

# Методы исследования наносистем и наноматериалов

Лекции, лабораторный практикум

Экзамен

# Основная литература

- Дубровенский, С.Д. Компьютерный анализ спектральных данных./ С.Д. Дубровенский.- СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2011.– 49 с. Бёккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер; пер. с нем. Л. Н. Казанцевой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. - М. : Техносфера, 2009. - 527 с.
- Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. - М. : Кн. дом "ЛИБРОКОМ", 2011 - . Ч. 1 : Общие вопросы спектроскопии. - 5-е изд. - 2011. – 236 с.
- Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. - М. : Кн. дом "ЛИБРОКОМ", 2007 -2009. Ч. 2 : Атомная спектроскопия. - 5-е изд. - 2009. - 415 с.
- Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. - М. : Кн. дом "ЛИБРОКОМ", 2007 - 2009. Ч. 3 : Молекулярная спектроскопия. - 5-е изд. - 2009. - 527 с.
- Пупышев, А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А. А. Пупышев. - М. : Техносфера, 2009. - 782 с.
- Абызов, А.М. Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на минидифрактометре «Дифрей»: учебное пособие/ А.М. Абызов – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2008 – 95 с.
- Физические методы исследования неорганических веществ : Учебное пособие / Т. Г. Баличева, