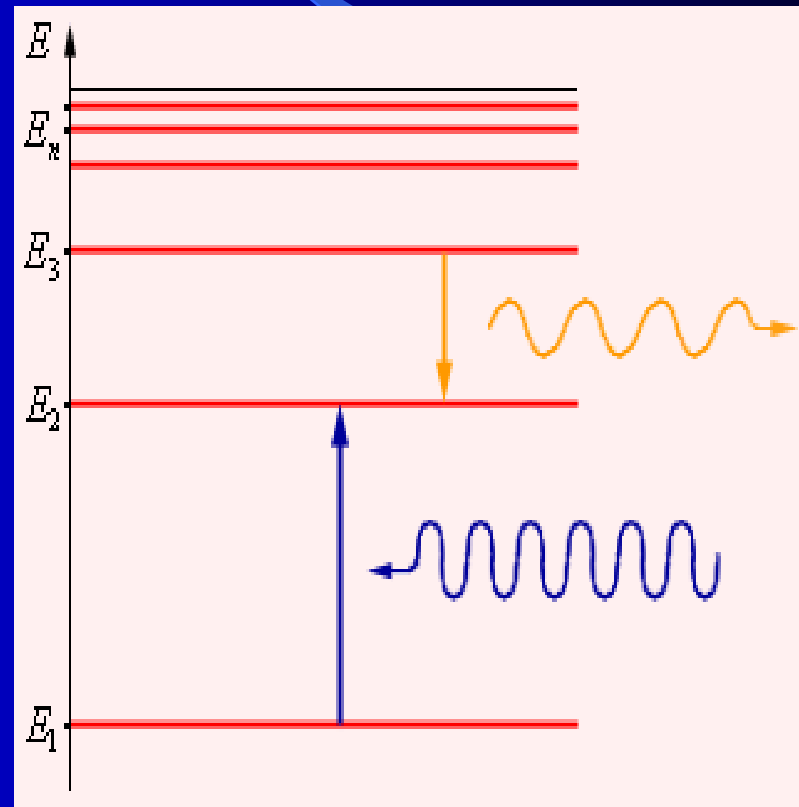


Основные представления о квантовой теории
излучения света атомами и молекулами.
Модель двухуровневой системы.
Взаимодействие двухуровневой системы с
излучением: спонтанные и вынужденные
переходы. Коэффициенты Эйнштейна.

Многоуровневые системы. Явление
люминесценции

Постулаты Бора

- *Первый постулат Бора* (постулат стационарных состояний) гласит: атомная система может находиться только в особых *стационарных* или *квантовых* состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия E_n . В стационарных состояниях атом не излучает.



Постулаты Бора

- *Второй постулат Бора (правило частот)* формулируется следующим образом: при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_n в другое стационарное состояние с энергией E_m излучается или поглощается квант, энергия которого равна разности энергий стационарных состояний:

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n$$

Полная механическая энергия

энергия

системы из атомного ядра и электрона, обращающегося по стационарной круговой орбите радиусом r_n равна

$$E_n = E_k + E_p = \frac{m_e V^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

$$E_n = - \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} * \frac{1}{n^2},$$

n — главное квантовое число

- Согласно второму постулату Бора, при переходе электрона с одной стационарной орбиты с энергией E_n на другую стационарную орбиту с энергией $E_m < E_n$ атом испускает квант света, частота которого равна

$$\nu_{nm} = \frac{\Delta E_{nm}}{h} = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$R = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3}$$

$$R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$$

Стационарные орбиты атома водорода и образование спектральных серий

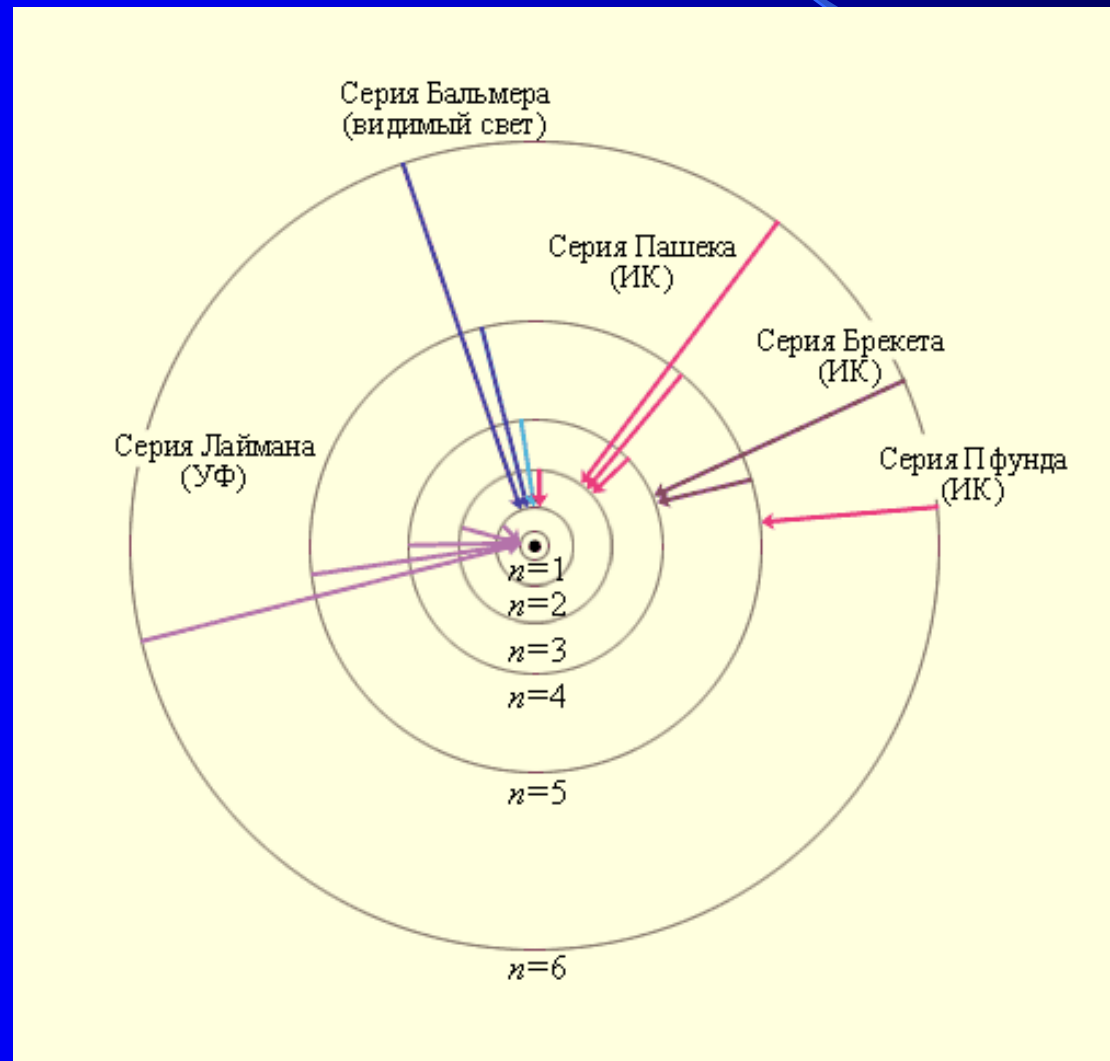
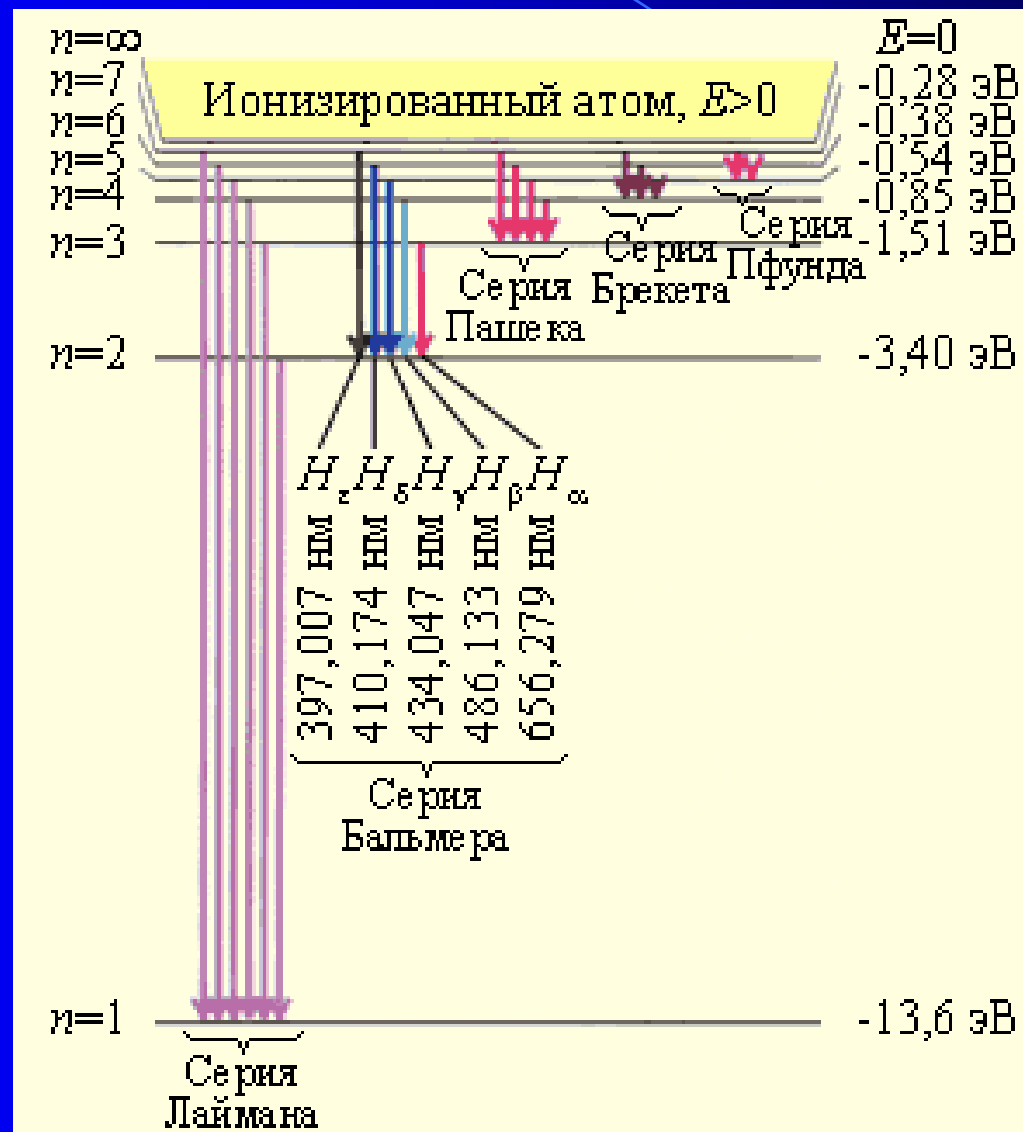
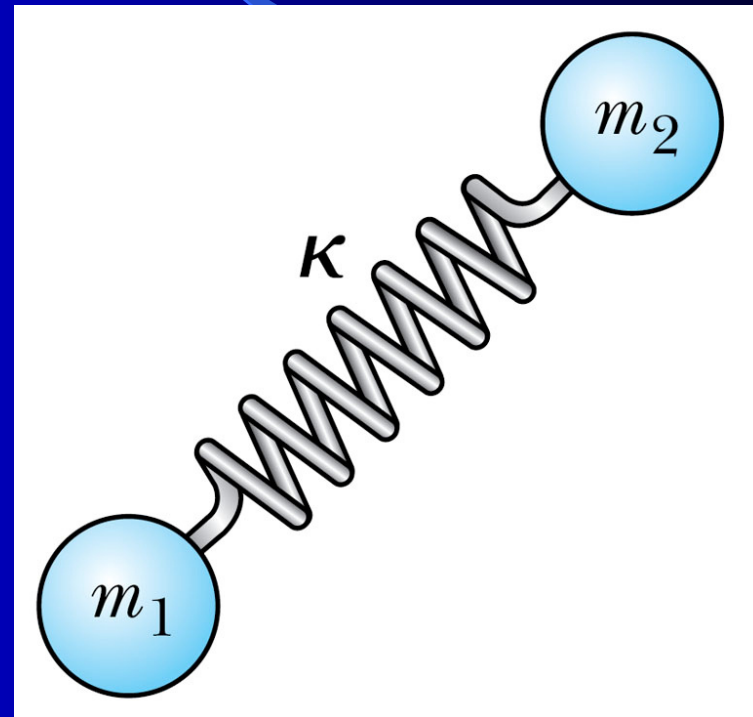


Диаграмма энергетических уровней атома водорода



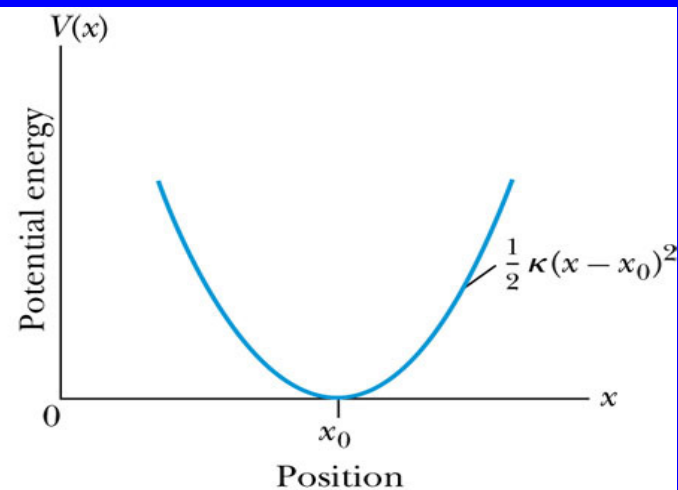
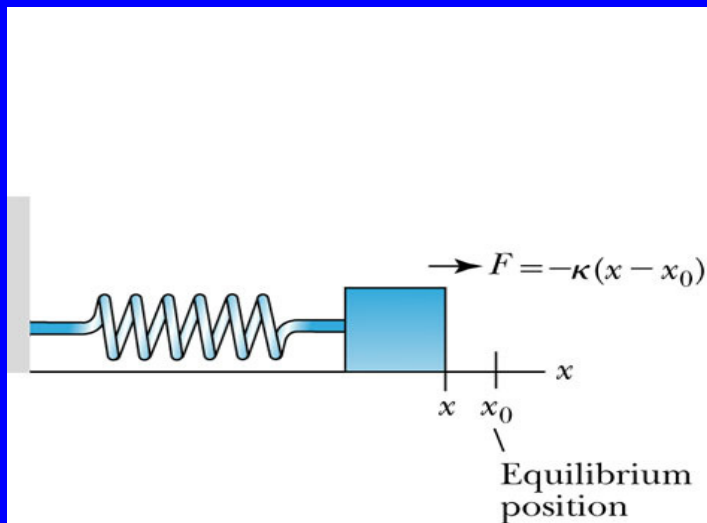
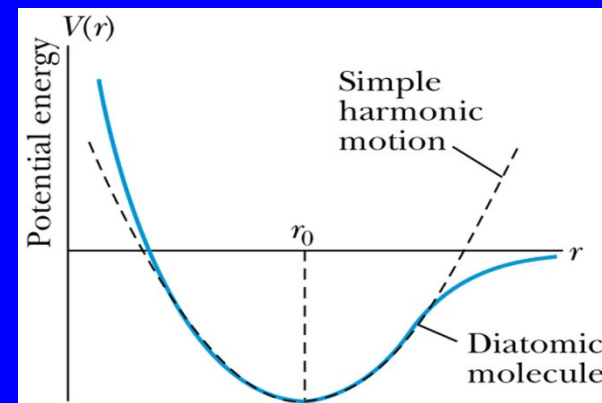
Колебательные состояния

- Возбуждаются колебательные моды.
- Колебания возникают из-за температуры.
- За счет взаимодействия со светом эти колебания усиливаются.
- Модель молекулы с двумя атомами



Колебательное движение: простой гармонический осциллятор

- простой гармонический осциллятор описывает хорошо не только двухатомную молекулу, но и колебания многоатомной молекулы

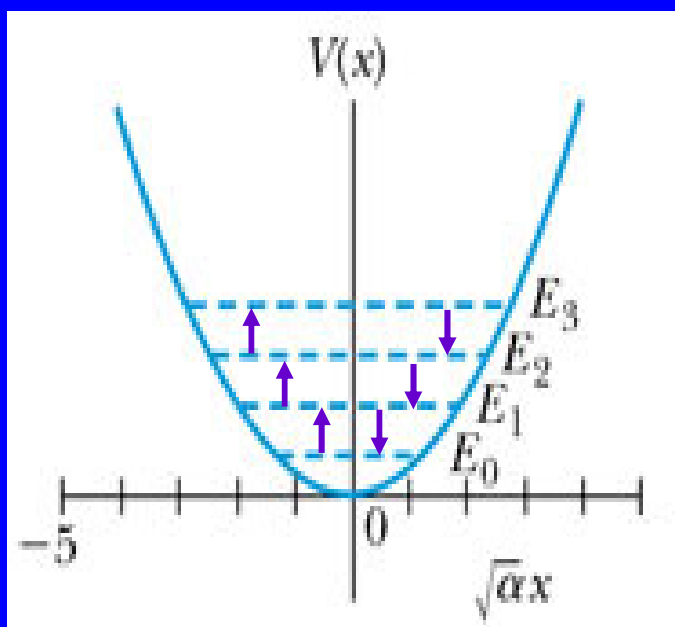


Колебательные состояния

- Энергетические уровни для квантово-механического осциллятора

$$E_{\text{колеб}} = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

n колебательное квантовое число. Не путать с n , главным квантовым числом электронного состояния.

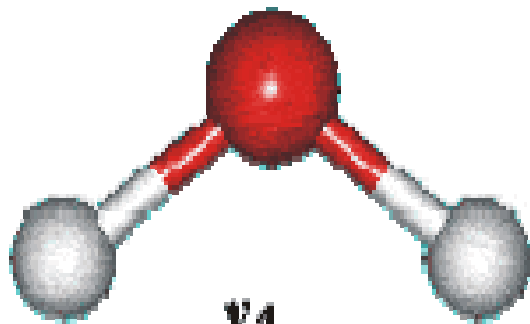


Правило для колебательных переходов:

$$\Delta n = \pm 1$$

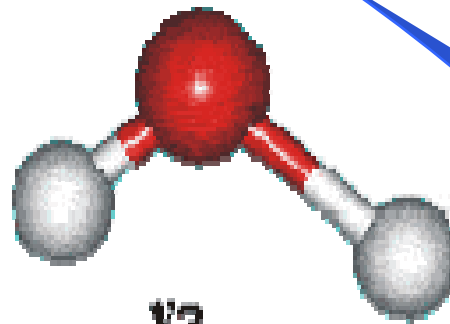
Только одна спектральная линия ω !

Колебания в воде



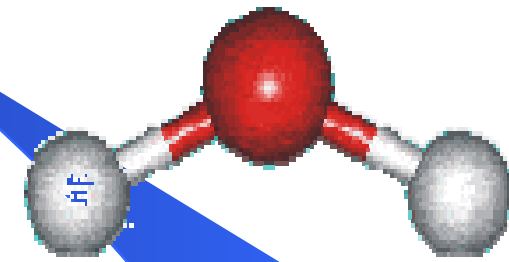
ν_1

symmetric stretch



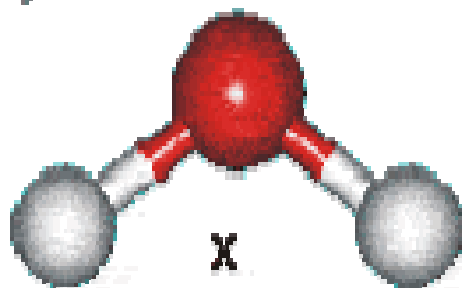
ν_3

asymmetric stretch

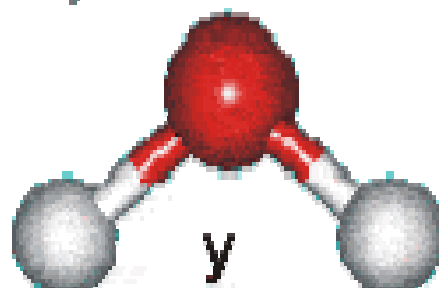


ν_2

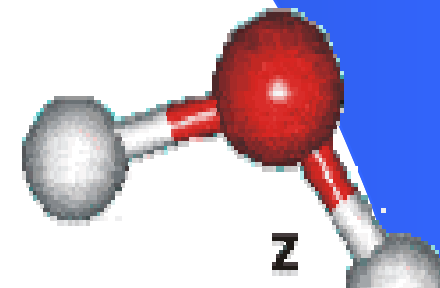
bend



x



y

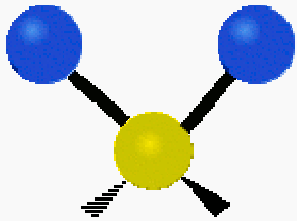
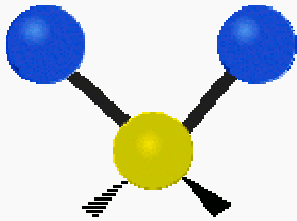
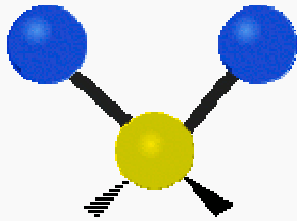
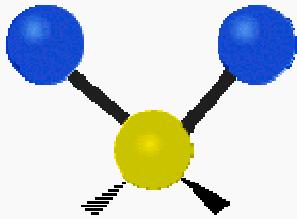
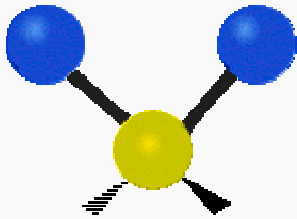
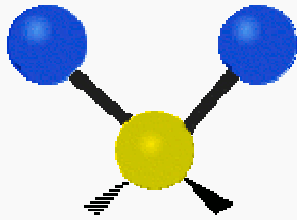


z

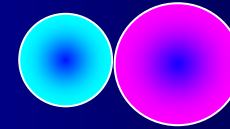
librations

СН₂ колебания

Углеродно-водородные связи важны для химических процессов в живых организмах

Symmetrical stretching	Antisymmetrical stretching	«Расшипление»
 —	 —	 —
Качание	качание	кручение
		

Вращательные состояния



Двухатомная молекула

- В атомной молекуле два атома могут вращаться как одно целое (модель жесткого ротатора).
- Для вращающейся системы, кинетическая энергия может быть определена через угловой момент и момент инерции.

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$$

Вращательные состояния

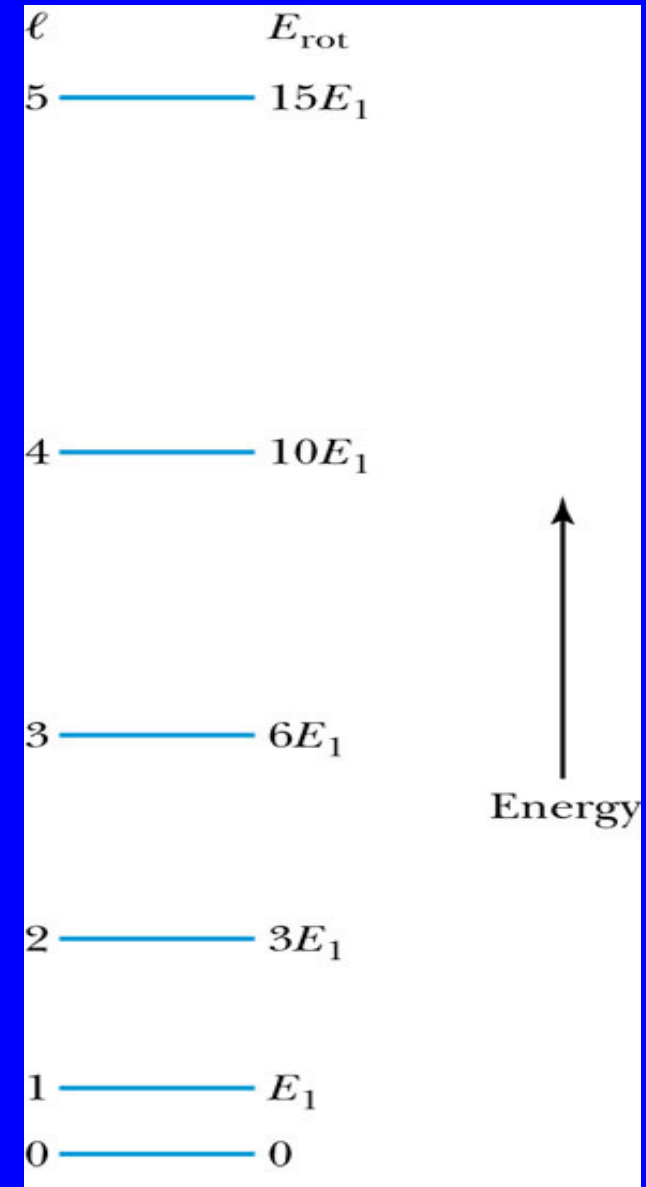
- L квантуется

$$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar$$

- Уровни энергии

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2I}$$

- E_{rot} функция квантового числа ℓ



Комбинация колебания и вращения

- Возможно возбуждение вращательных и колебательных мод одновременно .

- Общая энергия простой колебательно-вращательной системы:

$$E = E_{rot} + E_{vibr} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2I} + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

- Переходы с $\ell + 1$ на ℓ :
- Фотоны имеют энергию
- при постоянном интервале
- (плюс разница в
- колебательной энергии:

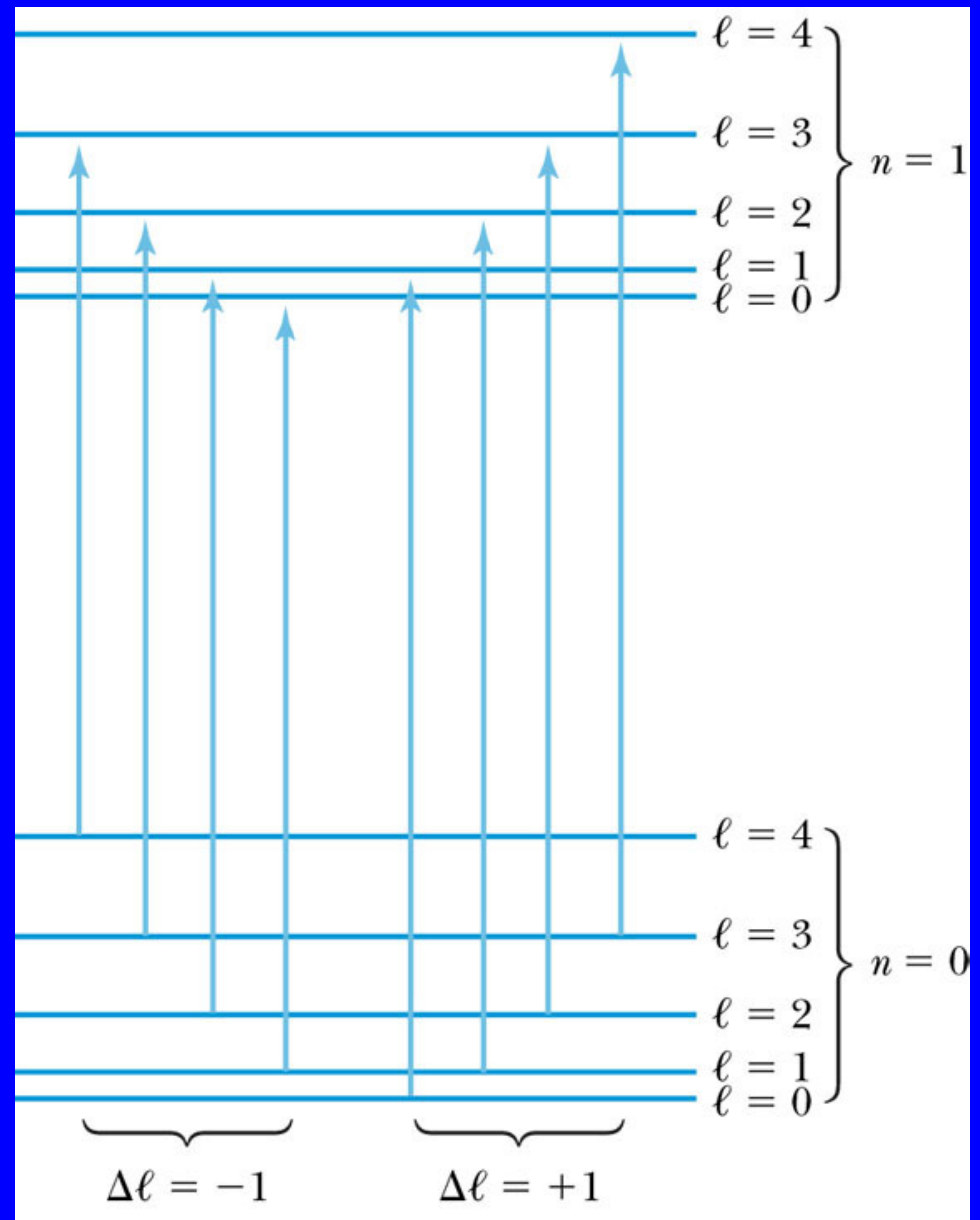
$$\begin{aligned} E_{ph} &= \frac{\hbar^2}{2I} [(\ell + 1)(\ell + 2) - \ell(\ell + 1)] \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} [\ell^2 + 3\ell + 2 - \ell^2 - \ell] = \frac{\hbar^2}{I} (\ell + 1) \end{aligned}$$

Комбинация колебания и вращения

● ΔE

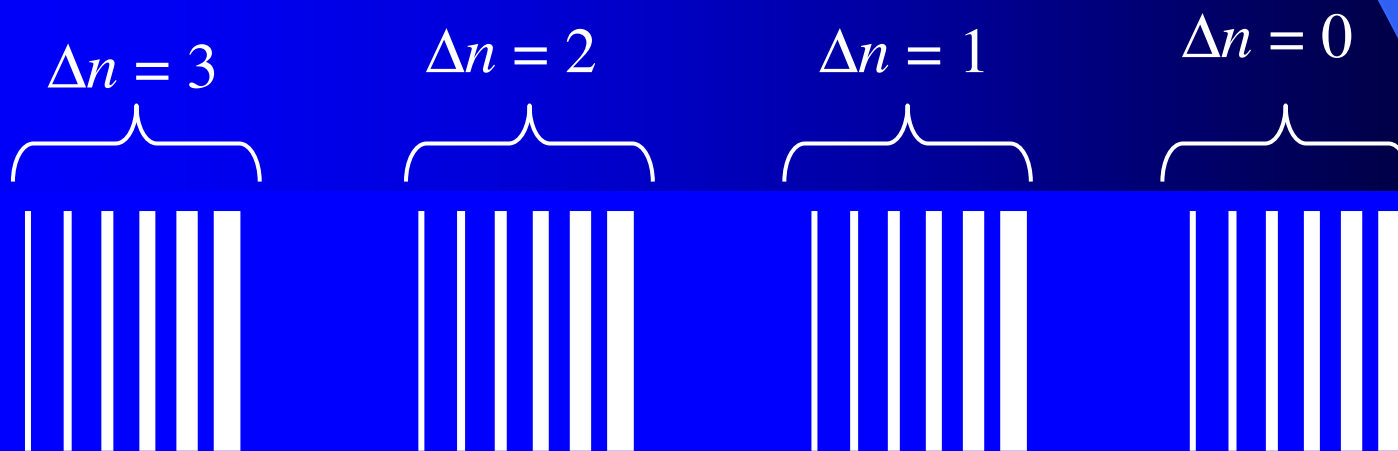
увеличивается линейно с ℓ .

● Многие переходы запрещены правилами отбора, которые требуют $\Delta \ell = \pm 1$ и $\Delta n = \pm 1$



Комбинация колебания и вращения

- Спектры излучения (и поглощения) зависят от ℓ .
- energy. Чем выше энергия начального уровня, тем больше энергия фотона
- Колебательная энергия больше вращательной. Для двухатомной молекулы, эта разность энергий приводит к зонной структуре.
- Однако интенсивность линий зависит от заселенности состояний и колебательных правил отбора.



Длина волны \rightarrow

Частоты движений в атомах и молекулах

- Колебания электрона вокруг ядра

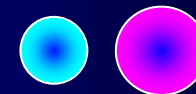
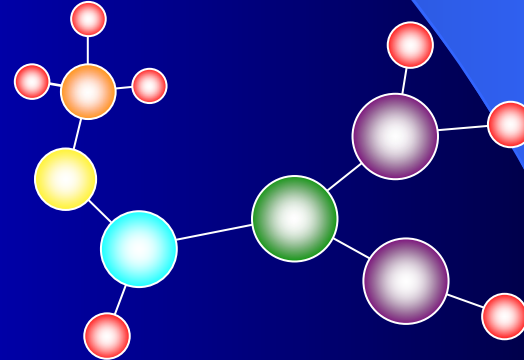
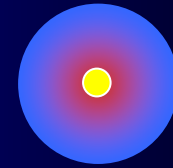
- : $\sim 10^{14} - 10^{17}$ циклов в секунду.

- Колебания атомов в молекуле:

- $\sim 10^{11} - 10^{13}$ циклов в секунду.

- Вращение молекулы как целого

- : $\sim 10^9 - 10^{10}$ циклов в секунду.



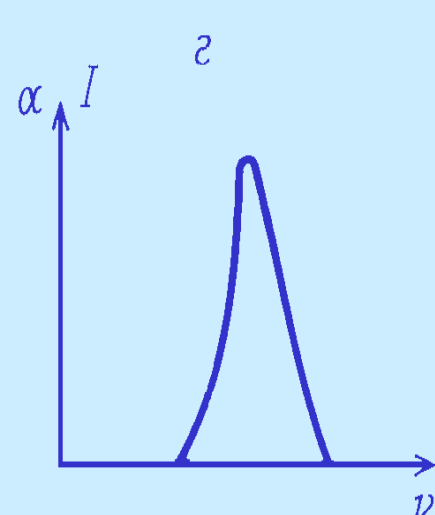
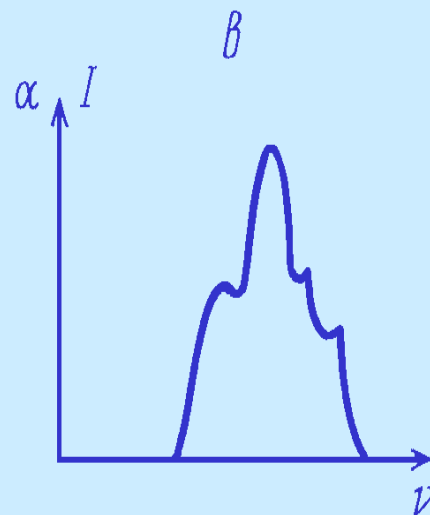
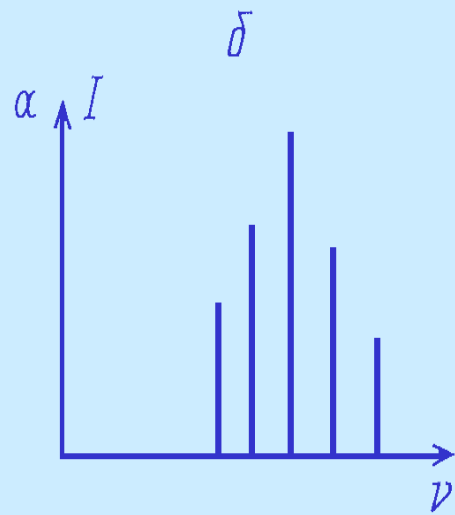
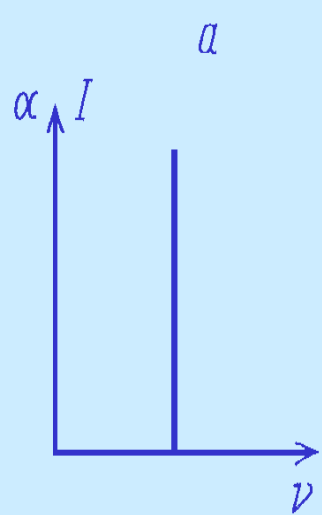
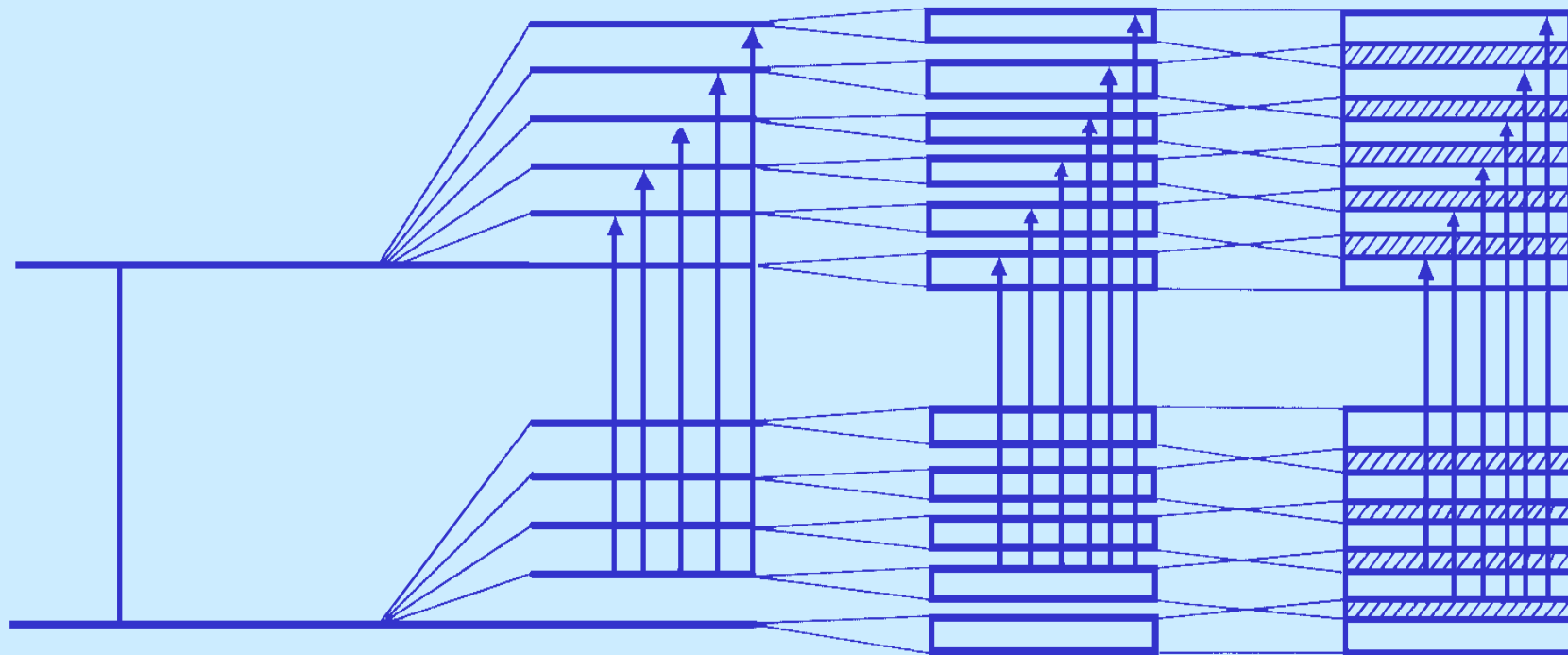
С учетом электронных энергетических уровней

- Энергетические уровни типичной большой молекулы:

$$E = E_{\text{элект}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{вращ}}$$



В результате молекулы имеют очень сложный спектр,



Люминесценция

The background features a gradient from dark blue to black. A bright blue, curved shape resembling a light beam or a stylized 'L' is positioned in the lower-left quadrant, pointing towards the center.

***Классификация
процессов
люминесценции***

классификация типов люминесценции

```
graph TD; A[классификация типов люминесценции] --- B[продолжительность процесса]; A --- C[виды возбуждения]; A --- D[кинетика люминесценции];
```

продолжительность процесса

виды возбуждения

кинетика люминесценции

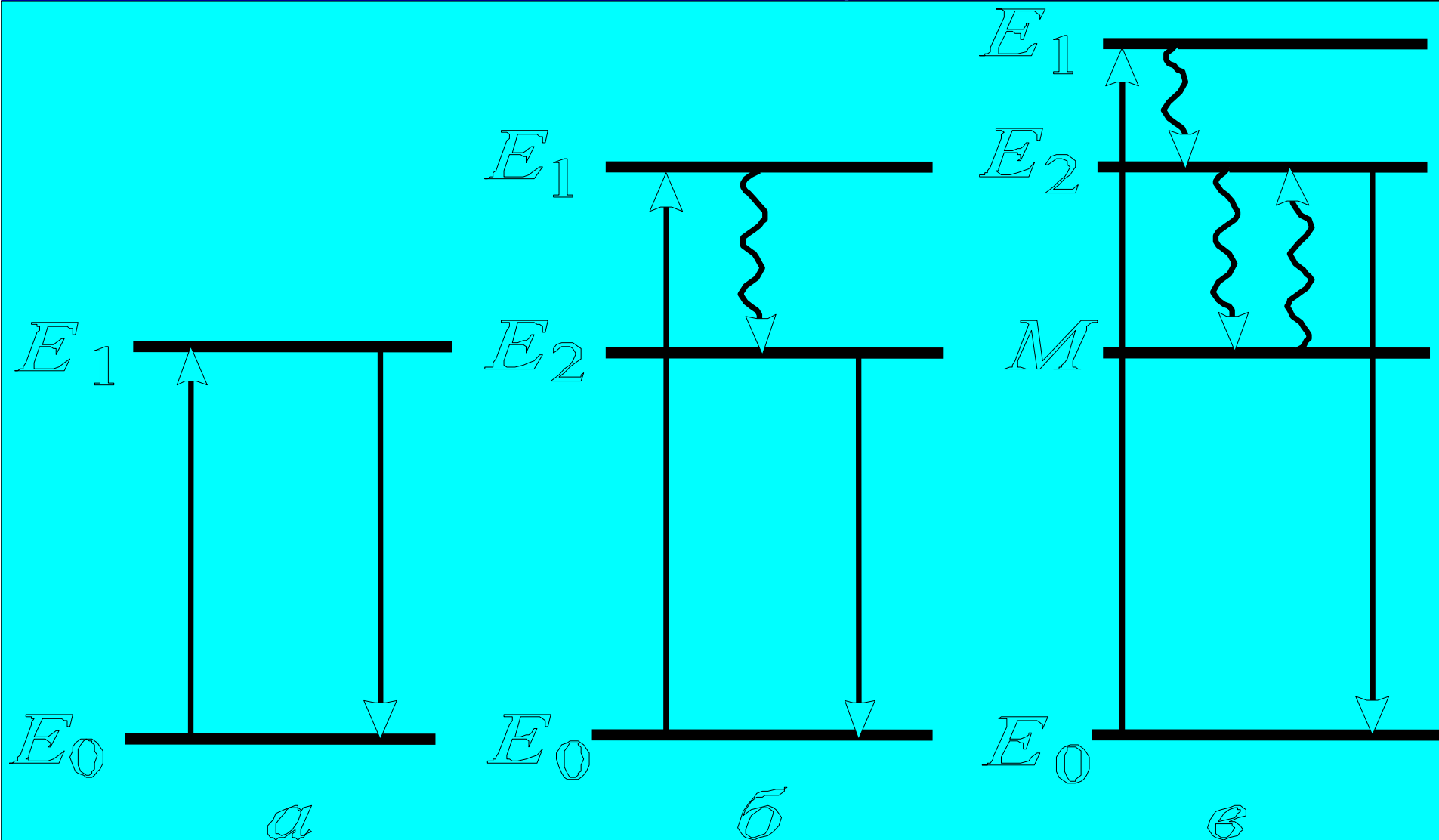
Виды возбуждения

- Фотолюминесценция
- Катодолюминесценция
- Хемилюминесценция
- Рентгенолюминесценция

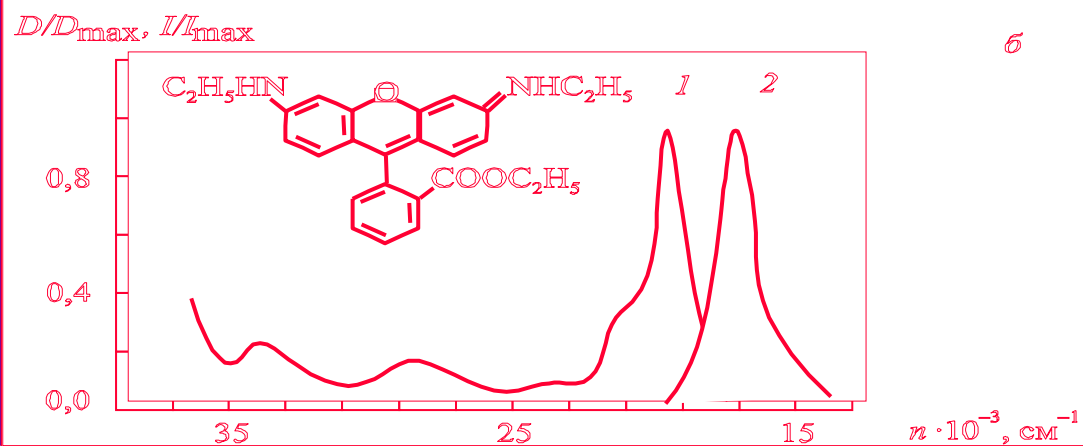
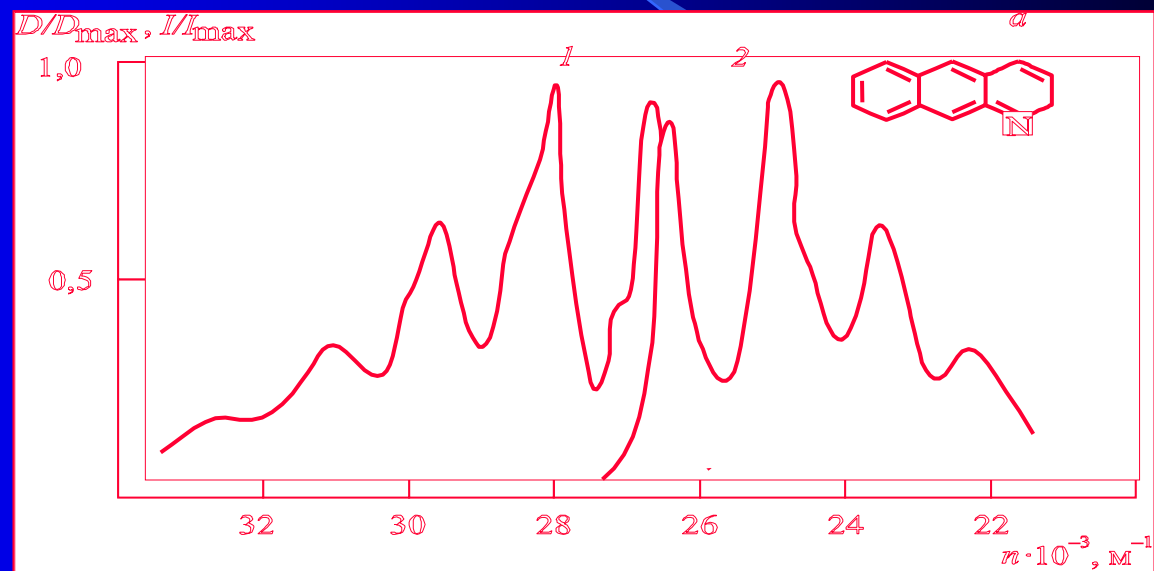
Длительность

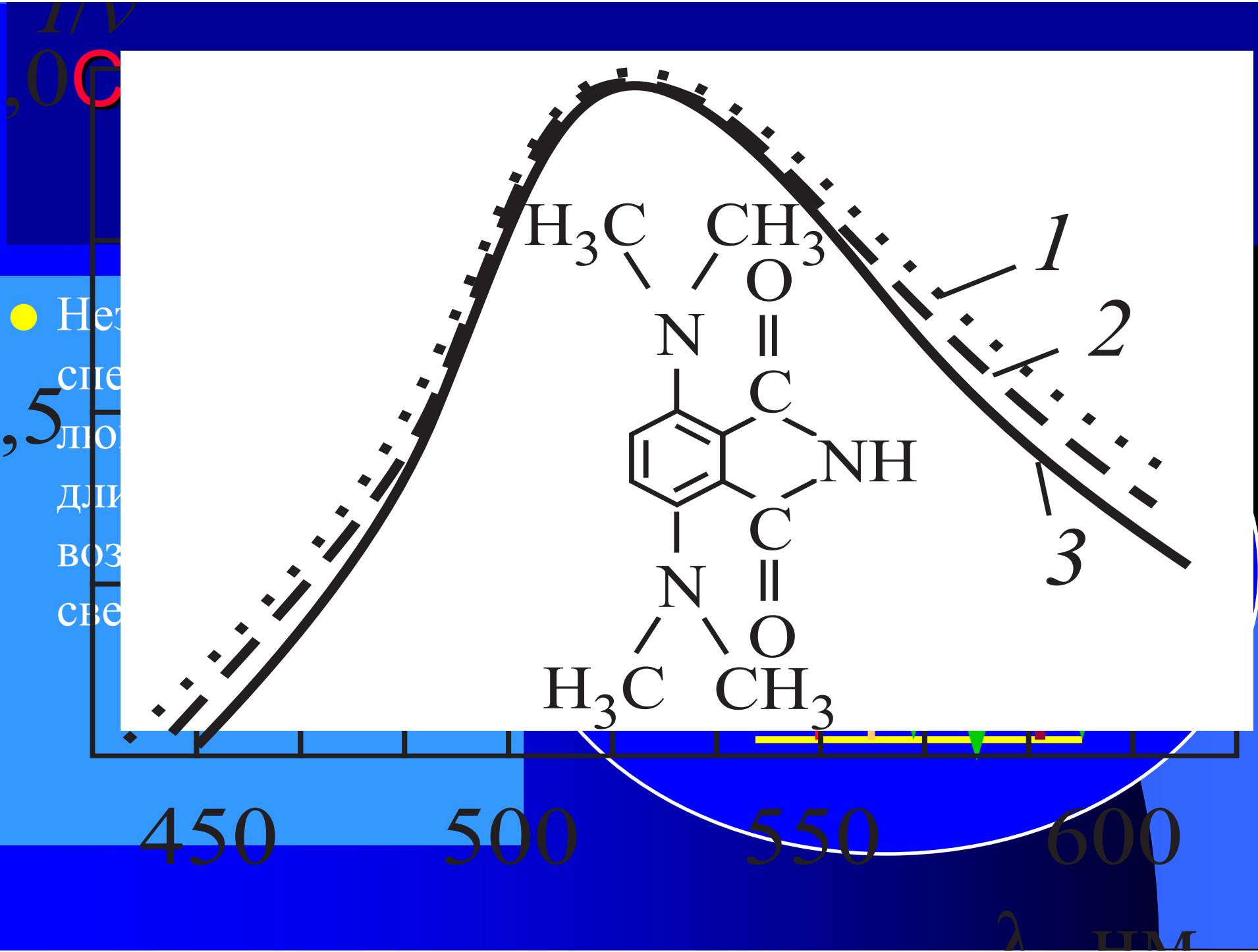
- **Флуоресценция**
- **Фосфоресценция**
- **Замедленная
флуоресценция**

Кинетика

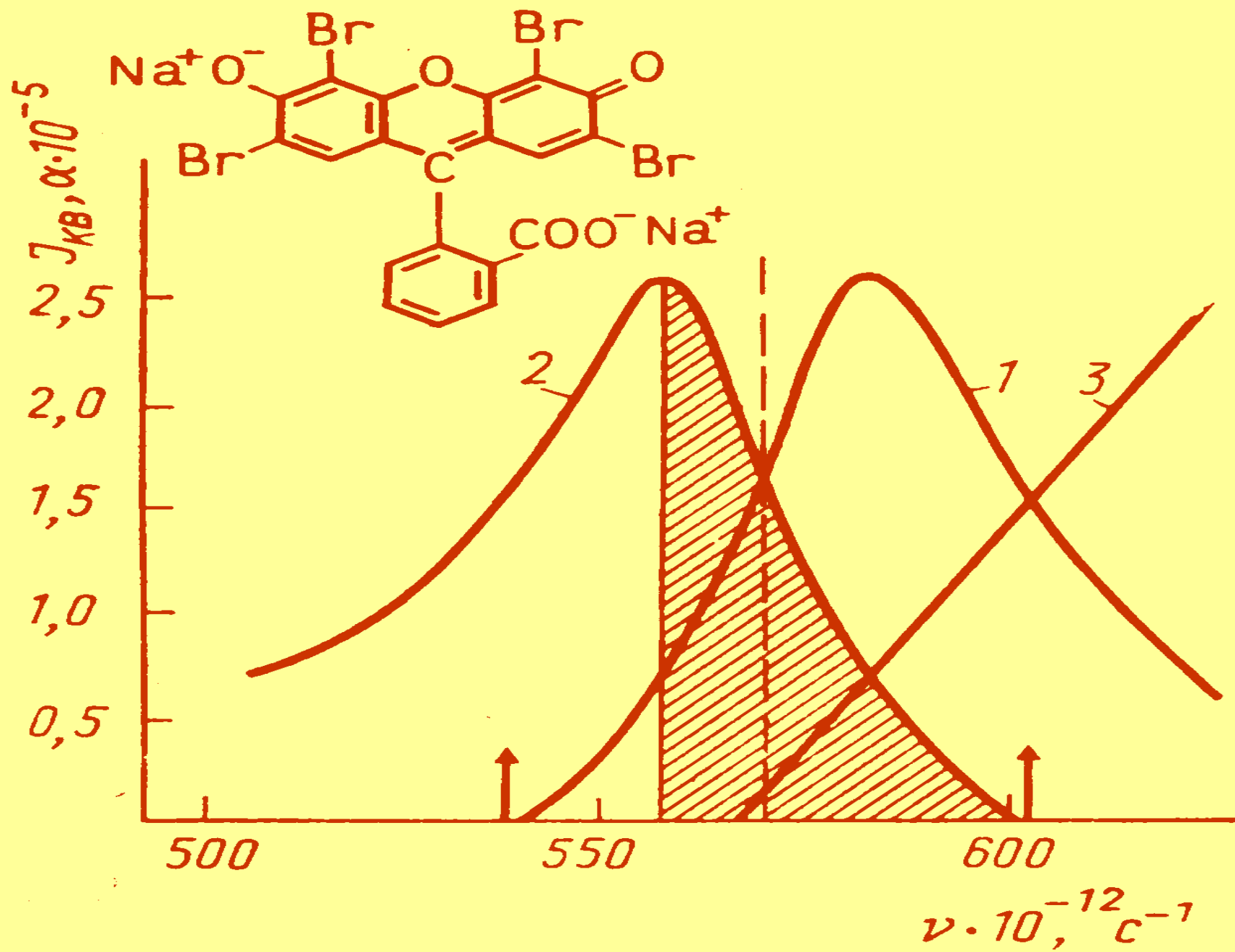


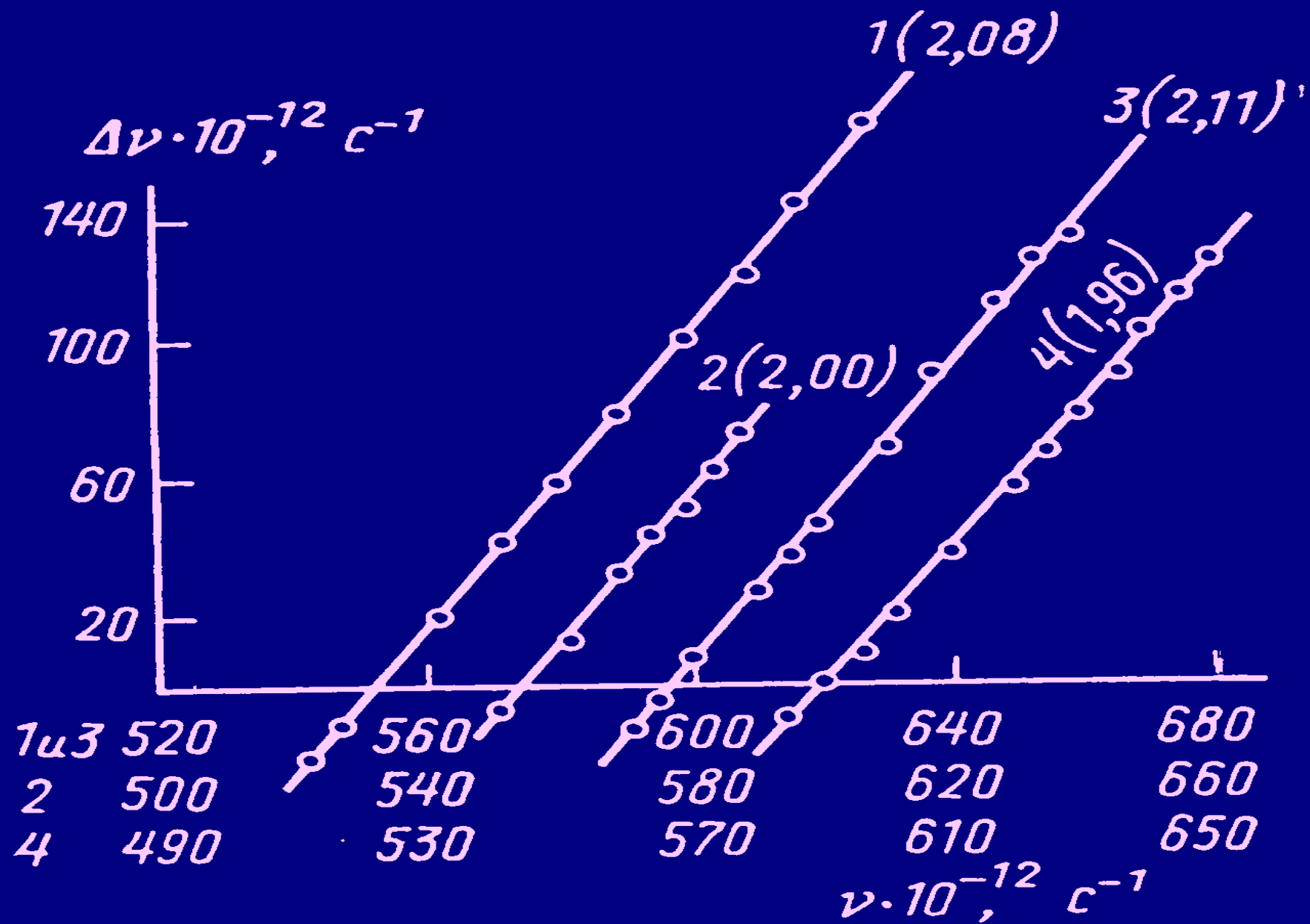
Спектры





● Неэ
спе
лю
дли
воз
све





Спектральные закономерности люминесценции

- Универсальное соотношение Степанова

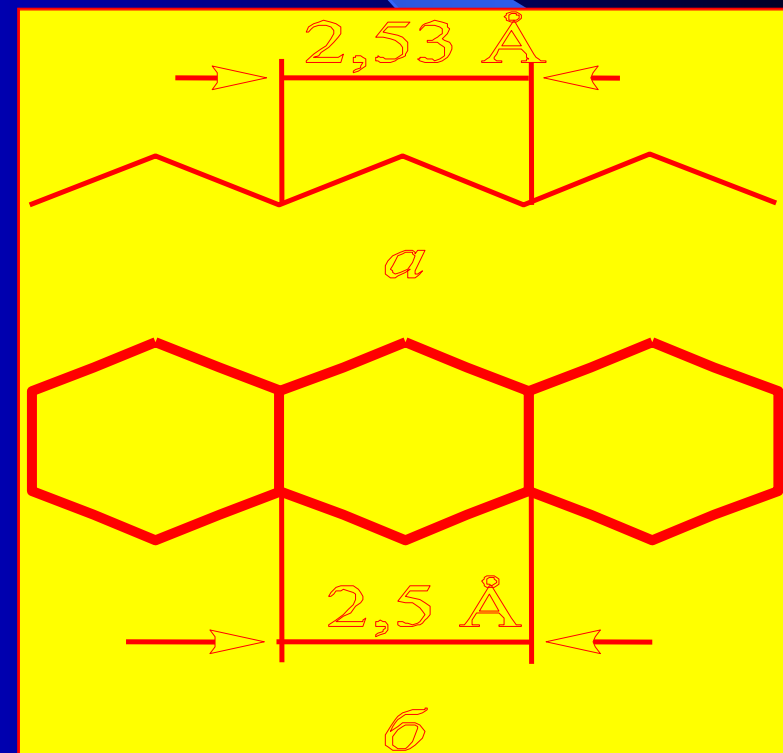
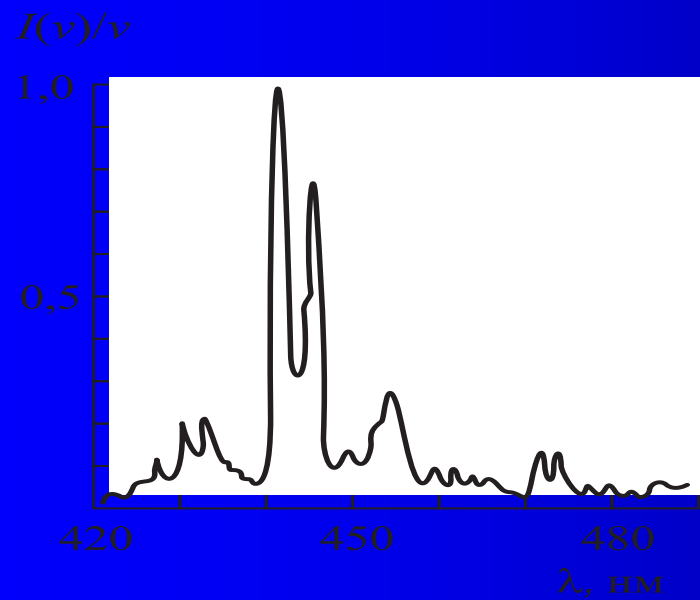
$$\frac{I}{\alpha} = D(T) \nu^3 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

Спектральные закономерности люминесценции

- Независимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света
- Закон Стокса-Люммеля
- Правило зеркальной симметрии
- Универсальное соотношение Степанова

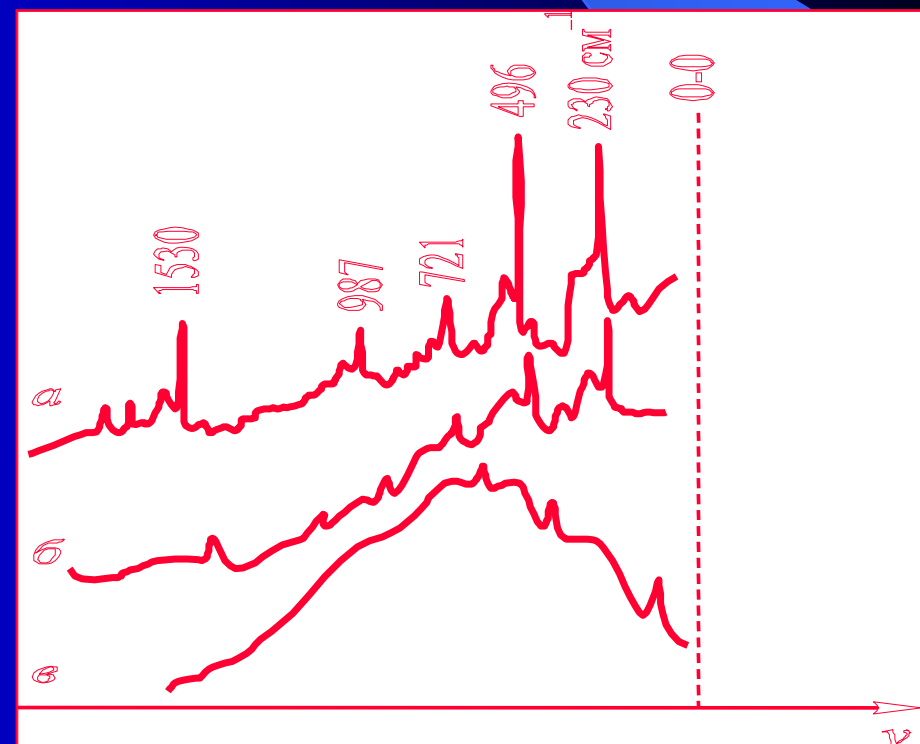
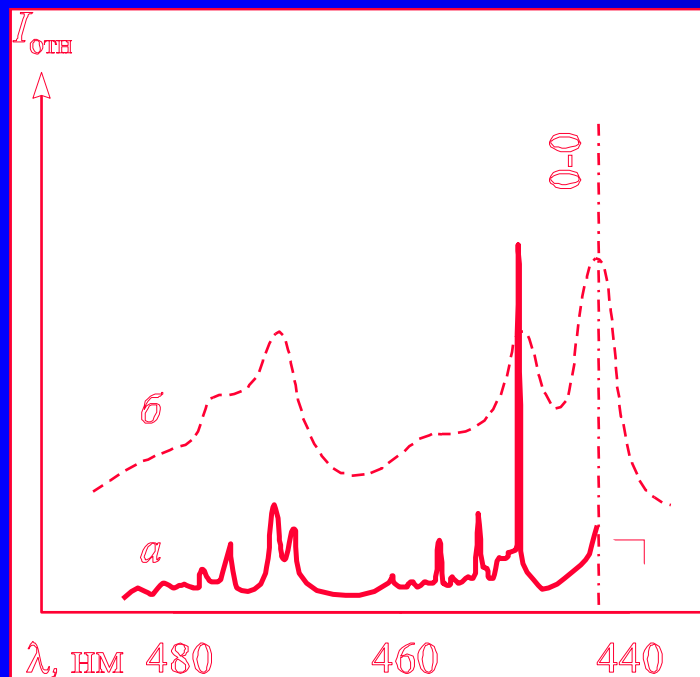
Квазилинейчатые спектры поглощения и люминесценции

- Эффект Шпольского



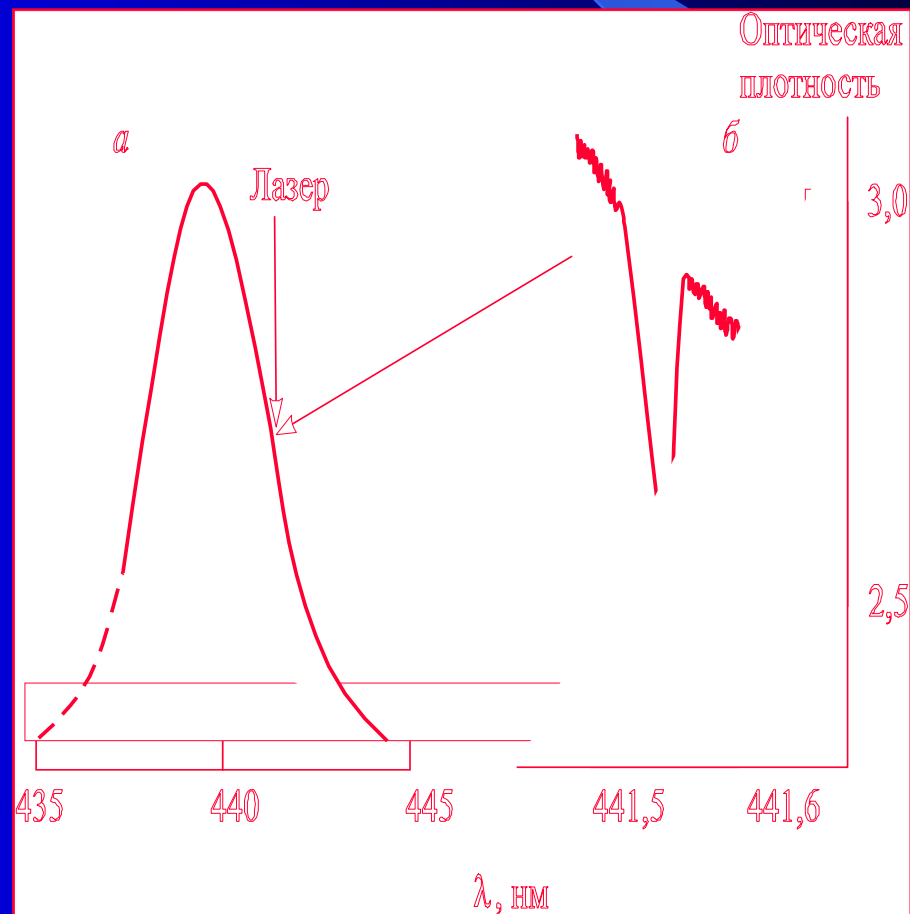
Квазилинейчатые спектры поглощения и люминесценции

- Основные принципы селективной спектроскопии

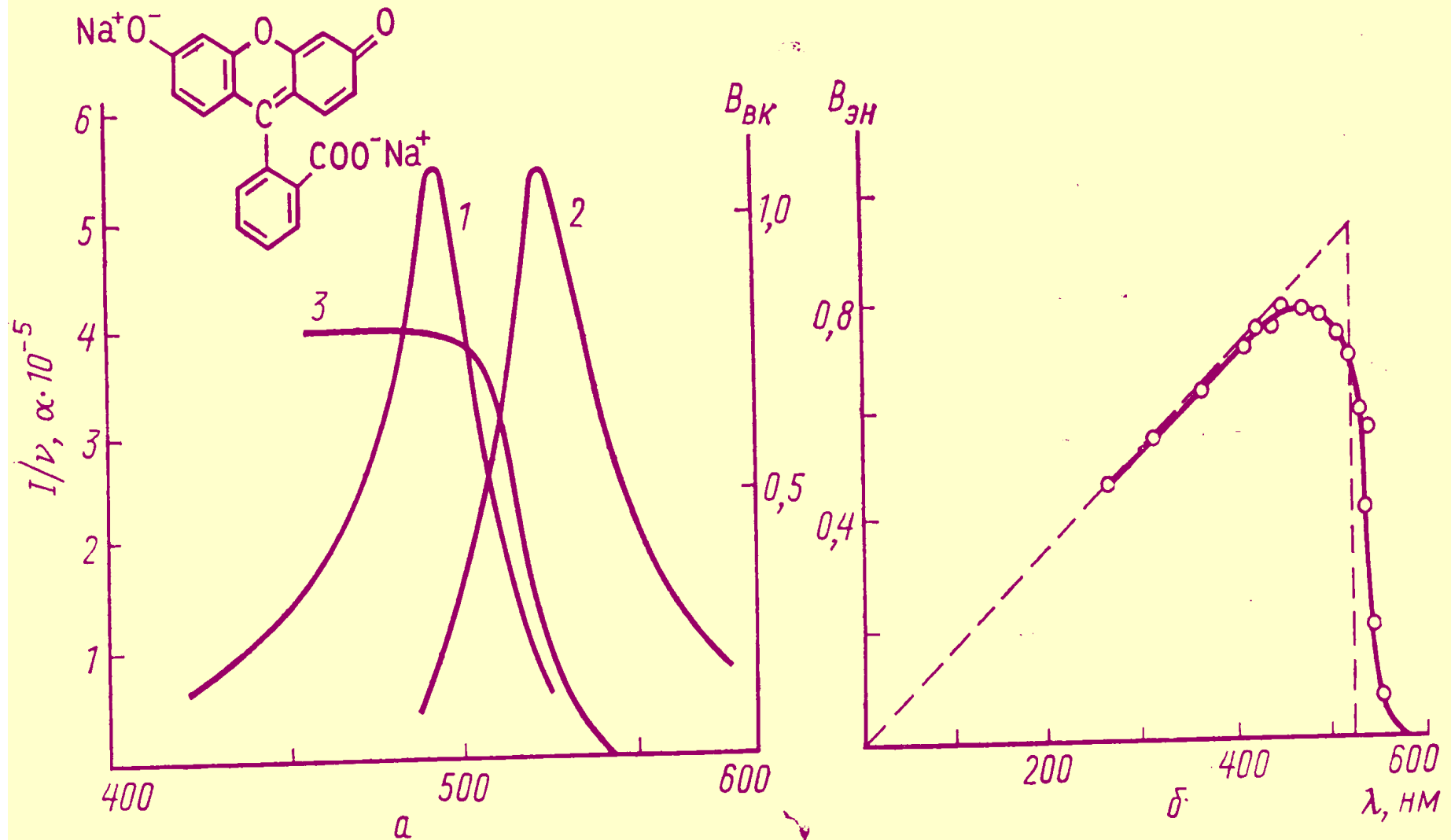


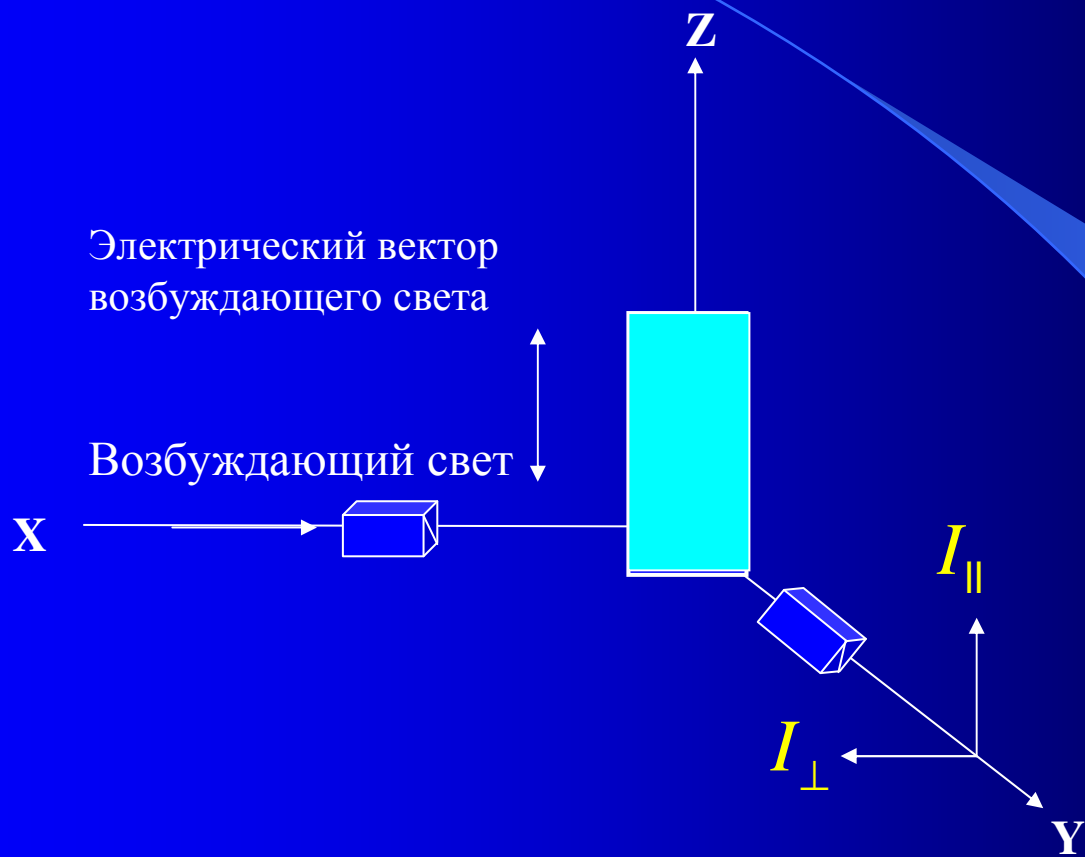
Квазилинейчатые спектры поглощения и люминесценции

- «Спектры выжигания»



Закон Вавилова





$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$$

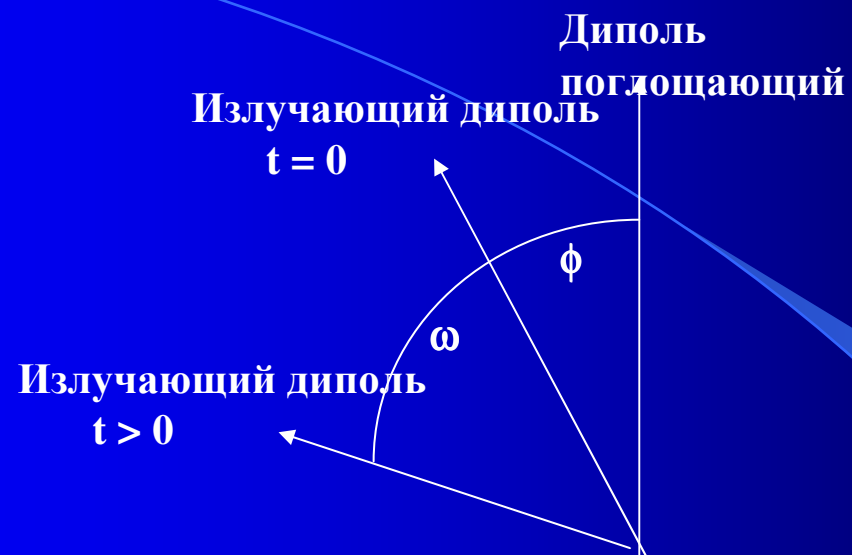
$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$$

$$r = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{3} \right)^{-1}$$

$$r = \frac{2P}{3 - P}$$

:

P	r
0.50	0.40
0.30	0.22
0.10	0.069

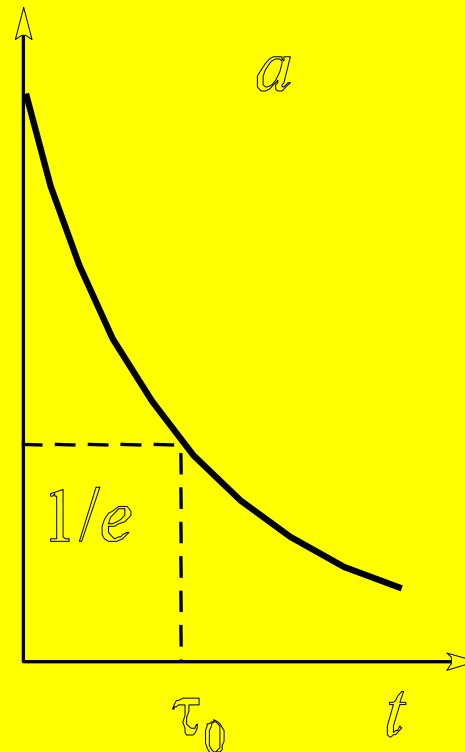


$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \left(\frac{2}{3 \cos^2 \omega - 1} \right)$$

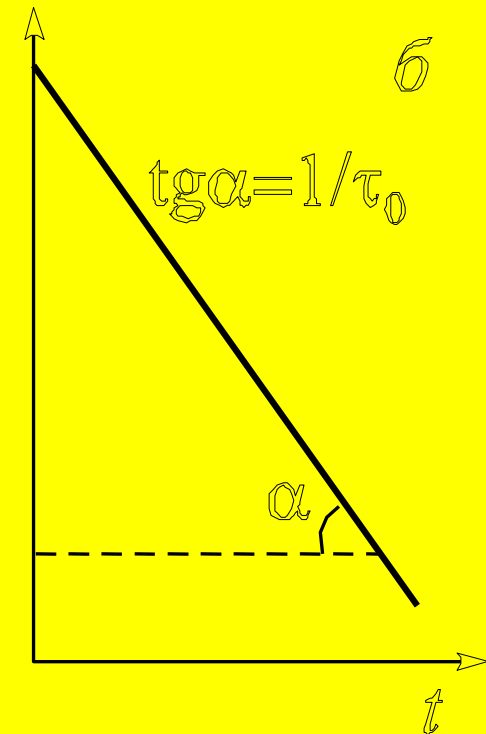
Законы затухания люминесценции

$$\frac{dN_2(t)}{N_2(0)} = Ae^{-At} dt$$

$N_2(t)$, отн. ед.



$\ln I(t)$, отн. ед.

