

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\bar{\nu}}{\delta\bar{\nu}_{\text{инст}}}. \quad (1.19)$$

Эта величина позволяет определить какую минимальную разность длин волн $\delta\lambda$ спектральный прибор позволяет разрешить вблизи длины волны λ . Однако, инструментальное уширение является не единственным явлением, которое размывает спектральные полосы. На вид спектральных линий, в основном, влияют три явления: радиационное, доплеровское и столкновительное уширение.

Радиационное (естественное) уширение. Согласно законам квантовой механики, невозможно точно измерить энергию состояния и время его жизни. Например, среднее время жизни τ электрона, находящегося в $2p$ -состоянии атома водорода составляет 1,6 нс [16]. Электрон через некоторый промежуток времени переходит в $1s$ -состояние с излучением кванта энергией $E = h\nu$. Следовательно, согласно соотношению неопределённостей для времени и энергии $\tau \cdot \Delta E \geq \hbar$, возникает неопределённость энергии атомного уровня, а значит и частоты излучения или волнового числа:

$$\Delta\nu_{\text{рад}} = \frac{1}{2\pi\tau}, \quad \Delta\bar{\nu}_{\text{рад}} = \frac{1}{2\pi\tau c}, \text{ см}^{-1}, \quad (1.20)$$

$c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с. Следовательно, в приведённом примере радиационное уширение $\Delta\bar{\nu}_{\text{рад}} = 3,3 \cdot 10^{-3}$ см $^{-1}$.

Доплеровское уширение. Излучающие атомы находятся в непрерывном хаотическом движении. Средняя скорость хаотического движения гораздо меньше скорости света и зависит от температуры T , а также от массы атомов $m = A_r \cdot m_{\text{ед}}$.

A_r – атомный вес; $m_{\text{ед}} = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. Если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то распределение атомов по проекциям скоростей определяется выражением:

$$f(V_z) = A \cdot \exp\left(-\frac{mV_z^2}{2kT}\right). \quad (1.21)$$

Допустим, что неподвижный атом излучает на частоте ν_0 . Тогда атом, удаляющийся от наблюдателя со скоростью V_z , излучает на меньшей частоте (красное смещение), определяемое по формуле:

$$v = \frac{v_0}{1 + \frac{V_z}{c}} \approx v_0 \left(1 - \frac{V_z}{c} \right). \quad (1.22)$$

Значит, смещение частоты составляет:

$$\Delta v_{\text{доп}} \approx -v_0 \frac{V_z}{c}, \quad (1.23)$$

Выражая из (1.23) V_z , и подставляя в (1.21), получаем:

$$f(V_z) = A \cdot \exp\left(\frac{mc^2}{2kTv_0^2} \Delta v_{\text{доп}} \right). \quad (1.24)$$

Поскольку интенсивность излучения пропорциональна количеству излучающих атомов, то форма спектральной линии будет повторять гауссову кривую (1.24). Ширина спектральной линии из-за эффекта Доплера по половине максимума интенсивности определяется выражением:

$$\Delta v_{\text{доп}} = 2v_0 \sqrt{\frac{2kT}{mc^2} \ln 2}. \quad (1.25)$$

Через волновые числа получится выражение:

$$\Delta \bar{\nu}_{\text{доп}} = \frac{\Delta v_{\text{доп}}}{c} = 2\bar{\nu}_0 \sqrt{\frac{2kT}{A_r m_{\text{ед}} c^2} \ln 2} = 7,2 \cdot 10^{-7} \cdot \bar{\nu}_0 \sqrt{\frac{T}{A_r}}, \text{ см}^{-1}. \quad (1.26)$$

Так, для головной линии Лаймана водорода ($\lambda = 121,6 \text{ нм}$), находящегося при температуре 1000 К, доплеровское уширение $\Delta \bar{\nu}_{\text{доп}} = 1,8 \text{ см}^{-1}$.

Столкновительное (лоренцовское) уширение. При столкновении возбуждённого атома с другим атомом время жизни возбуждённого состояния уменьшается. Допустим, что $\tau_{\text{ст}}$ – среднее время между столкновениями. Примерно можно считать это временем жизни атома в возбуждённом состоянии. Снова используя соотношение неопределённостей, получим выражение аналогичное (1.20):

$$\Delta \bar{\nu}_{\text{ст}} = \frac{1}{2\pi\tau_{\text{ст}}c}, \text{ см}^{-1}. \quad (1.27)$$

Полное уширение спектральной линии равно сумме всех видов уширения.

Задание 1. Поправка Ридберга

Основные понятия: модель атома Бора, правила квантования орбит, комбинационный принцип Ридберга, спектральные закономерности водородоподобных атомов.

Контрольные вопросы

1. Сформулировать постулаты теории Бора.
2. Каковы недостатки теории Бора?
3. Для каких атомов теория Бора даёт наиболее точное значение спектральных линий?
4. Что учитывает поправка Ридберга?
5. Для каких атомов и ионов поправки Ридберга равна нулю?

Задача

Головная линия резкой серии атомарного цезия представляет собой дублет с длинами волн 1358,8 и 1469,5 нм. Найти интервалы в частотах (ω , с^{-1}) между компонентами следующих линий этой серии.

Решение. Цезий – щелочной элемент 6-го периода. Его зарядовое число – 55, электронная конфигурация – $[\text{Xe}]6s^1$. Поскольку у него на внешнем энергетическом уровне 1 валентный электрон, он относится к классу водородоподобных атомов. Резкая серия в водородоподобных атомах представляет переходы с нерасщеплённых S уровней при $n = 3$ и выше на расщеплённый 2P уровень: $2P_{1/2}$ и $2P_{3/2}$. Поэтому, все последующие за головной линией резкой серии линии будут являться дублетами с одинаковым частотным интервалом $\Delta\omega$.

$$\Delta\omega = \frac{2\pi c}{\lambda^2} \Delta\lambda = \frac{2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{м}}{\text{с}}}{\left(\frac{(1358,8 + 1469,5) \cdot 10^{-9} \text{ м}}{2} \right)^2} \cdot (1469,5 - 1358,8) \cdot 10^{-9} =$$
$$= 1,043 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}.$$

Ответ: $\Delta\omega = 1,043 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Энергия связи валентного электрона атома лития в состояниях 2S и 2P равна соответственно 5,39 и 3,54 эВ. Вычислить ридберговские поправки для S- и P-термов этого атома.
2. Найти ридберговскую поправку для 3P-терма атома натрия, первый потенциал возбуждения которого 2,10 В, а энергия связи валентного электрона в основном 3S-состоянии 5,14 эВ.
3. Найти энергия связи валентного электрона в основном состоянии атома лития, если известно, что длина волны головной линии резкой серии $\lambda_1 = 813 \text{ нм}$ и длина волны коротковолновой границы этой серии $\lambda_2 = 350 \text{ нм}$.

4. Определить длины волн спектральных линий, возникающих при переходе возбуждённых атомов лития из состояния $3S$ в основное состояние $2S$. Ридберговские поправки для S - и P -термов равны $-0,41$ и $-0,04$.

5. Длины волн компонент желтого дублета резонансной линии натрия, обусловленной переходом $3P \rightarrow 3S$, равны $589,00$ и $589,56$ нм. Найти величину расщепления $3P$ -терма в эВ.

Задание 2. Атомные термы. Часть 1

Основные понятия: энергетические уровни атома, квантовые числа состояния атома, суммарный орбитальный момент, суммарный спиновый момент, LS -связь, jj -связь, модель Рассела-Саундерса, спектральное обозначение терма.

Контрольные вопросы

1. Перечислить квантовые числа, характеризующие состояния электрона в атоме.
2. В чём состоит приближение Рассела-Саундерса?
3. Что такое атомный терм?
4. Каковы правила квантования для квантовых чисел?

Задача

Найти максимально возможный полный механический момент и соответствующее спектральное обозначение терма атома:

- а) цезия, валентный электрон которого имеет главное квантовое число $n = 6$;
- б) с электронной конфигурацией $[\text{Xe}]6f$.

Решение. а) На внешнем энергетическом уровне ($n = 6$) находится единственный валентный электрон, полный механический момент которого определяет полный механический момент атома цезия. Максимально возможный полный механический момент достигается при орбитальном квантовом числе $l_{\max} = 5$. Получаем $j_{\max} = 5 + 1/2 = 11/2$. Соответствующее состояние обозначается ${}^2\text{H}_{11/2}$. Полный механический момент атома определяется выражением:

$$M_{\max} = \hbar \sqrt{j(j+1)} = \hbar \sqrt{\frac{11}{2} \left(\frac{11}{2} + 1 \right)} = \hbar \frac{\sqrt{143}}{2}.$$

б) При электронной конфигурации атома цезия $[\text{Xe}]6f$, валентный электрон обладает орбитальным квантовым числом $l = 3$. Максимальное значение j_{\max} будет равно $7/2$. Следовательно, это состояние ${}^2\text{F}_{7/2}$ и $M_{\max} = \hbar \sqrt{\frac{7}{2} \left(\frac{7}{2} + 1 \right)} = \hbar \frac{\sqrt{63}}{2}$.

Ответ: а) $M_{\max} = \hbar \frac{\sqrt{143}}{2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}$; б) $M_{\max} = \hbar \frac{\sqrt{63}}{2}$, ${}^2\text{F}_{7/2}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Выписать спектральные обозначения термов атома водорода, электрон которого находится в состоянии с главным квантовым числом $n = 4$.

2. Сколько и какие значения квантового числа J может иметь атом в состоянии с квантовыми числами S и L , равными соответственно: а) 2 и 3; б) 3 и 3; в) $5/2$ и 2?

3. Найти возможные значения полных механических моментов атомов, находящихся в состояниях 4P и 5D .

4. Найти максимально возможный полный механический момент и соответствующее спектральное обозначение терма атома:

- натрия, валентный электрон которого имеет главное квантовое число $n = 5$;
- с электронной конфигурацией $1s^2 2p 3d$.

5. Известно, что в F - и D -состояниях число возможных значений квантового числа J одинаково и равно пяти. Определить спиновый механический момент в этих состояниях.

6. Атом находится в состоянии, мультиплетность которого равна трём, а полный механический момент $\hbar\sqrt{20}$. Каким может быть соответствующее квантовое число L .

Задание 3. Атомные термы. Часть 2

Основные понятия: мультиплетность терма, кратность вырождения уровня, s -, p -, d -, f -электроны, населённость уровней.

Контрольные вопросы

1. Что такое мультиплетность терма?
2. Чем определяется населённость уровней атомов, находящихся в состоянии термодинамического равновесия?
3. Что такое вырожденный уровень?
4. Каков физический смысл этой величины?

Задача

Определить суммарную кратность вырождения $6P$ -состояния атома цезия.

Решение. Электронная конфигурация атома цезия – $[Xe]6s^1$. Он относится к классу водородоподобных атомов, т.к. у него на внешнем энергетическом уровне 1 валентный электрон. В состоянии $6P$ суммарный орбитальный момент атома L равен 1, а суммарный спиновый момент S равен $1/2$. Суммарная кратность вырождения состояния атома определяется выражением

$$g = (2 \cdot L + 1) \cdot (2 \cdot S + 1) = (2 \cdot 1 + 1) \cdot \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right) = 6.$$

Ответ: $g = 6$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить максимально возможный орбитальный механический момент атома в состоянии, мультиплетность которого равна пяти и кратность вырождения по J – семи. Написать спектральное обозначение соответствующего терма.
2. Найти возможные мультиплетности x термов типа: а) ${}^x\text{D}_2$; б) ${}^x\text{P}_{3/2}$; в) ${}^x\text{F}_1$; г) ${}^x\text{S}_{1/2}$.
3. Выписать спектральные символы термов двух-электронной системы, состоящей из p -электрона и одного d -электрона.
4. Система состоит из d -электрона и атома в ${}^2\text{P}_{3/2}$ -состоянии. Найти возможные спектральные термы этой системы.
5. Определить суммарную кратность вырождения $3D$ -состояния атома лития.
6. Найти кратность вырождения состояний ${}^2\text{P}$, ${}^3\text{D}$ и ${}^4\text{F}$ с максимально возможными полными механическими моментами.
7. Написать спектральное обозначение терма, кратность вырождения которого равна семи, а квантовые числа L и S связаны соотношением $L=3S$.

Задание 4. Спектры атомов

Основные понятия: разрешённые и запрещённые переходы, правила отбора, тонкая структура спектральной линии, серии спектральных линий, правило сумм интенсивностей.

Контрольные вопросы

1. Перечислить правила отбора для радиационных переходов в атомах.
2. Почему запрещён переход между состояниями одинаковой чётности?
3. Какие существуют серии спектральных линий водородоподобных атомов?
4. Сформулировать правило сумм интенсивностей.

Задача

Нарисовать диаграмму переходов для головной линии серии Пфунда атома водорода. Показать все разрешённые переходы. Изобразить тонкую структуру диффузной серии этой спектральной линии схематически. Найти отношение интенсивностей линий этой серии.

Решение. Головная линия серии Пфунда атома водорода соответствует переходам из состояний с $n = 6$ на состояния с $n = 5$. Представим диаграмму разрешённых переходов на рис. 1.6 для которых, согласно правилам отбора, $\Delta l = \pm 1$.

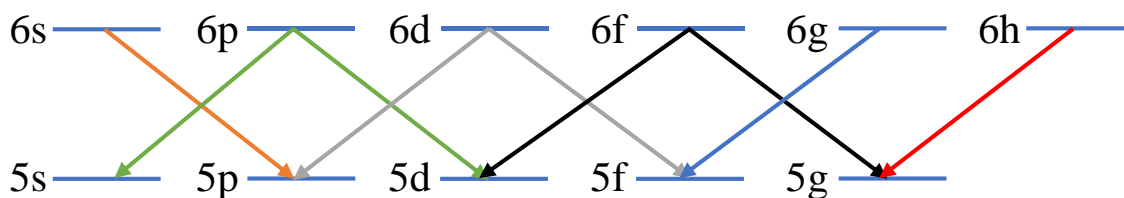


Рис. 1.6. Диаграмма разрешённых переходов для головной линии серии Пфунда

Изобразим схематически тонкую структуру диффузной серии этой спектральной линии (рис 1.7).

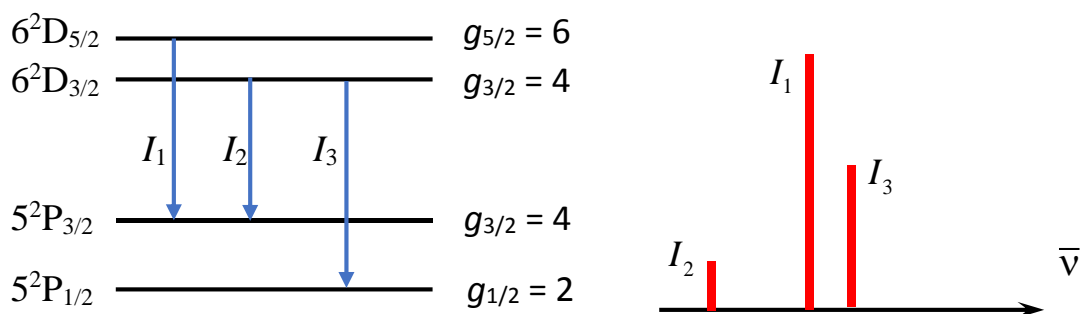


Рис. 1.7. Схема тонкой структуры диффузной серии головной линии серии Пфунда атома водорода

По правилам отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, разрешены переходы $6^2D_{5/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$, $6^2D_{3/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$ и $6^2D_{3/2} \rightarrow 5^2P_{1/2}$. радиационный переход $6^2D_{5/2} \rightarrow 5^2P_{1/2}$ запрещён.

Отношение интенсивностей линий диффузной серии определим по правилу сумм интенсивностей, согласно которому для переходов $6^2D_{3/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$ и $6^2D_{3/2} \rightarrow 5^2P_{1/2}$ и $6^2D_{5/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$. Интенсивность I_1 относится к сумме интенсивностей I_2 и I_3 , как веса уровней $5^2P_{1/2}$ и $5^2P_{3/2}$, т.е. как 6 : 4, а сумма интенсивностей переходов I_1 и I_2 относятся к интенсивности I_3 , как веса уровней $6^2D_{3/2}$ и $6^2D_{5/2}$, т.е. как 4 : 2. Следовательно, имеем отношения

$$\frac{I_1}{I_2 + I_3} = \frac{6}{4}, \quad \frac{I_1 + I_2}{I_3} = \frac{4}{2}.$$

Откуда получаем отношения $I_1 : I_2 : I_3 = 9 : 1 : 5$.

Ответ: $I_1 : I_2 : I_3 = 9 : 1 : 5$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какая относительная часть атомов водорода находится в состоянии с главным квантовым числом $n = 2$ при $T = 6000 \text{ K}$?

2. Определить отношение числа атомов газообразного натрия в состоянии $3^2P_{1/2}$ к числу атомов в основном состоянии $3^2S_{1/2}$ при температуре $T = 2400 \text{ K}$.

Известно, что переходу $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ соответствует спектральная линия с длиной волны $\lambda_1 = 589,0$ нм. Во сколько раз населённость уровня $3^2P_{3/2}$ выше чем населённость уровня $3^2P_{1/2}$, если переходу $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ соответствует длина волны $\lambda_1 = 589,6$ нм?

3. Установить, какие из нижеперечисленных переходов запрещены правилами отбора: 1) $2D_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$

2) $3P_1 \rightarrow 2S_{1/2}$

3) $3F_3 \rightarrow 3P_2$

4) $4F_{7/2} \rightarrow 4D_{5/2}$

5) $2H_{11/2} \rightarrow 2I_{11/2}$

6) $1P_0 \rightarrow 1D_2$

4. Нарисовать диаграмму переходов для головной линии серии Пашена. Перечислить все разрешённые переходы. Изобразить тонкую структуру спектральной линии схематически.

5. Найти отношение интенсивностей линий фундаментальной серии.

Задание 5. Уширение спектральных линий

Основные понятия: ширина спектральной линии, доплеровское, столкновительное, радиационное уширение.

Контрольные вопросы

1. Как определяется ширина спектральной линии по критерию $FWe^{-1}M$?

2. Какой характер зависимости доплеровского, столкновительного и радиационного уширения спектральной линии от температуры?

Задача

D-линия натрия, соответствующая переходу $3p \rightarrow 3s$, представляет собой дублет. Длина волны этого перехода составляет: $\lambda_1 = 5895,932$ Å, $\lambda_2 = 5889,965$ Å. Определить радиационное уширение этой линии. Сопоставимо ли оно со спектральной шириной этого дублета? При какой температуре паров натрия доплеровское уширение линий не позволит различить дублет?

Решение. Натрий – 11-ый элемент таблицы Д.И. Менделеева – имеет электронную конфигурацию в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Радиационные переходы валентного $3s$ -электрона, дают водородоподобный спектр. D-линию также называют жёлтым дублетом натрия, который располагается в видимой области спектра с длинами волн λ_1 и λ_2 . Этот дублет образуется при переходах электронов на уровне с $n = 3$ атома натрия и относится к главной серии ($3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ и $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$) (рис. 1.8).

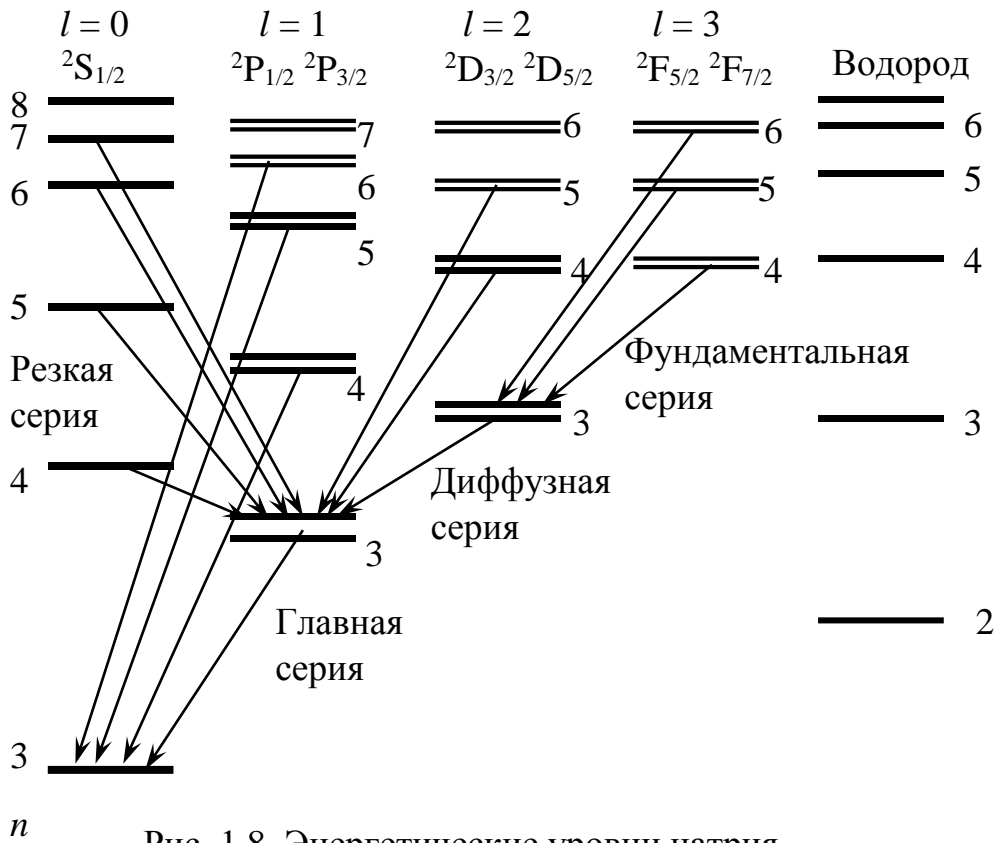


Рис. 1.8. Энергетические уровни натрия

Радиационное уширение спектральных линий связано с конечным временем жизни электронов на возбуждённых уровнях. Результаты измерений времени жизни возбуждённых состояний атомов имеются в [16]. В частности, для 3p-состояния натрия эта величина составляет от 14 до 18 нс. Для оценки выберем среднее значение $\tau = 16$ нс. По формуле (1.20), получим $\Delta\bar{\nu}_{\text{рад}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Радиационное уширение линии не сопоставимо со спектральной шириной дублета:

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} = 17,2 \text{ см}^{-1}.$$

За условие неразличимости дублета примем равенство спектральной ширины дублета и доплеровского уширения линий: $\Delta\bar{\nu} = \Delta\bar{\nu}_{\text{доп}}$. Доплеровское уширение линии определяется по формуле (1.26). Отсюда,

$$T = \frac{A_r}{(7,2 \cdot 10^{-7})^2} \left(\frac{\Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}_0} \right)^2 = \frac{23}{(7,2 \cdot 10^{-7})^2} (17,2 \cdot 5,9 \cdot 10^{-5})^2 = 4,6 \cdot 10^7 \text{ К}.$$

При этой температуре атомы натрия как целостные объекты существовать не могут, следовательно, одно только доплеровское уширение не может помешать различить дублет натрия.

Ответ: $\Delta\bar{\nu}_{\text{рад}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $T = 46$ млн. К.

Задачи для самостоятельного решения

1. Длина волны резонансной линии ртути $\lambda = 253,65$ нм. Среднее время жизни атомов ртути в состоянии резонансного возбуждения $\tau = 0,15$ мкс. Оценить отношение доплеровского уширения этой линии к её естественной ширине при $T = 300$ К.

2. Определить доплеровское уширение H_{α} -линии водорода при температуре $t = 1000$ °С. При какой температуре радиационное уширение этой линии будет одного порядка с доплеровским уширением?

3. Радиус атома натрия $r = 1,9$ Å. При какой концентрации атомов натрия, находящегося в парообразном состоянии, доплеровское уширение D-линии будет равно лоренцовскому.

4. В конце XIX века Локьер, Рунге и Пашен обнаружили в спектре гелия две яркие линии в видимой области ($\lambda_1 = 5875,6$ Å – жёлтая линия и $\lambda_2 = 5015,6$ Å – зелёная линия). По диаграмме определить, каким переходам они соответствуют? Температура фотосферы Солнца составляет $T = 5770$ К, давление газа $p = 0,1$ атм. Оценить полное уширение этих спектральных линий гелия. Радиационным уширением пренебречь.

5. Основное состояние ортогелия $1s2s^3S_1$, а парагелия – $1s1s^1S_0$. Объяснить, почему среднее время жизни ортогелия в бесстолкновительной среде столь велико ($\tau \approx 8000$ с)? При этом переходе возникает квант с энергией $E = 19,77$ эВ. Оценить все виды уширений этой спектральной линии в условиях фотосферы Солнца.

ТЕМА 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектр молекул представляет собой набор сплошных широких полос индивидуальный каждого вещества. Это связано с тем, что у молекулы больше чем у атома число степеней свободы. У молекул появляются ещё дополнительные квантовые состояния, вызванные вращением относительно центра масс и собственными колебаниями. Поскольку масса ядер атомов гораздо больше массы электронов, то скорости движения ядер малы по сравнению со скоростью движения электронов. Следовательно, всю энергию молекул можно разделить на 3 части: $E_{\text{эл}}$ – энергия электронов, $E_{\text{кол}}$ – энергия вращения, связанная с колебаниями атомов относительно центра масс и $E_{\text{вр}}$ – энергия вращения молекулы относительно оси, проходящей через центр масс.

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} \quad (2.1)$$

Все эти виды движения, а, следовательно, и энергетические уровни квантованы. Порядок электронной энергии $E_{\text{эл}}$ такой же, как и атомов, т.е. единицы и десятки электронвольт. Отношение $E_{\text{кол}}/E_{\text{эл}} \sim (m/M)^{1/2} \approx 10^{-2}$, m – масса электрона, M – приведённая масса молекулы. В свою очередь, $E_{\text{вр}}/E_{\text{кол}} \sim (m/M)^{1/2} \approx 10^{-2}$, т.е. разность энергий соседних колебательных уровней порядка десятых долей, а разность энергий вращательных уровней – порядка тысячных долей электронвольта (рис. 2.1). Учитывая это обстоятельство, переходы между электронными уровнями создают спектр излучения, который лежит преимущественно в видимой области, а также в ближней ИК и УФ областях.

Переходы между колебательными уровнями дают спектр, лежащий в далёкой ИК области, а переходы между вращательными уровнями лежат в микроволновой области. Разделение энергии молекулы на названные 3 части носит, до некоторой степени, условный характер. Любые переходы между уровнями влияют на другие состояния. Так, например, при переходе между соседними электронными уровнями изменяется равновесное расстояние между ядрами, что приводит к изменению момента инерции молекулы, а значит к изменению вращательных уровней. Электронный переход приводит к изменению сил взаимодействия между атомами молекулы, что влияет на колебательные уровни. В случае электронных переходов в молекуле действует принцип Франка-Кондона: *наиболее вероятным является переход из основного состояния в возбуждённое с сохранением межъядерных расстояний и скоростей ядер основного состояния*. Это обусловлено тем, что электронные переходы состоят в перестройке молекулярных орбиталей и происходит очень быстро ($\Delta t_{\text{эл}} \sim 10^{-15}$ с) по сравнению с движением ядер ($\Delta t_{\text{кол}} \sim 10^{-12}$ с).

Электронные термы молекул аналогичны электронным термам отдельных атомов, но число их в молекуле гораздо больше, чем в атоме. Каждый из атомов в молекуле можно приближённо рассматривать как находящийся в электрическом поле других атомов. Это внутримолекулярное электрическое поле вызывает расщепление атомных уровней за счёт эффекта Штарка.

Классификация электронных термов двухатомной молекулы основана на тех же принципах, что и для атома. Однако, в молекуле электрическое поле обладает не центральной симметрией, а аксиальной. В этом случае должна сохраняться проекция момента импульса электронов на ось молекулы L_z . Эта проекция принимает значения кратные \hbar : $L_z = \Lambda \hbar$, где $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ – орбитальное квантовое число молекулы. Термы с различными Λ обозначаются прописными буквами греческого алфавита, аналогичными обозначениям атомных термов (табл. 1.4): $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

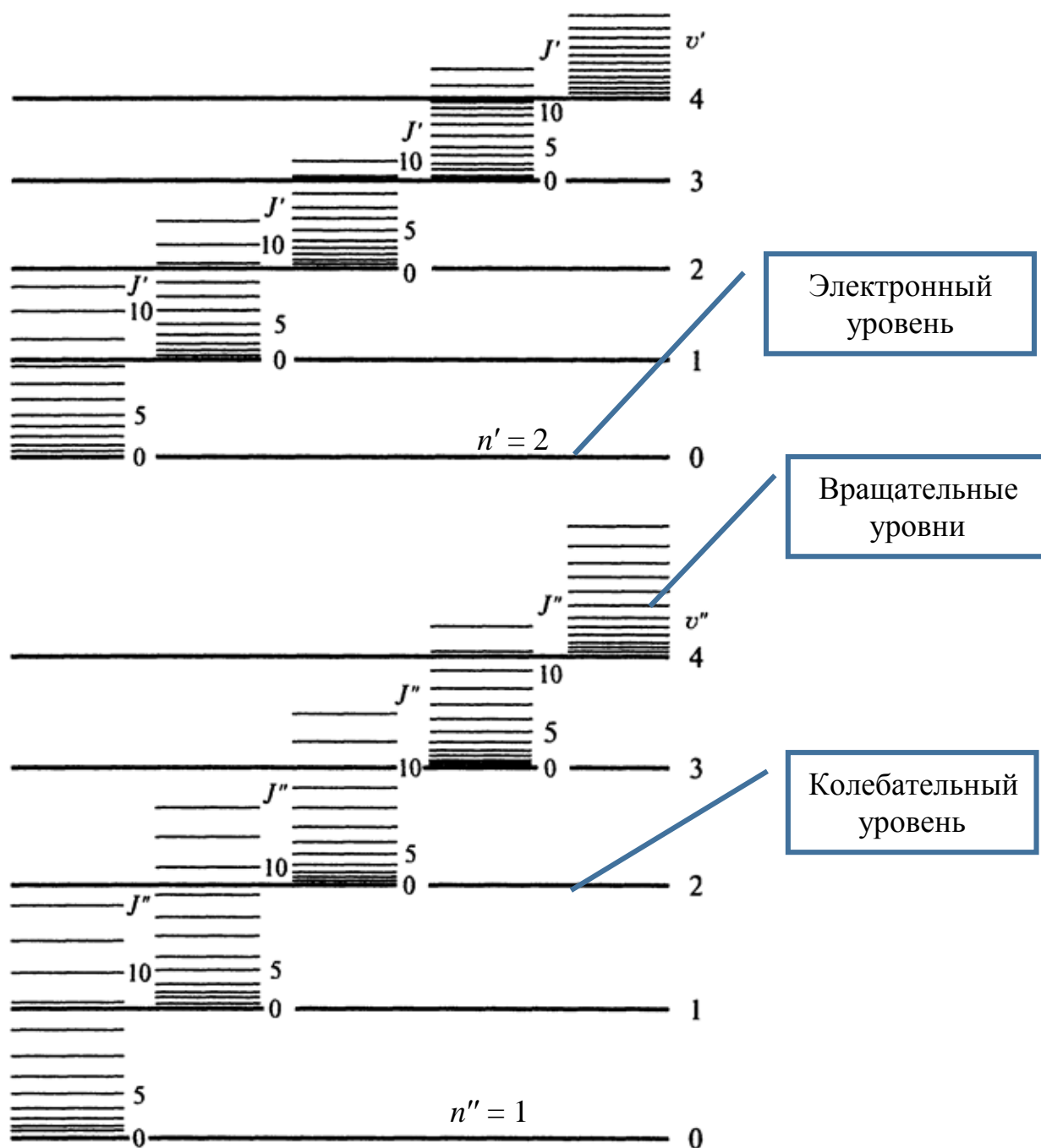


Рис. 2.1. Энергетические уровни молекулы

Каждое электронное состояние молекулы характеризуется полным спином $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$, так же как у атома может быть определена мультиплетность термина $M = 2S + 1$.

По аналогии с (1.13) и (1.14) вводят внутреннее квантовое число молекулы:

$$\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{S}. \quad (2.2)$$

Молекулярный терм обозначают символом:

$${}^M \Lambda_{\Omega}. \quad (2.3)$$

2.1. Вращательный спектр

Молекулу приближённо можно рассматривать как твёрдое тело, если не учитывать колебания. Энергия вращения твёрдого тела определяется по формуле:

$$E_{\text{вр}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I}. \quad (2.4)$$

Где I – момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через центр масс. Для двухатомной молекулы $I = M \rho^2$, ρ – расстояние между ядрами, M – приведённая масса молекулы, $M = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$; M_1, M_2 – массы атомов.

Момент импульса молекулы L подчиняется правилу квантования:

$$L^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.5)$$

Вращательное квантовое число J принимает целочисленные значения, начиная от нуля. Отсюда, энергия вращения молекулы определяется по формуле:

$$E_{\text{вр}} = B \cdot J(J+1), \quad B = \frac{\hbar^2}{2I}. \quad (2.6)$$

B – вращательная постоянная. $B \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ эВ.

Из формулы (2.46) следует, что самое низкое состояние с $J = 0$ соответствует $E_{\text{вр}} = 0$. Разность энергий между соседними уровнями увеличивается с ростом квантового числа J (табл. 2.1).

Таблица 2.1

J	0	1	2	3	4	5
$E_{\text{вр}}$	0	$2B$	$6B$	$12B$	$20B$	$30B$
$\Delta E_{\text{вр}}$	—	$2B$	$4B$	$6B$	$8B$	$10B$

Существуют правила отбора при переходах между вращательными уровнями:

1. Поглощение или излучение квантов электромагнитного поля с переходами между вращательными уровнями возможно только в том случае, если молекула имеет *электрический дипольный момент*.

$$2. \Delta J = \pm 1.$$

Из этого правила следует, что спектр вращательных переходов представляет собой ряд линий, удалённых друг от друга на расстояние пропорциональное $2B$. Переход из состояния $J' = 1$ в состояния с $J'' = 0$ даёт квант с энергией $2B$ (см. табл. 2.1); Переход $2 \rightarrow 1 - 4B$; $3 \rightarrow 2 - 6B$ и т.д. Характерные длины волн излучения для таких переходов лежат в области λ от 1 до 10 мм, $\bar{\nu} = 1-10 \text{ см}^{-1}$.

Однако, для неполярных молекул O_2 , N_2 , H_2 и других чисто вращательные спектры не наблюдаются, т.к. из электрический дипольный момент равен нулю. Тем не менее, вращательные спектры неполярных молекул можно наблюдать при комбинационном рассеянии, причём квантовое число должно меняться на 2: $\Delta J = \pm 2$.

Вращательная спектроскопия молекул позволяет определить:

1. Моменты инерции молекул;
2. Равновесные межъядерные расстояния;
3. Энергию вращения молекул, а значит вклад вращательной энергии в молярную теплоёмкость вещества и в другие термодинамические функции.

2.2. Колебательно-вращательный спектр

Если считать, что молекула является гармоническим осциллятором, то, согласно выводам квантовой механики, уровни энергии подчиняются правилу квантования:

$$E_{\text{кол}} = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right). \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2.7)$$

Колебательное квантовое число ν принимает целочисленные значения, начиная от нуля. ν_0 – собственная частота осциллятора:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}. \quad (2.8)$$

M – приведённая масса молекулы, k – коэффициент квазиупругой силы. Для гармонического осциллятора разрешёнными являются переходы между соседними уровнями:

$$\Delta \nu = \pm 1. \quad (2.9)$$

Поэтому, если бы молекула являлась гармоническим осциллятором, то в колебательном спектре появилась бы единственная резонансная частота ν_0 . Реальные молекулы – ангармонические осцилляторы. Ангармоничность проявляется в нелинейной зависимости квазиупругой силы от смещения ядер относительно равновесного расстояния r_e . Одной из моделей силового поля, возникающего между атомами молекулы является модель силового поля, определяемого функцией Морзе (рис. 2.2):

$$U(r) = D \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2, \quad (2.10)$$

где D – энергия диссоциации, $a = 2\pi\nu_0 \sqrt{\frac{M}{2D}}$. В этом случае правило отбора (2.9) не действует. Средние энергии состояний ангармонического осциллятора приближённо определяются выражением:

$$E = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (2.11)$$

где $x_e = h\nu_0/4D$ – коэффициент ангармоничности. Колебательный спектр ангармонического осциллятора представляет собой набор нескольких линий, соответствующих основному переходу и нескольким обертонам. Чем выше номер обертона, тем меньше его интенсивность в спектре.

В ИК диапазоне осуществляются переходы между колебательными и вращательными уровнями. Большинство колебательных переходов в молекулах реализуется в диапазоне длин волн от 2,5 до 25 мкм, в единицах волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} . Как правило, происходит переход одновременно между колебательными и вращательными уровнями. Так формируется колебательно-вращательный спектр.

