

ИСПУСКАНИЕ, ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ.

Классическая теория. Испускание и поглощение

Система, имеющая электрический дипольный момент, изменяющийся во времени, может поглощать или испускать излучение таких частот, с которыми изменяется во времени вектор дипольного момента системы

Если бы все движения в молекуле происходили бы с одной и той же частотой ν , то

$$\mu_x = \mu_{x0} + \mu_{x1} \cos(2\pi\nu t + \delta_1) + \mu_{x2} \cos(2\pi 2\nu t + \delta_2) + \mu_{x3} \cos(2\pi 3\nu t + \delta_3) + \dots$$

Средняя (по времени) интенсивность излучения, испускаемого колеблющимся электрическим диполем

$$I = \frac{2 \overline{\mu^2}}{3c^3}$$

Для простейшего случая

$$I = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} \mu_1^2 + \frac{16\pi^4 (2\nu)^4}{3c^3} \mu_2^2 + \dots$$

$$\text{где } \mu_1^2 = \mu_{x1}^2 + \mu_{y1}^2 + \mu_{z1}^2, \quad \mu_2^2 = \mu_{x2}^2 + \mu_{y2}^2 + \mu_{z2}^2$$

Если ограничиться только вторым членом в разложении проекции дипольного момента, то

$$I = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} \mu_1^2$$

Классическая теория. Рассеяние

Если на молекулу падает монохроматическое излучение

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t,$$

то рассеянное излучение определяется индуцированным полем моментом $\Delta\mu$. Он периодически меняется с частотой поля ν_0 , так как такова частота изменения E .

В простейшем случае единственного периодического движения в молекуле

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\pi\nu t + \delta_1) + \alpha_2 \cos(2\pi 2\nu t + \delta_2) + \alpha_3 \cos(2\pi 3\nu t + \delta_3) + \dots$$

Тогда наведенный дипольный момент

$$\Delta\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \alpha_1 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos(2\pi\nu t + \delta_1) + \alpha_2 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos(2\pi 2\nu t + \delta_2) +$$

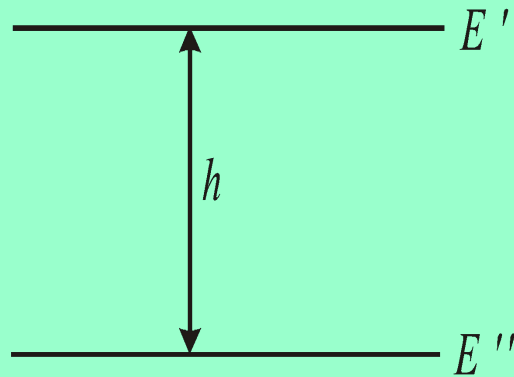
и, после преобразования произведения косинусов в суммы:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \Delta\mu_1 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu)t + \delta_1] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu)t - \delta_1] \} + \\ + \Delta\mu_2 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + 2\nu)t + \delta_2] + \cos[2\pi(\nu_0 - 2\nu)t - \delta_2] \} + \dots$$

$$\text{где } \Delta\mu_0 = \alpha_0 E_0, \quad \Delta\mu_1 = \frac{1}{2} \alpha_1 E_0, \quad \Delta\mu_2 = \frac{1}{2} \alpha_2 E_0.$$

Основы квантовой механической теории испускания, поглощения и рассеяния

Испускание и поглощение



По закону сохранения

$$E' = E'' + h\nu \quad \text{или} \quad \nu = \frac{E' - E''}{h}$$

Для волнового числа

$$\omega(\text{см}^{-1}) = \frac{E' - E''}{hc} = T' - T''$$

Вероятность перехода между двумя состояниями зависит от:

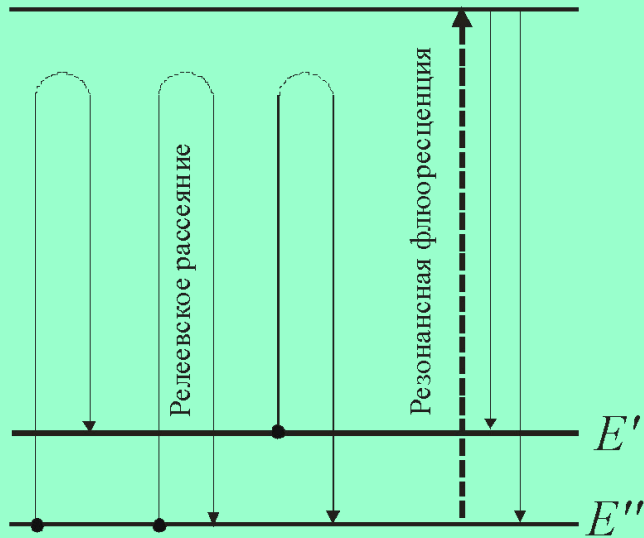
$$R^2 = \left| \int \Psi'^* \hat{\mu} \Psi'' dV \right|^2 \quad \text{где}$$

$$R^2 = (X', '')^2 + (Y', '')^2 + (Z', '')^2, \quad X', '' = \int \Psi'^* \hat{\mu}_x \Psi'' dV, \quad Y', '' = \int \Psi'^* \hat{\mu}_y \Psi'' dV, \quad Z', '' = \int \Psi'^* \hat{\mu}_z \Psi'' dV$$

Интенсивность

$$I = \frac{64\pi^4 \nu^4}{3c^3} R^2$$

Рассеяние

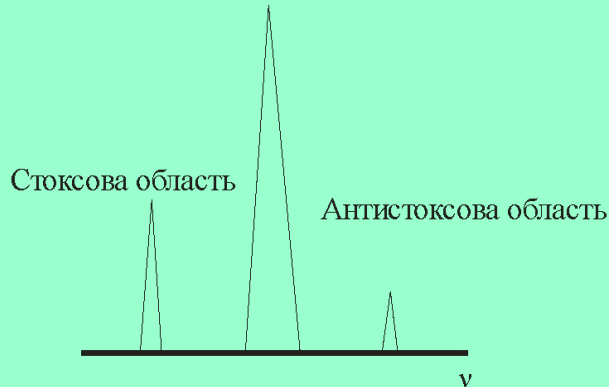


На основании закона сохранения энергии

$$E_{нач} + h\nu_0 = E_{кон} + h\nu$$

откуда
$$\nu = \nu_0 + \frac{E_{нач} - E_{кон}}{h}$$

и
$$\nu = \nu_0 \pm \frac{E' - E''}{hc} = \nu_0 \pm (T' - T'')$$



Интенсивность в спектрах рассеяния определяется матричными элементами проекции $\Delta\mu$

Схема энергетических состояний двухатомных молекул



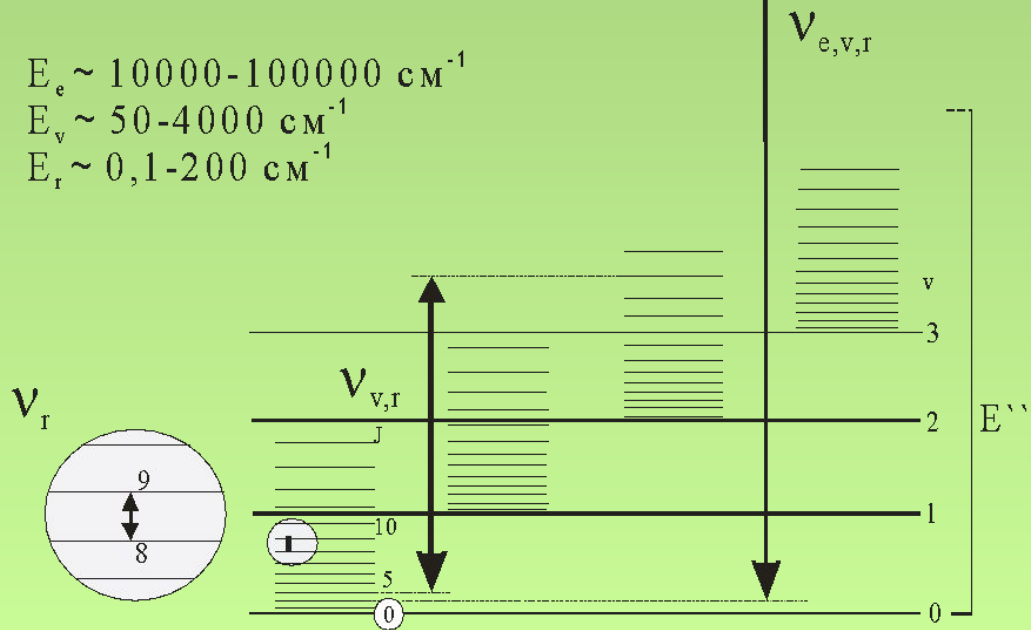
Приближение:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

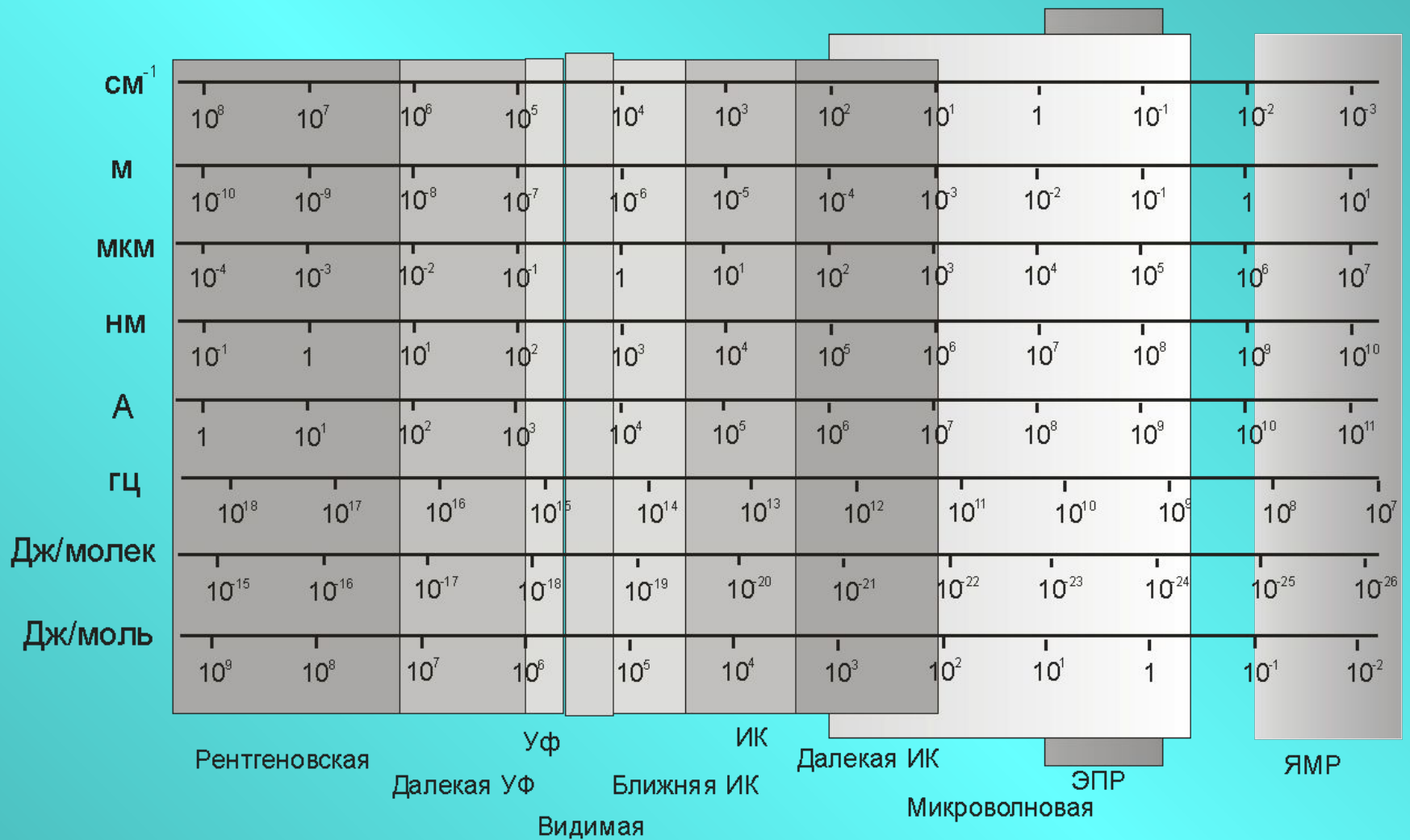
$$E_e \sim 10000-100000 \text{ см}^{-1}$$

$$E_v \sim 50-4000 \text{ см}^{-1}$$

$$E_r \sim 0,1-200 \text{ см}^{-1}$$



Шкала электромагнитных волн



Диапазоны значений частот и длин волн в спектроскопии

Спектры	Частоты, Гц	Длины волн	Единицы измерений
ЯГР	$10^{18}-10^{21}$	~ 3 пм	мм/с
Рентгеновские	$10^{17}-10^{18}$	3 нм — 3 пм	эВ
Фотоэлектронные	$10^{14}-10^{16}$	3 — 700 нм	эВ
Электронные	$10^{14}-10^{16}$	3 — 700 нм	нм
Колебательные	$10^{12}-10^{14}$	3 мкм — 3 мм	см^{-1}
Вращательные	$10^{10}-10^{12}$	3 см — 0,03 мм	МГц
ЭПР	10^9-10^{11}	~ 3 см	МГц
ЯМР	10^7-10^8	~ 5 м	МГц
ЯКР	10^6-10^9	30 — 300 м	МГц