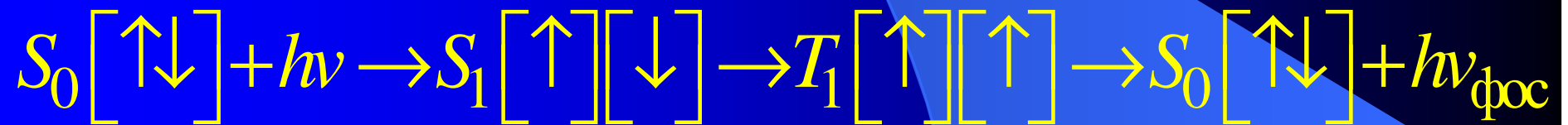


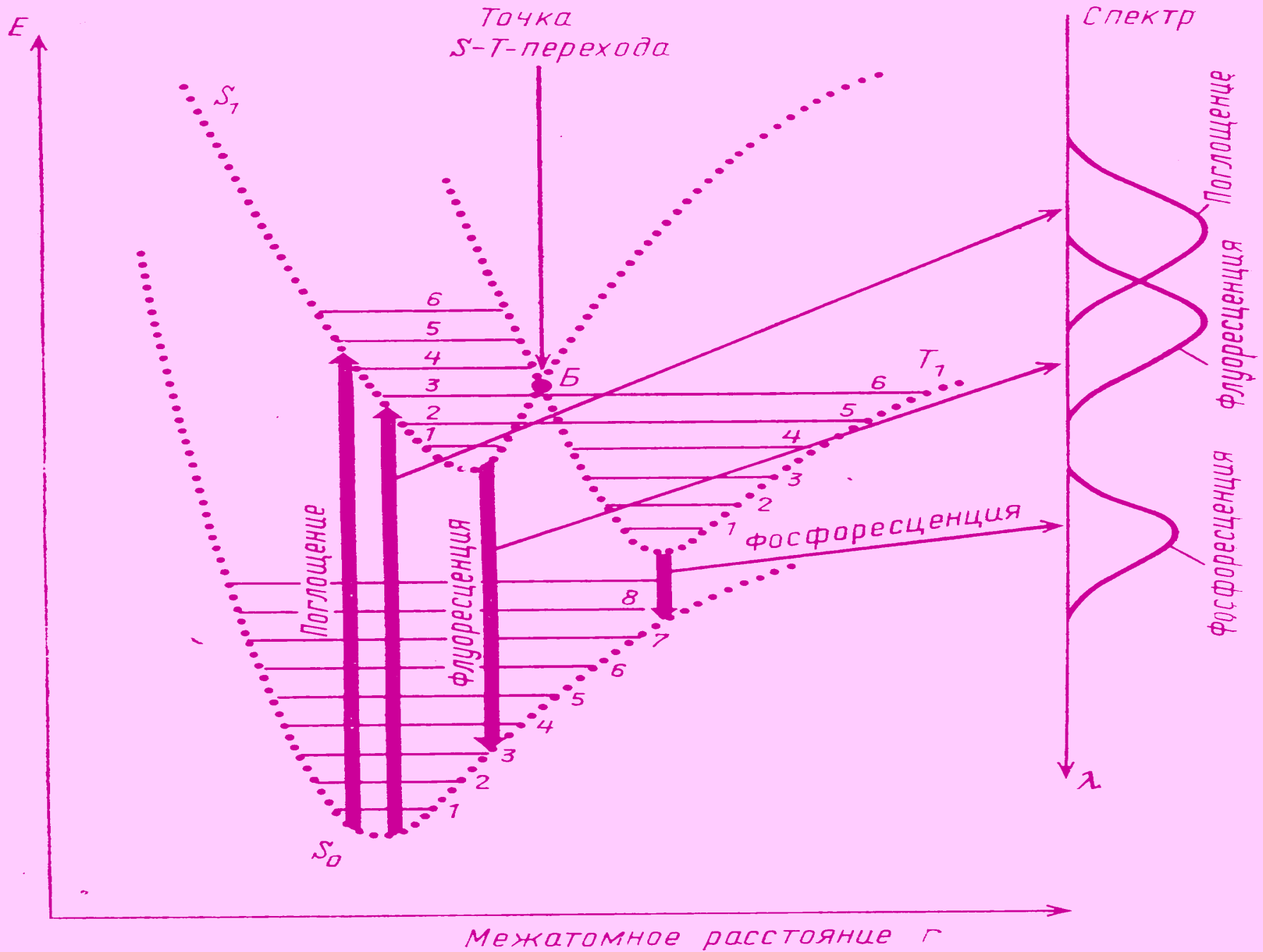
Законы затухания люминесценции

$$\tau = \frac{1}{A}$$

Длительные процессы свечения

Фосфоресценция .Внутренняя и
интекомбинационная конверсия





Процесс

$h\nu_0 + S_0 \rightarrow S_1$ (возбуждение), $I_{\text{возб}}$

$S_1 \xrightarrow{\sim\sim\sim} S_0 + \text{тепло}$
(внутренняя конверсия) $k_{\text{вк}} [S_1]$

$S_1 \xrightarrow{\sim\sim\sim} T_1 + \text{тепло}$
(интеркомбинационная конверсия) $K_{ST} [S_1]$

$T_1 \xrightarrow{\sim\sim\sim} S_0 + \text{тепло}$
(интеркомбинационная конверсия) $K_T [T_1]$

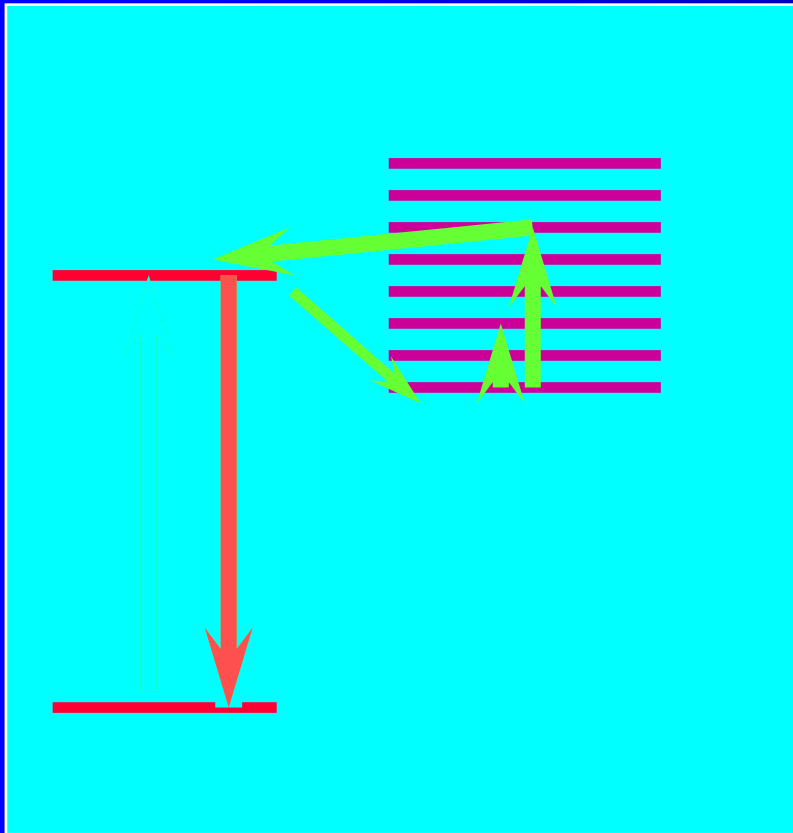
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фос}}$
(фосфоресценция), $K_{\text{фос}} [T_1]$

$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фл}}$
(флуоресценция), $K_{\text{фл}} [S_1]$

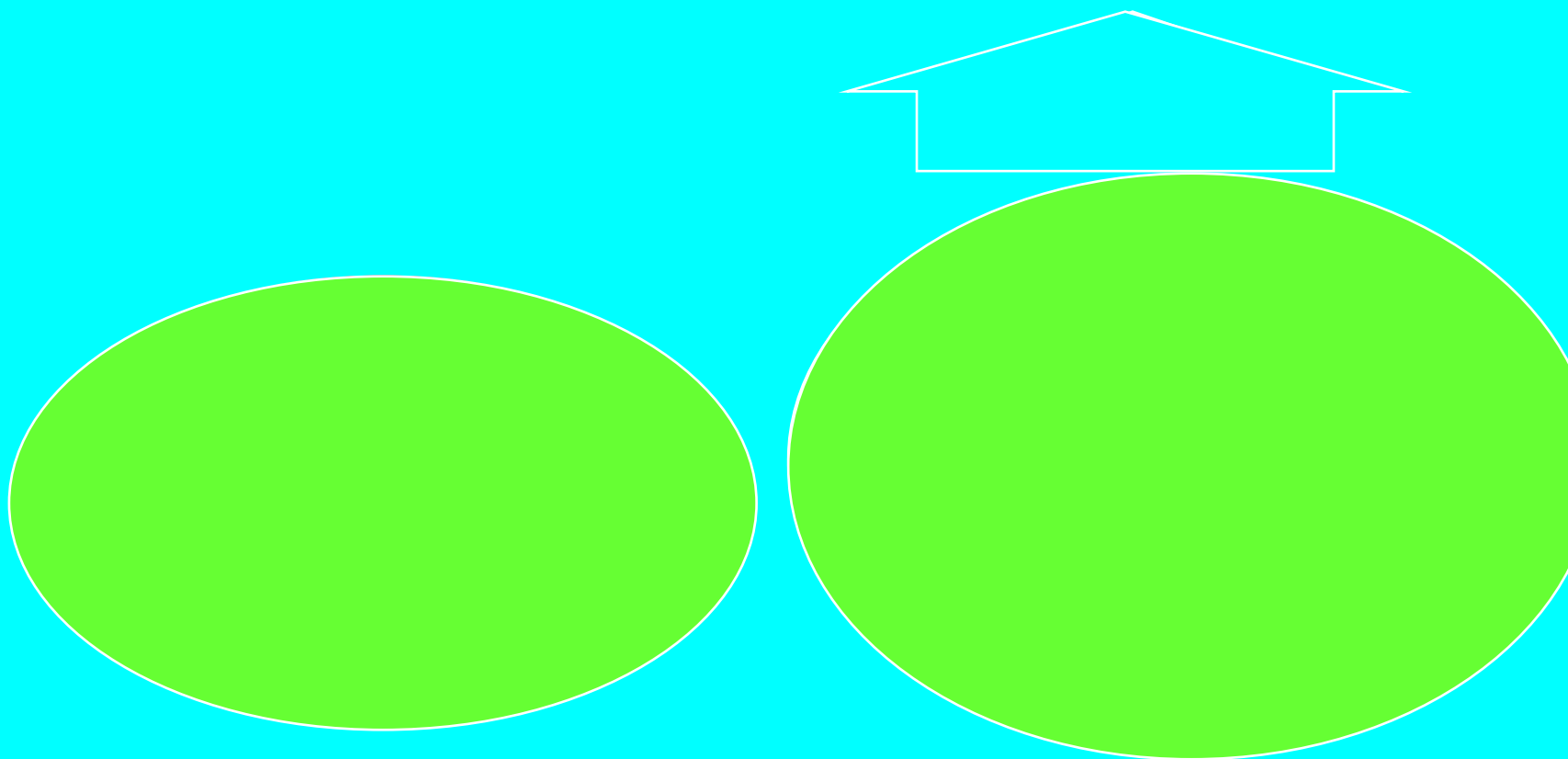
(замедленная флуоресценция) $K_e [T_1]$

Замедленная люминесценция

- Типа E



Замедленная люминесценция



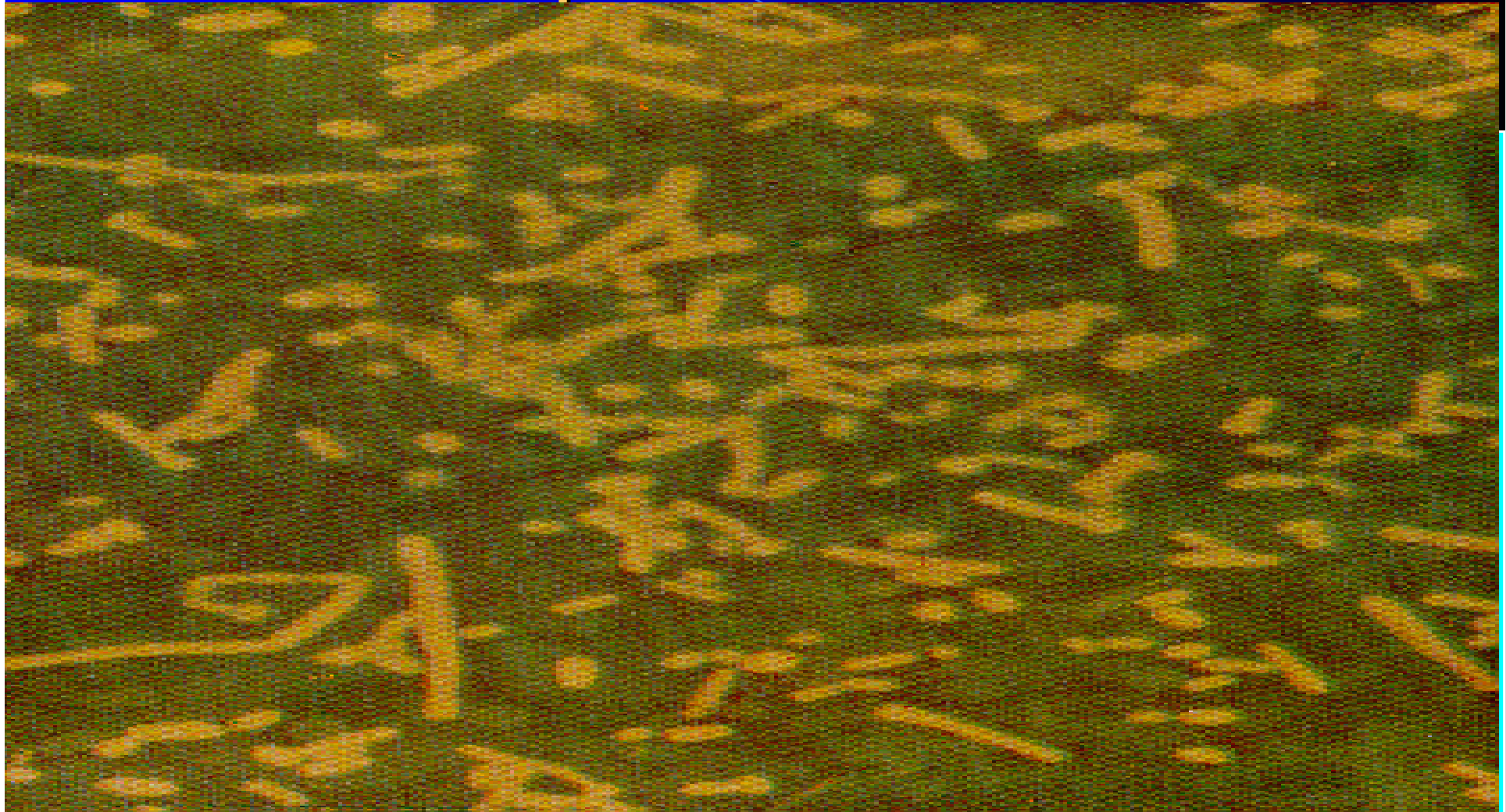
Применение люминесценции

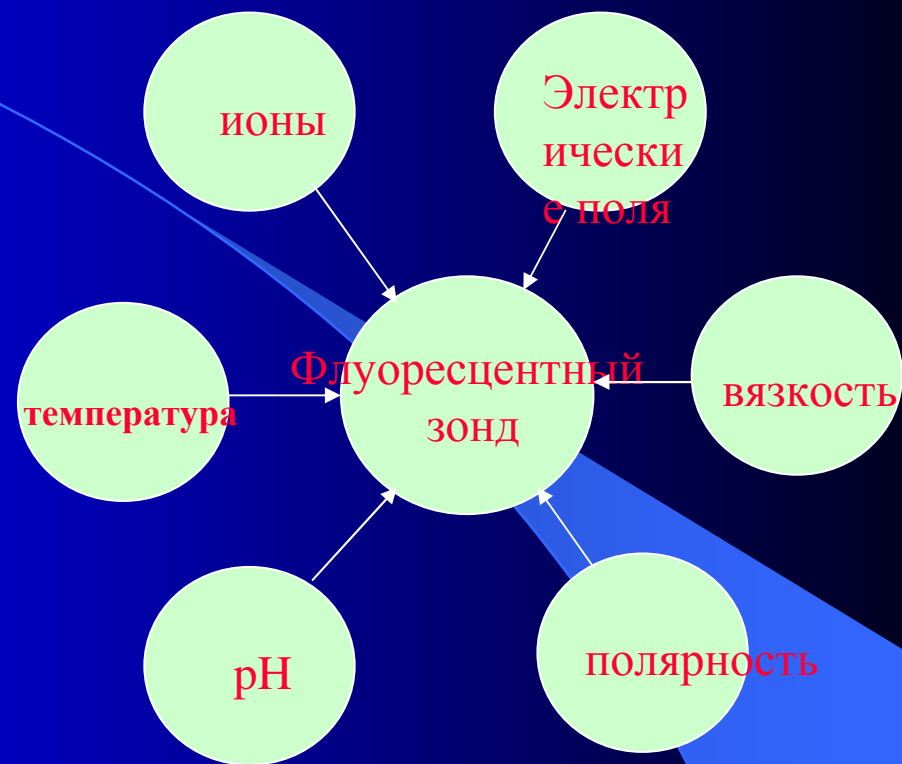
- Светотехническое применение
 - Люминесцентные лампы
 - электролюминесцентные сигнальные устройства
 - Дневные люминесцентные краски
 - “Светотехническое применение в живой природе”
- Детекторы невидимых излучений
 - Экраны для наблюдения ультрафиолетовых лучей
 - ИК излучение с помощью кристаллофосфоров
 - Рентгеноскопии (сцинтилляторы)

Применение люминесценции

- Кристаллофосфоры в электроннолучевых трубках
- Люминесцентный анализ
 - Обнаружения
 - Качественный
 - Количественный (структурный)
- Биологии
- Судебной экспертизе
- Метод люминесцентного зонда