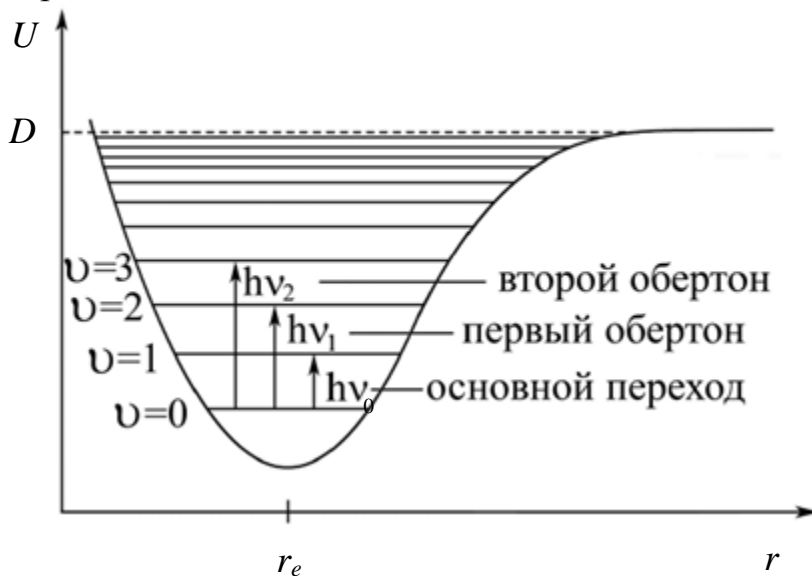


Рис. 2.2. Функция Морзе и квантовые уровни

Пренебрегая ангармоничностью осциллятора, можно записать квантование энергии молекулы в следующем виде:

$$E = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B_\nu J(J+1). \quad (2.12)$$

Правила отбора в этом случае (рис. 2.3):

$$\Delta\nu = \pm 1, \quad \Delta J = \pm 1. \quad (2.13)$$

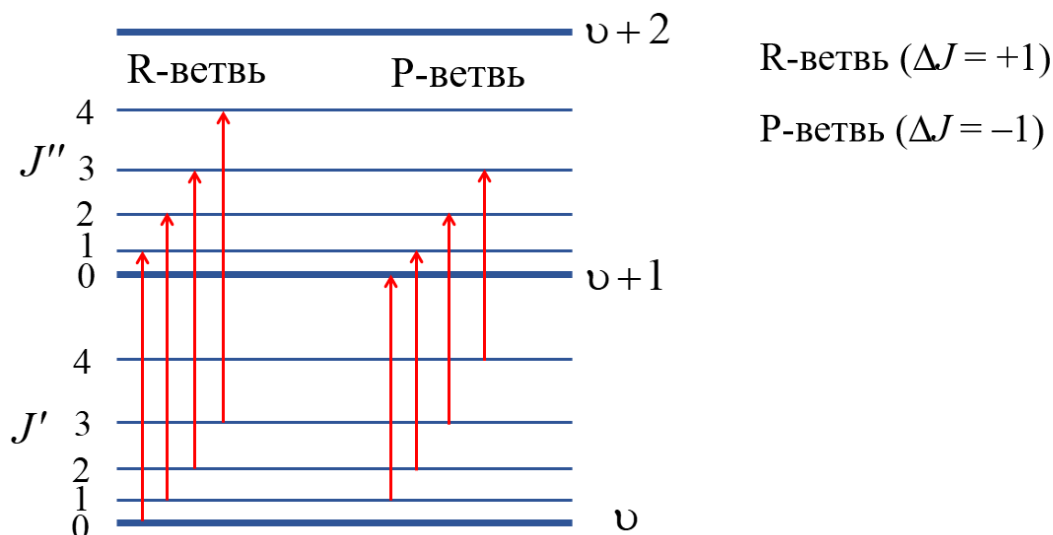


Рис. 2.3. Схема колебательно-вращательных переходов

Колебательно-вращательный спектр молекулы для основного перехода ($\Delta\nu = \pm 1$) показан на рис. 2.4.

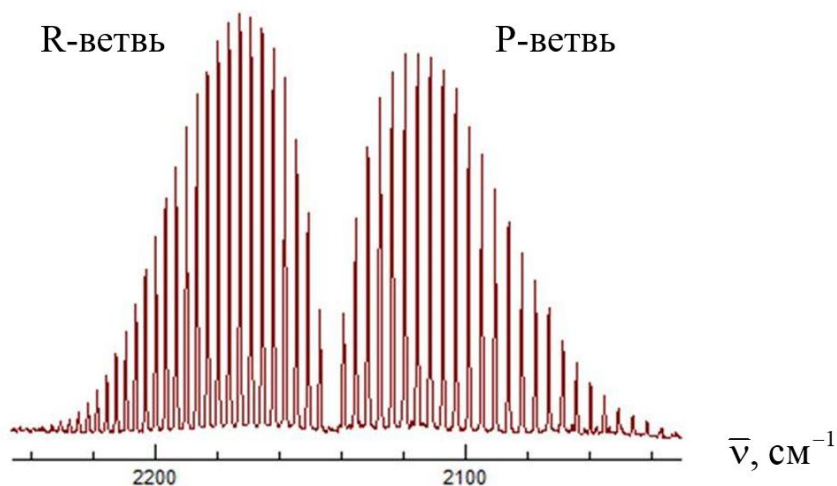


Рис. 2.4. Колебательно-вращательный спектр молекулы CO

Вращательная константа B_ν зависит от колебательного квантового числа ν :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.14)$$

где B_e – вращательная постоянная молекулы при межъядерном расстоянии r_e , соответствующей минимуму потенциальной энергии взаимодействия атомов; α_e – постоянная колебательно-вращательного взаимодействия (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Молекула	r_e , 10^{-8} см	ν_0/c , см^{-1}	$\nu_0 x_e/c$, см^{-1}	B_e/hc , см^{-1}	α_e/hc , см^{-1}	Молекула	r_e , 10^{-8} см	ν_0/c , см^{-1}	$\nu_0 x_e/c$, см^{-1}	B_e/hc , см^{-1}	α_e/hc , см^{-1}
H ₂	0,74	4397	118	60,86	3,0664	SO	1,48	1148	6,1	0,72	0,0057
N ₂	1,10	2359	15,0	1,20	0,0171	OH	0,97	3738	85,0	18,9	0,708
O ₂	1,21	1580	11,7	1,45	0,0158	NO	1,15	1917	14,4	1,71	—
F ₂	1,42	924	16,0	0,88	0,014	CO	1,13	2170	13,4	1,93	0,0175
S ₂	1,89	725,7	2,85	0,30	0,0016	HF	0,92	4139	90,4	20,95	0,7971
Br ₂	2,28	323,3	1,08	0,081	0,0003	HCl	1,27	2990	52,1	10,59	0,3019
I ₂	2,67	214,5	0,61	0,037	0,0001	HBr	1,41	2650	45,1	8,47	0,2313
Cl ₂	1,99	564,9	4,0	0,24	0,0017	HI	1,61	2310	39,7	6,51	0,172

Задание 6. Вращательный спектр

Основные понятия: вращательные уровни молекулы, квантовое число вращательного уровня, момент инерции молекулы, вращательная постоянная молекулы, ИК-вращательный спектр.

Контрольные вопросы

1. Как средний момент импульса и энергия вращения молекулы связаны с вращательным квантовым числом?
2. Какие значения может принимать квантовое число вращательного уровня?
3. Какую информацию о молекулах можно получить по вращательным спектрам?
4. Сформулировать правило отбора при вращательных переходах молекулы.
5. В каком диапазоне длин волн и волновых чисел наблюдается вращательный спектр молекул?

Задача

Показать, что интервалы частот между соседними спектральными линиями чисто вращательного спектра двухатомной молекулы имеют одинаковую величину. Найти момент инерции и расстояние между ядрами молекулы СН, если

интервалы между соседними линиями чисто вращательного спектра этих молекул $\Delta\omega = 5,47 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Решение. Вращательная энергия двухатомной молекулы равна:

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

Согласно правилам отбора, переходы с одного вращательного уровня на другой могут происходить только при $\Delta J = \pm 1$. Как было показано в п. 2.1, соседние спектральные линии соответствуют разности энергии $\Delta E_{\text{вр}} = 2B$. Отсюда,

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E_{\text{вр}}}{\hbar} = \frac{\hbar}{I}.$$

Таким образом, разность частот между двумя соседними спектральными линиями чисто вращательного спектра не зависит от J и равна для всех линий.

Момент инерции молекулы СН равен:

$$I = \frac{\hbar}{\Delta\omega} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{2 \cdot 3,14 \cdot 5,47 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}} = 1,93 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Расстояние между ядрами d молекулы СН найдём из выражения:

$$I = \mu d^2 = \frac{m_C \cdot m_H}{m_C + m_H} d^2 \rightarrow d = \sqrt{\frac{1,93 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2}{\left(\frac{12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} + 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}\right)}}$$

= 111,7 пм.

Ответ: $I = 1,93 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, $d = 111,7 \text{ пм}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить угловую скорость вращения молекулы S_2 на первом возбуждённом вращательном уровне.
2. Найти для молекулы HCl вращательные квантовые числа двух соседних уровней, разность энергий которых равна 7,86 мэВ.
3. Найти механический момент молекулы кислорода, вращательная энергия которой $E = 2,16 \text{ мэВ}$.
4. Для двухатомной молекулы известны интервалы между тремя последовательными вращательными уровнями $\Delta E_1 = 0,20 \text{ мэВ}$ и $\Delta E_2 = 0,30 \text{ мэВ}$. Найти вращательное квантовое число среднего уровня и соответствующий момент инерции молекулы.

5. Двухатомная молекула с моментом инерции, равным $I = 1,16 \cdot 10^{-39}$ г·см², находится в состоянии с вращательной энергией $E = 1,8$ мэВ. Найти частоту ω фотона (принадлежащего чисто вращательному спектру), который может испустить данная молекула при переходе из этого состояния.