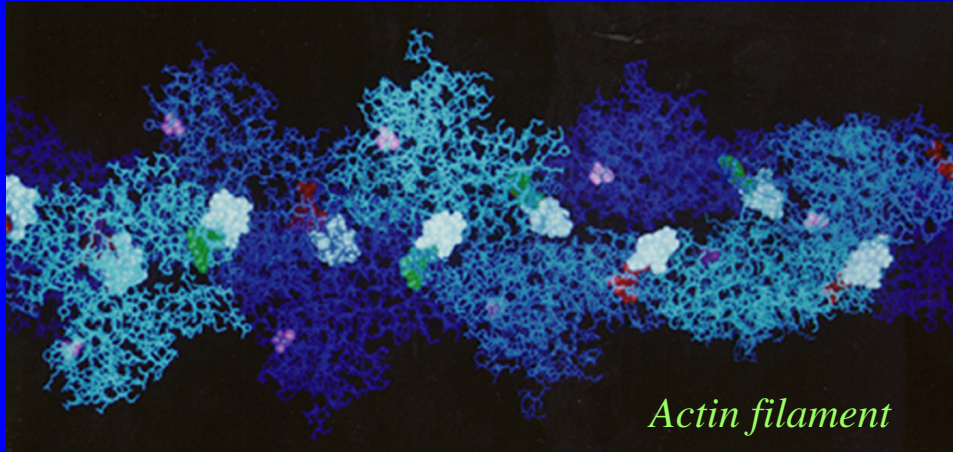
Применение



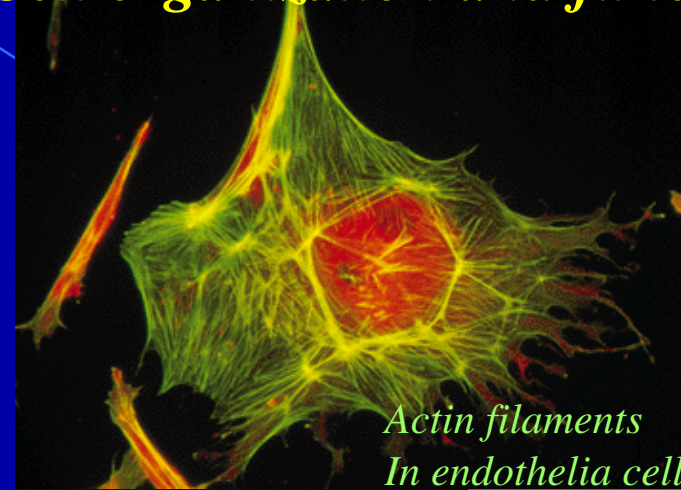


Experimental Systems Accessible to Fluorescence

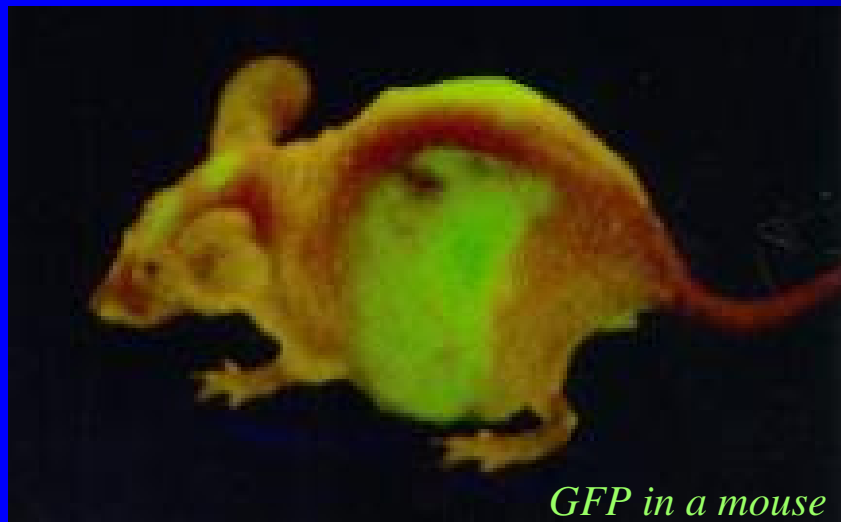
Molecular structure and dynamics



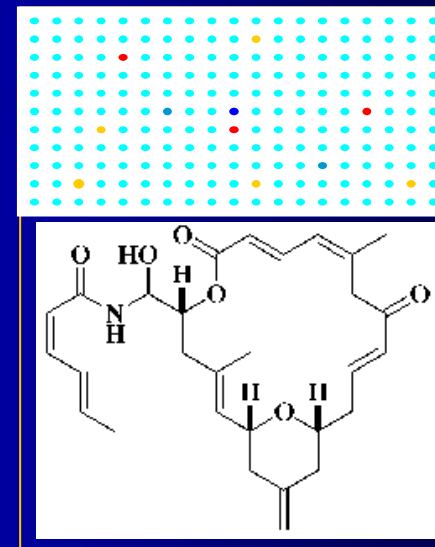
Cell organization and function



Animals



Engineered surfaces



High throughput
Drug discovery

GM

Лазеры

устройство и принцип работы

**Light (Microwave) Amplification
by
Stimulated
Emission of Radiation**

LASER

Фундаментальные идеи

```
graph TD; A[Фундаментальные идеи] --> B[Использование Вынужденного излучения Эйнштейн (1917)]; A --> C[Использование Термодинамических неравновесных систем (В.А. Фабрикант, 1940)]; A --> D[Использование обратной связи (резонатор)];
```

Использование
Вынужденного излучения
Эйнштейн (1917)

Использование
Термодинамических
неравновесных
систем (В.А. Фабрикант, 1940)

Использование
обратной связи
(резонатор)

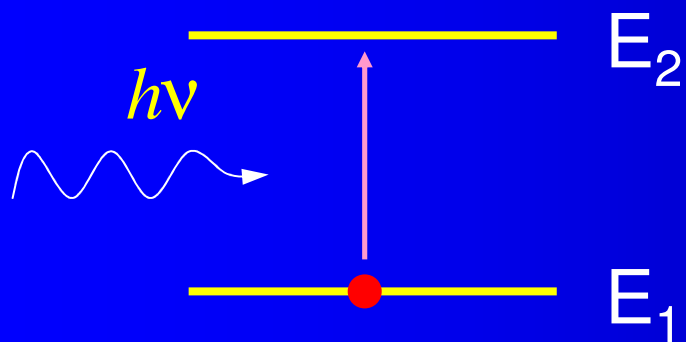
Элементарные процессы взаимодействия излучения с веществом

```
graph TD; A[Элементарные процессы взаимодействия излучения с веществом] --> B[Поглощение света (вынужденное)]; A --> C[Вынужденное излучение (индуцированное)]; A --> D[Спонтанное излучение];
```

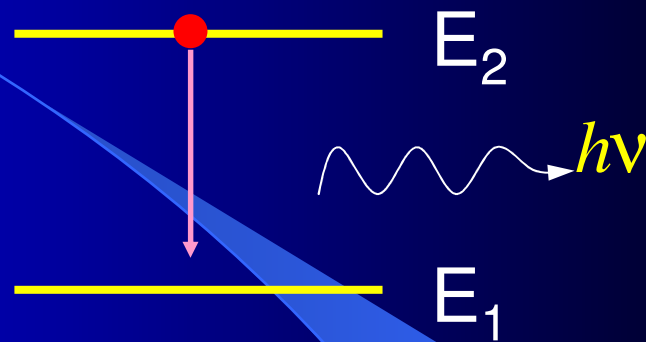
Поглощение света
(вынужденное)

Вынужденное излучение
(индуцированное)

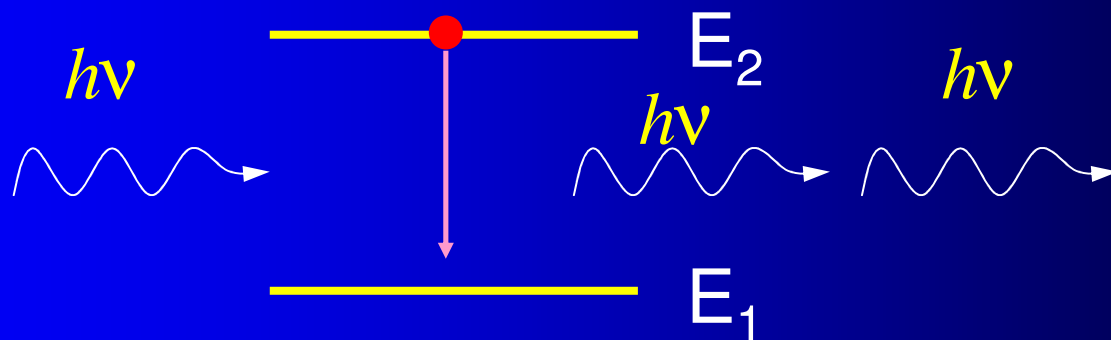
Спонтанное излучение



поглощение



Спонтанное
излучение



Вынужденное
излучение

Свойства индуцированных переходов

- *Вероятность индуцированных переходов отличается от нуля только для случаев, когда энергия кванта внешнего электромагнитного поля совпадает с разностью энергий двух рассматриваемых состояний системы*

Свойства индуцированных переходов

- *Кванты электромагнитного поля излучения при таких переходах тождественны квантам света вызывающего эти переходы*

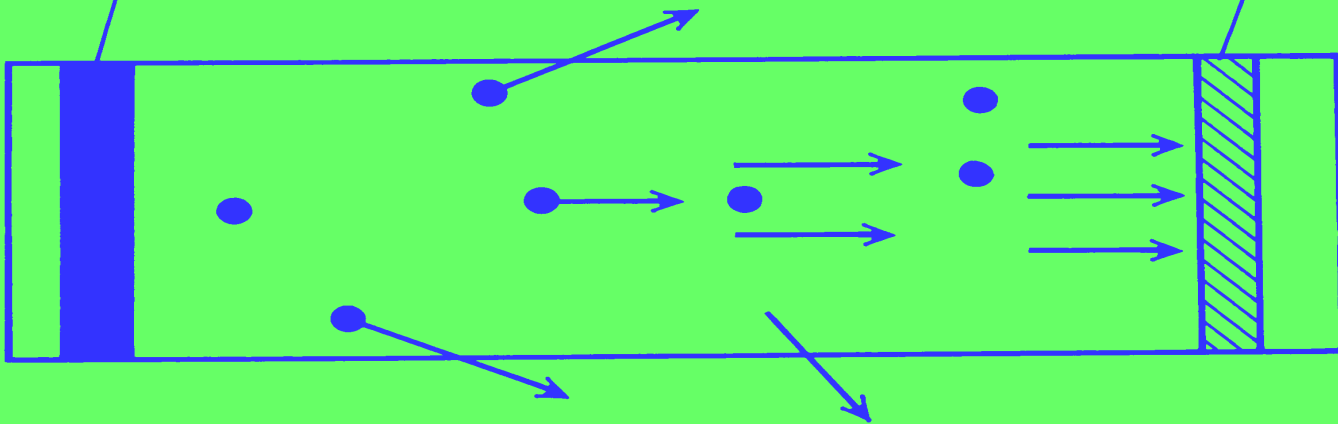
Свойства индуцированных переходов

- *Вероятности индуцированных переходов в единицу времени пропорциональна плотности внешнего поля в единичном спектральном интервале*

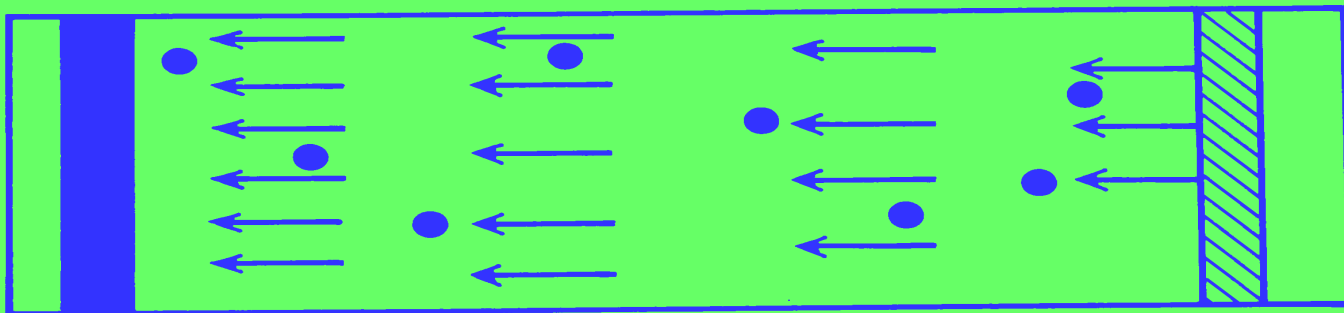
Полностью отражающее
зеркало

Частично отражающее
зеркало

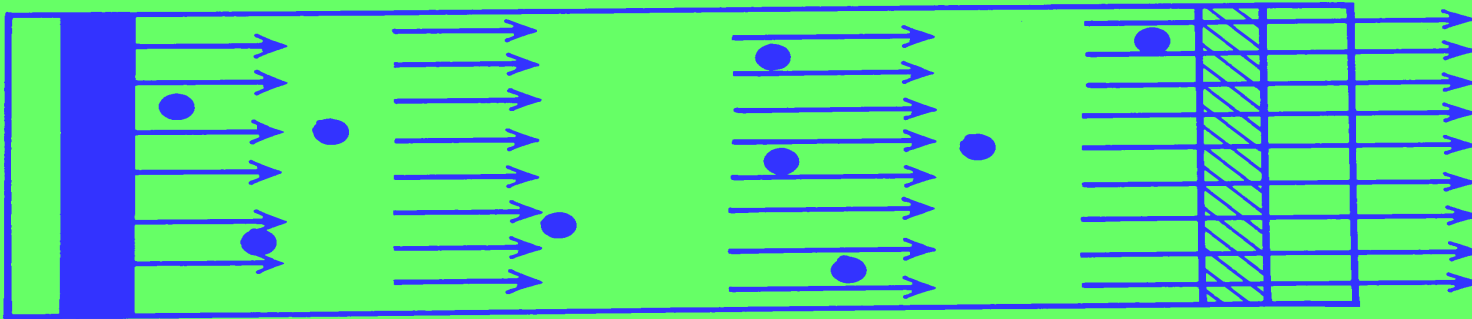
a



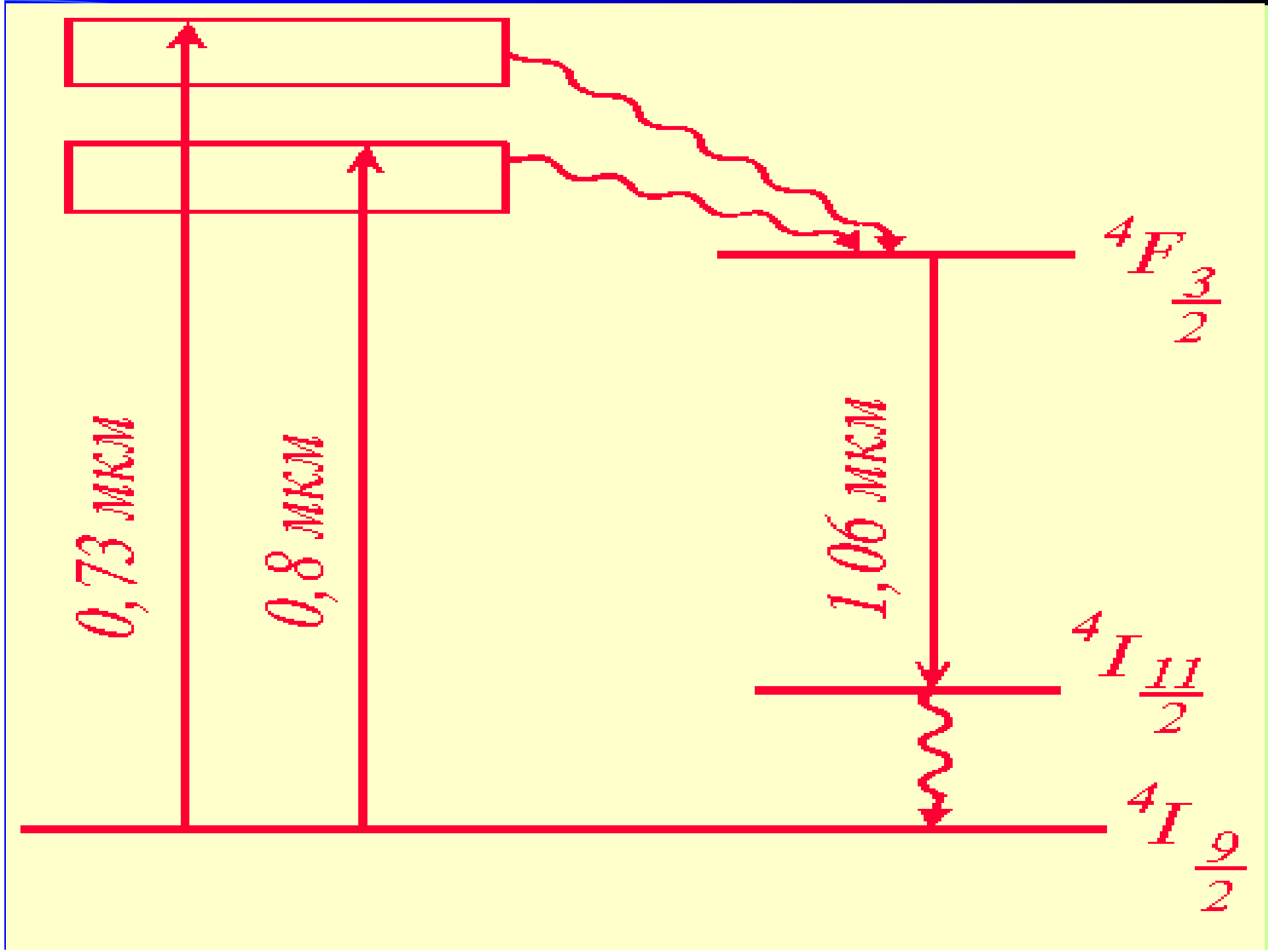
б

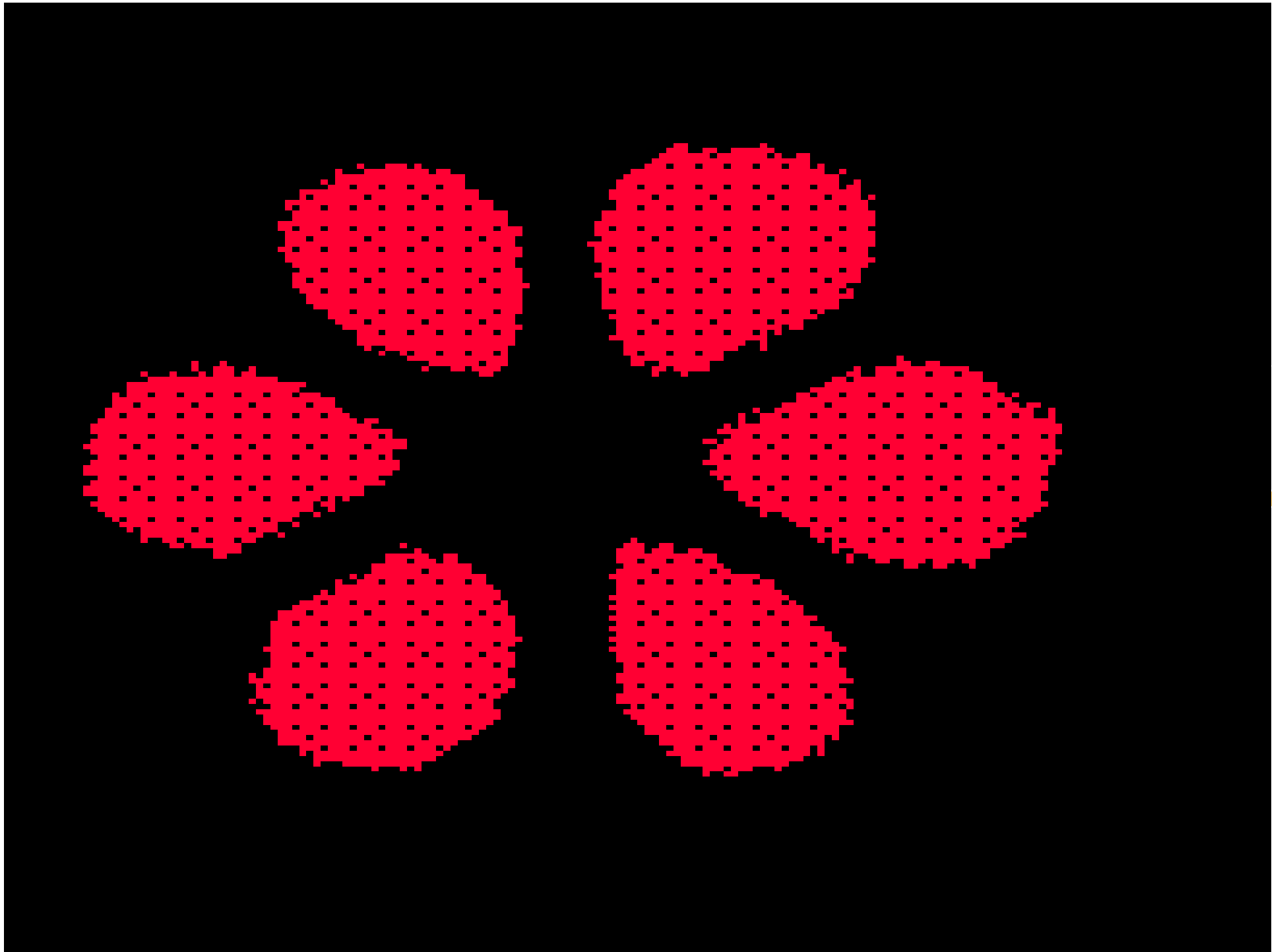


в



Пучок вынужденного
излучения лазера



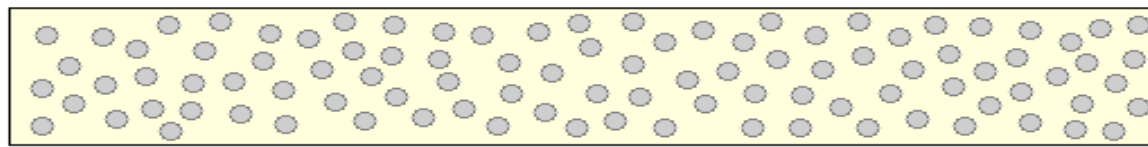


HR
High Reflector
(Totally Reflecting)

Laser Resonator consists of Lasing Medium (gas, liquid, or solid) between HR and OC Mirrors.

OC
Output Coupler
(Partially Reflecting)

1

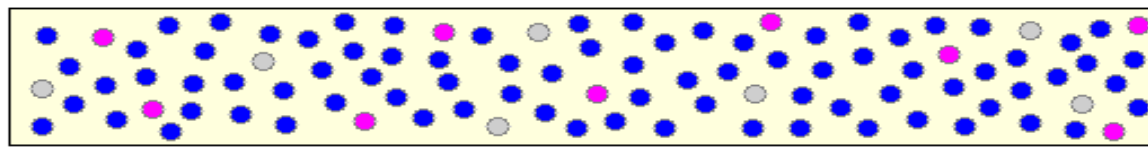


Lasing Medium at Ground State

Pump Energy (Electrical, Optical, Chemical, etc.)

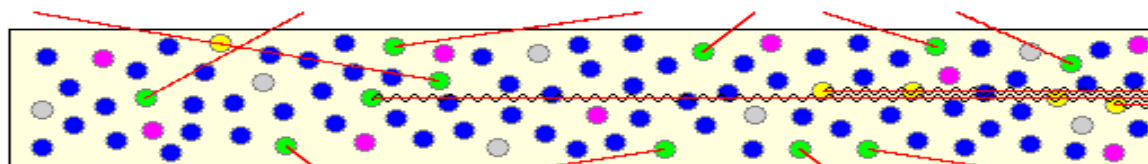


2



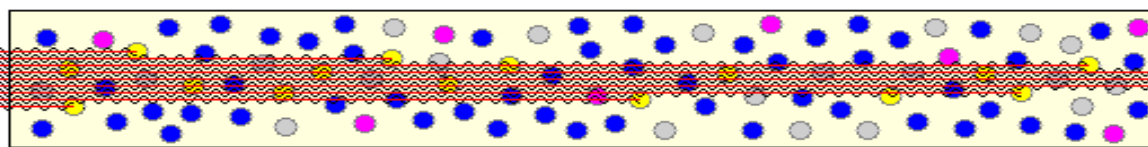
Population Inversion

3



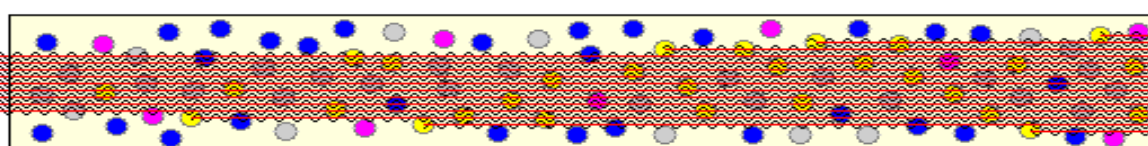
Spontaneous Emission, Start of Stimulated Emission

4



Stimulated Emission Building Up

5



Full Stimulated Emission, Coherent Laser Beam Generated

Legend:

- Ground State
- Energy Level 1
- Energy Level 2
- Spontaneous Emission
- Stimulated Emission

The ● are atoms, ions, or molecules depending on lasing medium.

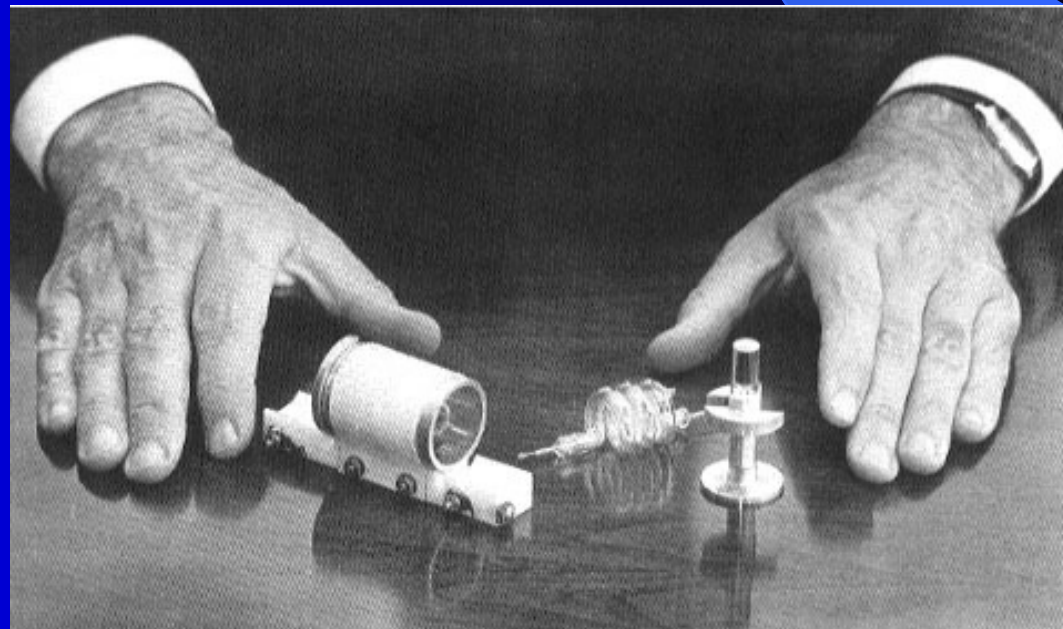
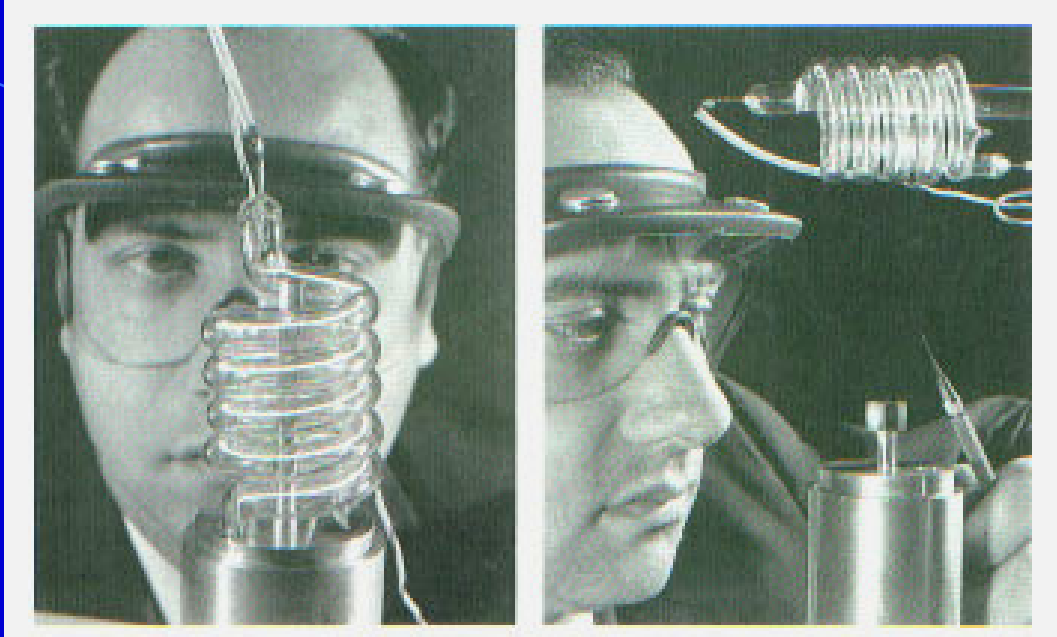
Laser Beam

Basic Laser Operation

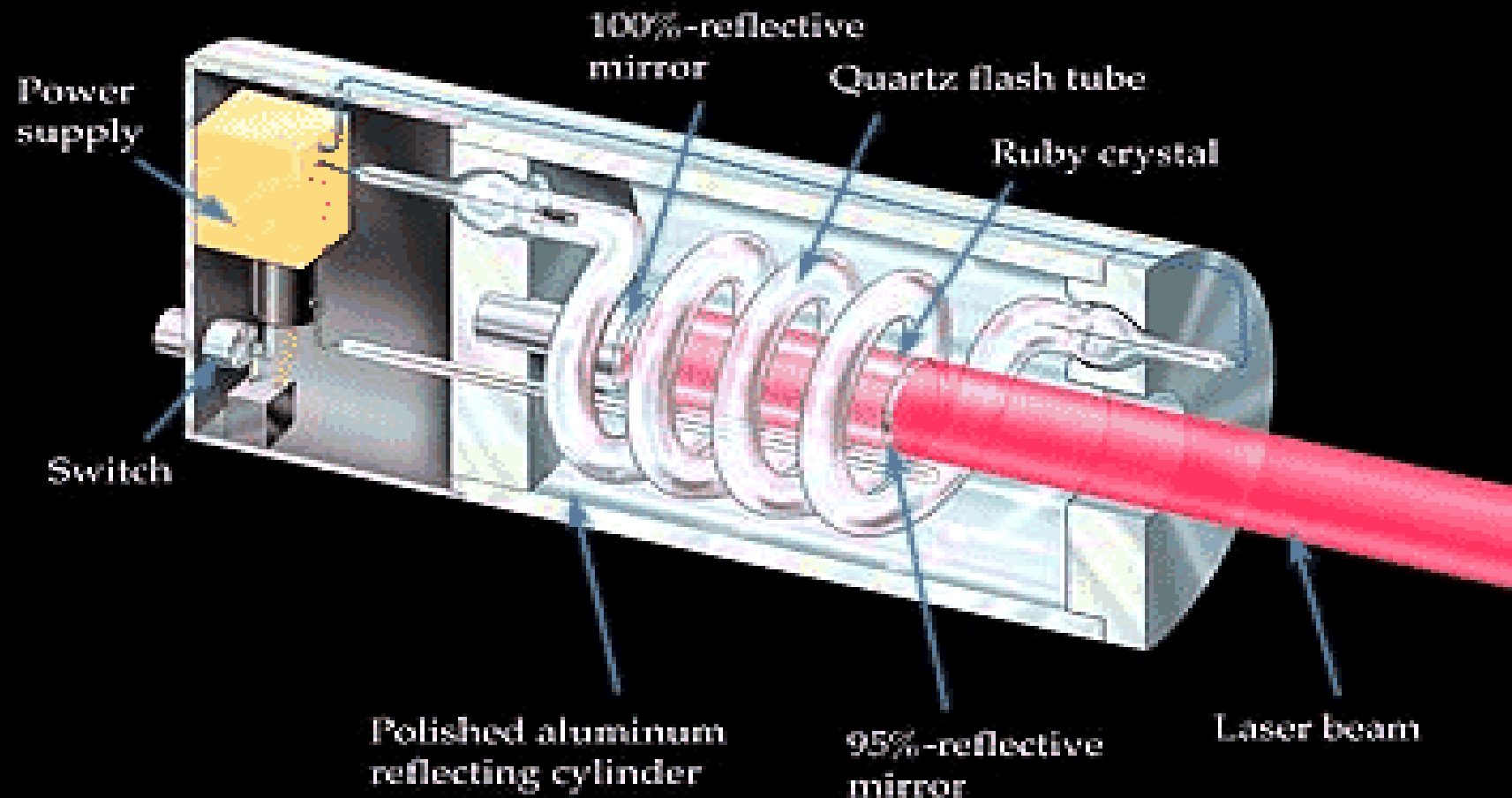


Left to right: Prokhorov, Townes and Basov at the *Lebedev* institute (1964 Nobel prize in Physics for developing the “Maser-Laser principle”)

Maiman and the first ruby laser



Components of the first ruby laser



Ali Javan and the first He-Ne Laser