Задание 7. Вращательный комбинационный спектр

Основные понятия: вынужденное комбинационное рассеяние, стоксовы и антистоксовы линии вращательного спектра, вращательный КР-спектр, межъядерное расстояние.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается вращательный КР- и ИК-спектры молекул?
2. Что такое релеевские, стоксовы и антистоксовы линии во вращательном спектре молекулы?
3. Сформулировать правило отбора при комбинационных вращательных переходах молекулы.

Задача

КР-вращательный спектр водорода возбуждён излучением ртути $\lambda = 4358$ Å ($22944,5$ см⁻¹). Рассчитать, на сколько волновые числа первых трёх стоксовых и антистоксовых компонент отличаются от волнового числа рэлеевской компоненты (в см⁻¹).

Решение. Стоксовы компоненты относительно рэлеевской компоненты смещены в сторону меньших частот на ν_1, ν_2, ν_3 и т.д. Антистоксовы – на те же значения, но в сторону больших частот. Определим расстояние между соседними спектральными линиями в чисто вращательном спектре КР. Энергия вращательного уровня равна:

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

Согласно правилам отбора, радиационный переход во вращательном спектре КР осуществляется при $\Delta J = \pm 2$. Найдём энергию перехода с уровня $J+2$ на J :

$$\Delta E = E_{\text{вр}}(J+2) - E_{\text{вр}}(J) = B \cdot (J+2)(J+3) - B \cdot J(J+3) = 4B \cdot J + 6B.$$

Тогда расстояние между линиями определяется разностью волновых чисел (см. табл. 2.2):

$$\Delta \bar{\nu} = 4 \cdot \frac{B}{hc} = 4 \cdot 60,86 \text{ см}^{-1} = 243,44 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, расстояние между соседними спектральными линиями в чисто вращательном спектре КР одинаково для всех линий и составляет $4B$ за исключением перехода $2 \rightarrow 0$, где расстояние будет $6B$. Отсюда находим, что волновые числа первых трёх стоксовых компонент отличаются от волнового числа рэлеевской компоненты на $-365,16$, $-608,60$ и $-852,04$ см^{-1} соответственно. Антистоксовые компоненты – на $+365,16$, $+608,60$ и $+852,04$ см^{-1} .

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать положение первых трёх стоксовых и антистоксовых линий вращательного комбинационного спектра молекулы кислорода в ангстремах от возбуждающего излучения ртути на длине волны $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. Нарисуйте систему вращательных уровней, схему переходов и спектр КР.

2. Во вращательном КР-спектре водорода наблюдаются линии со следующими смещениями $\Delta\bar{\nu}$ относительно возбуждающей линии: $354,38$; $587,06$; $814,41$ и $1034,65$ см^{-1} . Рассчитайте вращательную постоянную B , момент инерции I и межъядерное расстояние r_0 , пренебрегая эффектом центробежного растяжения.

3. Волновые числа первых трёх линий вращательного спектра оксида углерода II ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) равны $3,85$; $7,69$; $11,53$ см^{-1} . Рассчитайте вращательную постоянную B , момент инерции I и межъядерное расстояние r_0 .

4. Рассчитать и нарисовать систему первых пяти вращательных состояний молекулы HBr , а также схему ИК- и КР-вращательных спектров (в см^{-1}).

5. Во вращательном КР-спектре HF наблюдаются линии со следующими смещениями $\Delta\bar{\nu}$ относительно возбуждающей линии: $123,5$; $205,5$; 287 и $368,5$ см^{-1} . Рассчитайте вращательную постоянную B , момент инерции I и межъядерное расстояние r_0 , пренебрегая эффектом центробежного растяжения. Сравнить полученное r_0 с табличным значением.

6. Во вращательном КР-спектре оксида углерода II, возбуждаемом излучением ртути $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ ($22944,5$ см^{-1}), получены линии со следующими волновыми числами: $22933,0$; $22925,3$; $22917,6$; $22909,9$ см^{-1} . Рассчитайте вращательную постоянную B , момент инерции I и межъядерное расстояние r_0 . Сравнить полученное r_0 с табличным значением.

Задание 8. Колебательно-вращательный спектр. Часть 1

Основные понятия: колебательное квантовое число, гармонический осциллятор, приведённая масса молекулы, коэффициент жёсткости квазиупругой силы молекулы, колебательно-вращательный КР-спектр.

Контрольные вопросы

1. В каком диапазоне длин волн и волновых чисел наблюдаются колебательные спектры молекул?

2. Как связана колебательная энергия молекулы с колебательным квантовым числом?
3. Как формулируется правило отбора при колебательных переходах гармонического осциллятора?
4. Какой вид имеет колебательный и колебательно-вращательный спектр?
5. Какую информацию о молекуле можно получить из колебательно-вращательного спектра молекулы?
6. Сформулируйте принцип Франка-Кондона. Чем обусловлено его действие?

Задача

Колебательно-вращательный спектр молекулы H^{35}Cl содержит линии поглощения Р- и R-ветви с волновыми числами 2865,1 и 2906,3 см^{-1} . Между ними находится «нулевая» полоса запрещённого перехода. Определить собственную частоту и коэффициент квазиупругой силы молекулы.

Решение. Волновое число нулевой полосы определяется как среднее арифметическое между волновыми числами Р- и R-ветви: $\bar{\nu}_0 = 2885,7 \text{ см}^{-1}$. Ему соответствует собственная частота $\nu_0 = \sqrt{k/\mu} = \bar{\nu}_0 c = 8,6571 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$. Приведённая масса молекулы $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = 1,61 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. Отсюда, коэффициент квазиупругой силы: $k = (2\pi\nu_0)^2 \cdot \mu = 477 \text{ Н/м}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Найти отношение энергий, которые необходимо затратить для возбуждения двухатомной молекулы на первый колебательный и первый вращательный уровни. Вычислить это отношение для следующих молекул: а) H_2 ; б) HI ; в) I_2 .
2. Найти для молекулы HF число вращательных уровней, расположенных между нулевым и первым возбуждённым колебательными уровнями, считая вращательные состояния не зависящими от колебательных.
3. В середине колебательно-вращательной полосы спектра испускания молекул HCl , где отсутствует «нулевая» линия, запрещённая правилом отбора, интервал между соседними линиями $\Delta\omega = 0,79 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Вычислить расстояние между ядрами молекулы HCl .
4. Вычислить длины волн красного и фиолетового спутников, ближайших к несмещённой линии, в колебательном спектре комбинационного рассеяния молекул F_2 , если длина волны падающего света $\lambda_0 = 404,7 \text{ нм}$.
5. Найти собственную частоту колебаний и коэффициент квазиупругой силы молекулы S_2 , если колебательном спектре комбинационного рассеяния света длины волн красного и фиолетового спутников, ближайших к несмещённой линии, равны 346,6 и 330,0 нм.

6. Оценить, сколько линий содержит чисто вращательный спектр молекулы CO, момент инерции которой $I = 1,44 \cdot 10^{-39} \text{ г} \cdot \text{см}^2$.

Задание 9. Колебательно-вращательный спектр. Часть 2

Основные понятия: ангармонический осциллятор, обертоны, число степеней свободы молекулы, валентные симметричные, асимметричные колебания, деформационные колебания молекулы, *P*- и *R*-ветвь в колебательно-вращательном спектре.

Контрольные вопросы

1. Что такое ангармонический осциллятор? Чем может быть вызвана ангармоничность колебаний молекулы?
2. Что такое энергия диссоциации молекулы?
3. Как связана средняя энергия ангармонического осциллятора с колебательным квантовым числом?
4. Как выглядит колебательный спектр поглощения или излучения молекулы с учётом ангармоничности её колебаний?
5. Как связано число колебательных степеней свободы молекулы с видом её колебательного спектра?
6. Перечислите основные области колебательного спектра молекул. Какую информацию они содержат?

Задача

В таблице приведена часть линий вращательной структуры ИК-полосы поглощения молекулы HBr (в см^{-1}).

2687,2	2620,8	2524,9	2432,6
2674,9	2606,0	2507,3	2412,9
2662,2	2590,7	2489,2	2392,8
2648,9	2575,0	2470,8	
2635,1	2542,0	2451,9	

Определить $\bar{\nu}_0$ и сделать отнесение линий вращательной структуры к *P*- и *R*-ветвям, приписав им вращательные квантовые числа *J*. Отнесите полосу к обертону или к основному тону, сравнив значение ν_0 с табличным значением. Вычислить соответствующие вращательные постоянные, α и межъядерные расстояния.

Решение. Среднее арифметическое значение частоты по всем данным линиям $\bar{\nu}_0 = 2551,4 \text{ см}^{-1}$. Спектральные линии, частоты которых меньше $\bar{\nu}_0$, соответствуют *P*-ветви, а те, которые больше – *R*-ветви. Припишем всем линиям вращательные квантовые числа *J* (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Линия (в см ⁻¹)	2687,2	2674,9	2662,2	2648,9	2635,1	2620,8	2606,0
Ветвь, J	R, 8	R, 7	R, 6	R, 5	R, 4	R, 3	R, 2
Линия (в см ⁻¹)	2590,7	2575,0	2542,0	2524,9	2507,3	2489,2	2470,8
Ветвь, J	R, 1	R, 0	P, 1	P, 2	P, 3	P, 4	P, 5
Линия (в см ⁻¹)	2451,9	2432,6	2412,9	2392,8			
Ветвь, J	P, 6	P, 7	P, 8	P, 9			

Табличное значение $\bar{\nu}_0$ равно 2558,6 см⁻¹ и, следовательно, данная полоса относится к основному тону.

Найдём вращательные постоянные. Для этого воспользуемся выражениями для вычисления частоты линий R-ветви ν_R и P-ветви ν_P при переходах $J \rightarrow J + 1$ и $J \rightarrow J - 1$ соответственно:

$$\nu_R = \nu_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2;$$

$$\nu_P = \nu_0 - (B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2,$$

где B'_v и B''_v – вращательные постоянные в состояниях v' и v'' .

Для переходов $0 \rightarrow 1$ R-ветви и $1 \rightarrow 0$ P-ветви имеем:

$$B'_v = \frac{\nu_R - \nu_0}{2} = 16,4 \text{ см}^{-1}, B''_v = \frac{\nu_0 - \nu_P}{2} = 16,6 \text{ см}^{-1}.$$

Постоянную α находим исходя из определения $B_v = B - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right)$, где B – вращательная постоянная, приходящаяся на минимум потенциальной энергии молекулы. Запишем систему уравнений для B'_v и B''_v :

$$\begin{aligned} B'_v &= B - \alpha \left(v' + \frac{1}{2} \right) \\ B''_v &= B - \alpha \left(v'' + \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

Отсюда $\alpha = B''_v - B'_v = 0,2 \text{ см}^{-1}$.

Найдём межъядерные расстояния из формулы

$$I = \mu r^2,$$

где I – момент инерции двухатомной молекулы, μ – приведённая масса водорода и брома. Момент инерции вычислим из определения $B = \frac{\hbar^2}{2I}$.

$$I' = \frac{\hbar^2}{2B'_v} = 1,706 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2,$$

$$I'' = \frac{\hbar^2}{2B_v''} = 1,686 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Находим r' и r'' :

$$r' = \sqrt{\frac{I'}{m}} = \sqrt{\frac{1,706 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2}{\frac{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 80 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} + 80 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}}} = 0,795 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$r'' = \sqrt{\frac{I''}{m}} = \sqrt{\frac{1,686 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2}{\frac{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 80 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} + 80 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}}} = 0,790 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Ответ: $B_v' = 16,4 \text{ см}^{-1}$, $B_v'' = 16,6 \text{ см}^{-1}$, $\alpha = 0,2 \text{ см}^{-1}$, $r' = 0,795 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $r'' = 0,790 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. В ИК-спектре поглощения молекулы НВг наблюдаются следующие колебательно-вращательные полосы поглощения 1–0 и 2–0 с центрами при $\bar{\nu}_1 = 2558,53 \text{ см}^{-1}$ и $\bar{\nu}_2 = 5026,60 \text{ см}^{-1}$. Определить частоту малых колебаний молекулы ν_0 , коэффициент ангармоничности x , коэффициент жёсткости квазиупругой силы k и энергию диссоциации D_0 в эВ.

2. В ИК-спектре поглощения молекулы Н³⁵СІ наблюдается последовательный ряд колебательно-вращательных полос поглощения, интенсивность которых сильно уменьшается с увеличением волновых чисел полос. Центры полос находятся при 2885,98; 5667,98; 8346,78; 10922,80; 13396,22 см⁻¹. Проведите идентификацию колебательных полос к соответствующим колебательным переходам $\nu' - \nu''$. Определить частоту малых колебаний молекулы ν_0 , коэффициент ангармоничности x , коэффициент жёсткости квазиупругой силы k и энергию диссоциации D_0 в эВ.

3. В таблице приведена часть линий вращательной структуры ИК-полосы поглощения 2–0 молекулы ¹²С¹⁶О в области 4200 – 4300 см⁻¹.

4294,6	4278,2	4256,2	4236,0	4214,0
4291,5	4274,8	4252,3	4231,7	
4288,3	4271,2	4248,3	4227,4	
4285,0	4267,5	4244,3	4223,0	
4281,7	4263,8	4240,2	4218,5	

Определить $\bar{\nu}_0$ и сделать отнесение линий вращательной структуры к P - и R -ветвям, приписав им вращательные квантовые числа J . Вычислить вращательные постоянные B_0 , B_2 , B_e , α и межъядерные расстояния r_0 , r_2 , r_e . Постройте систему энергетических состояний и обозначьте на ней переходы, в результате которых образуется эта полоса поглощения молекулы ¹²С¹⁶О.

ТЕМА 3. СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА

Твёрдые тела могут быть кристаллическими или аморфными. Их структуру и состав изучают спектроскопическими методами: изучение спектров поглощения, методами рентгеновской спектроскопии, исследование люминесценции. Твёрдое тело содержит состояния коллективизированных электронов и коллективные возбуждения (фононы, поляритоны, плазмоны) и другие квазичастицы, например, экситоны. Спектры поглощения атомов и молекул в газовой фазе, либо спектры поглощения примесей или активаторов в прозрачной твердотельной матрице обусловлены возбуждениями резонансного характера. Поэтому детали спектров поглощения, обусловленные резонансными возбуждениями, носят характер пиков или более широких максимумов, называемых линиями или полосами поглощения, характеристики которых в первом приближении не зависят от характеристик соседних деталей. Резонансный характер носят и колебательные спектры твёрдого тела. Напротив, спектры собственных электронных переходов твёрдого тела являются сплошными (непрерывными) в широких интервалах частот.

3.1. Зонная теория кристаллического твёрдого тела

Теорию кристаллического твёрдого тела создали Леон Бриллюэн и Феликс Блох в 20-х годах XX века. При объединении молекул в кристалл взаимодействие между ними становится столь значительным, что внешние валентные электроны получают возможность туннелировать от одной молекулы к другой. Так формируются состояния коллективизированных электронов – энергетические зоны (рис. 3.1). Металлы могут быть прозрачными только в виде тонкой плёнки менее 1 мкм толщиной. Другие вещества могут иметь «окна» прозрачности в спектре пропускания.

Основные виды поглощения излучения твёрдым телом:

1. Собственное (фундаментальное). Оно определяется межзонными переходами электронов из одной зоны в другую через запрещённую. Это явление пороговое: $h\nu \geq E_g$.

2. Примесное поглощение. Оно связано с процессами возбуждения и ионизации примесных уровней.

3. Экситонное поглощение. Экситон – квазиатом – связанное состояние электрона и дырки. Поскольку энергетические уровни экситона подчинены правилу квантования Бора, то при его образовании или аннигиляции наблюдается линейчатый спектр поглощения или излучения.

4. Решёточное поглощение. Оно связано со взаимодействием фотонов с фононами кристаллической решётки.

5. Дефектное поглощение.

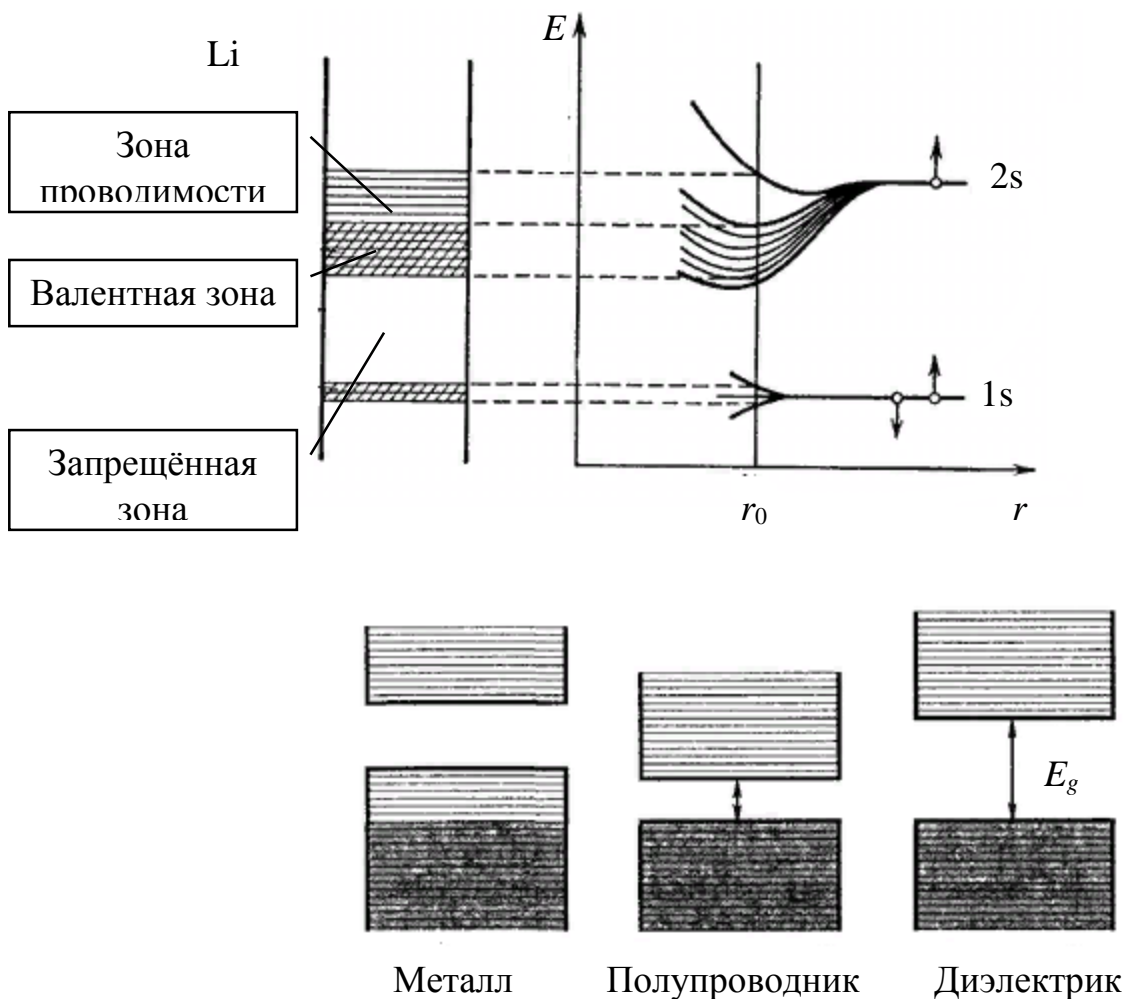


Рис. 3.1. Образование энергетических зон

3.2. Законы люминесценции

По определению С.И. Вавилова, люминесценция есть излучение, избыточное над тепловым при данной температуре и обладающее длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Из этого определения следует, что тепловое излучение, явление рассеяния электромагнитных волн, тормозное излучение, синхротронное излучение, излучение Черенкова-Вавилова не относятся к люминесценции. Для наблюдения люминесценции принципиально важно вывести систему из состояния термодинамического равновесия. Люминесценция возникает вследствие квантовых переходов из возбуждённого состояния молекулы в нижнее с испусканием кванта излучения. Понятие люминесценции относится не к отдельным атомам, а к веществу в целом. Люминесценция, обладающая малой длительностью послесвечения ($\tau < 10^{-8}$ с) называется *флуоресценцией*, а большой длительностью ($\tau > 10^{-8}$ с) – *фосфоресценцией*.

1. *Закон Стокса-Ломмеля.* Спектр люминесценции лежит в более длинноволновой области по сравнению со спектром поглощения.

2. *Правило Каши.* Спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждения.

3. *Правило Левишина (закон зеркальной симметрии).* Спектры флуоресценции и поглощения зеркально симметричны.

4. *Закон Вавилова.* Квантовый выход люминесценции не зависит от длины волны возбуждения.

Задание 10. Экситоны Ванье-Мотта

Основные понятия: квазичастицы в кристаллическом твёрдом теле, запрещённая зона в полупроводниках, экситоны Френкеля и Ванье-Мотта.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные квазичастицы в кристаллическом твёрдом теле.
2. Что такое экситоны Френкеля и Ванье-Мотта?
3. Какой спектр поглощения кристаллического твёрдого тела вызван существованием экситонов? Каковы закономерности этих спектральных линий?

Задача

С. Никитин и Г. Перни в 1955 году обнаружили группу из четырёх линий у края поглощения кристалла PbI_2 при температуре 4,2 К: $\lambda_1 = 4947 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 4896 \text{ \AA}$, $\lambda_3 = 4858 \text{ \AA}$, $\lambda_4 = 4845 \text{ \AA}$ с границей сплошного поглощения около $\lambda = 4829 \text{ \AA}$. Предполагая, что эта серия линий обусловлена существованием экситонных уровней вблизи нижней границы зоны проводимости, оценить энергию связи в экситоне и его радиус в основном состоянии. Диэлектрическая проницаемость этого вещества $\epsilon = 20,8$. Считать, что эффективная масса электронов и дырок около $0,5m$, где m – масса электрона.

Решение. Экситон как связанная система электрон – дырка рассматривается как водородоподобный атом, энергия уровней которого определяются формулой (в СИ):

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8(\epsilon\epsilon_0 h)^2} \frac{1}{n^2},$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость кристалла; ϵ_0 - диэлектрическая постоянная; μ – приведённая масса электрона и дырки; $n = 1, 2, 3, \dots$

Отсюда определяем энергию связи экситона:

$$E_{ex} = -E_1 = \frac{\mu e^4}{8(\epsilon\epsilon_0 h)^2} = \frac{(0,5 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг})^2 \cdot (1,6 \cdot 10^{-16} \text{ Кл})^4}{2 \cdot 0,5 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}} = 0,163 \text{ эВ.}$$

$$8 \cdot \left(20,8 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34}\right)^2$$

По теории Бора, радиус атома водорода в основном состоянии (называемый боровским радиусом a_B) равен

$$R \equiv a_B = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,053 \text{ нм.}$$

Тогда радиус экситона в основном состоянии равен

$$R_{ex} = \frac{\epsilon_0 \epsilon h^2}{\pi \mu e^2} = \frac{m}{\mu} \epsilon a_B = \frac{1}{0,25} \cdot 20,8 \cdot 0,053 \text{ нм} = 0,276 \text{ нм.}$$

Ответ: $E_{ex} = 0,163 \text{ эВ}, R_{ex} = 0,276 \text{ нм.}$

Задачи для самостоятельного решения

1. Полупроводник имеет показатель преломления n_0 , а эффективная масса электрона и дырки равна $m_e = \mu_e \cdot m$, $m_h = \mu_h \cdot m$, где m – масса электрона.

Определить:

а) энергию связи электрона в экситоне E_{exc} в зависимости от квантового числа n , используя правило квантования Бора. Сравнить эту энергию с энергией основного состояния атома водорода.

б) Радиус экситона r_{exc} . Сравнить этот радиус с радиусом 1-ой боровской орбиты атома водорода.

2. Волновые числа полос поглощения Cu_2O жёлтой серии экситонов при температуре 77 К подчиняются закономерности: $\bar{\nu} = 17460 - \frac{785}{n^2}$, см^{-1} , при $n = 1, \dots, 5$. Построить энергетическую диаграмму переходов, обуславливающих резонансное поглощение излучения. Оценить энергию связи в эВ и радиус экситонов в Å при этих значениях n . При какой максимальной температуре можно наблюдать первые пять линий поглощения? Показатель преломления этого полупроводника $n_0 = 2,5$, $\mu_e = 0,54$, $\mu_h = 0,6$.

Задание 11. Люминесценция

Основные понятия: флюоресценция, фосфоресценция, молекулярные орбитали, мультиплетность электронного состояния молекулы, синглетные и триплетные состояния, квантовый выход люминесценции.

Контрольные вопросы

1. Что такое люминесценция? Каковы её типы?
2. Какие бывают виды молекулярных орбиталей?
3. Сформулировать основные законы люминесценции: закон Стокса-Ломмеля, правило Каши, закон Вавилова, закон Левшина.
4. Что такое тушение люминесценции и каковы её причины?

Задание 12. Рентгеновская спектроскопия

Основные понятия: Оже-электроны, Оже-спектроскопия, дифракция Вульфа-Брегга, дифракция Лауэ, XANES-спектроскопия, EXAFS-спектроскопия, К, L, M-оболочки атомов.

Контрольные вопросы

1. Каков диапазон длин волн и энергии квантов рентгеновского излучения?
2. Какие процессы происходят при воздействии рентгеновского излучения на атомы и молекулы?
3. Что такое дебаеграмма и лауэграмма? Какую информацию о кристалле они несут?
4. Какие существуют типы спектроскопии поглощения рентгеновского излучения?
5. Чем вызваны осциллирующие структуры спектров поглощения рентгеновского излучения?
6. Какая аппаратура применяется в качестве источника рентгеновского излучения?
7. Что такое Оже-спектроскопия?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Институт спектроскопии РАН (ИСАН) <https://isan.troitsk.ru/>
2. Таблицы спектральных линий / под ред. С.Л. Мандельштама и С.М. Райского. – М.: Госуд. объедин. н.-т. изд-во НКТП СССР, 1938. – 345 с.
3. Институт ядерной физики СО РАН <https://inp.nsk.su/>
4. Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М.А. Ельяшевич. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.
5. Бёккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
6. Бахшиев, Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию: учебное пособие. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1987. – 216 с.
7. Фриш, С.Э. Оптические спектры атомов: учебное пособие / С.Э. Фриш. – СПб: Изд-во «Лань», 2010. – 656 с.
8. Собельман, И.И. Введение в теорию атомных спектров / И.И. Собельман. – М.: Физматгиз, 1963. – 640 с.
9. Зайдель, А.Н. Атомно-флуоресцентный анализ / А.Н. Зайдель. – Л.: Химия, 1983. – 128 с.
10. Грибов, Л.А. Введение в теорию и расчёт колебательных спектров многоатомных молекул / Л.А. Грибов. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1965. – 125 с.
11. Мальцев, А.А. Молекулярная спектроскопия / А.А. Мальцев. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1980. – 272 с.
12. Грибковский, В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках / В.П. Грибковский. – Минск: Наука и техника, 1975. – 464 с.
13. Милославский, В.К. Спектроскопия твердого тела: учебное пособие для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников / В.К. Милославский, Л.А. Агеев. – Х.: ХНУ В.Н. Каразина, 2013. – 276 с.
14. Сивухин, Д.В. Общий курс физики, т. 4: Оптика: учеб. пособие для физ. специальностей вузов: в 5 т. / Д.В. Сивухин. – М.: Физматлит, 2002. – 791 с.
15. Сивухин, Д.В. Общий курс физики, т. 5: Атомная и ядерная физика: учеб. пособие для физ. специальностей вузов: в 5 т. / Д.В. Сивухин. – М.: Физматлит, 2008. – 782 с.
16. Веролайн, В.Ф. Радиационные времена жизни возбуждённых состояний атомов / В.Ф. Веролайн, А.Я. Николаич // УФН. – 1982. – Т. 137, № 2. – С. 305-338.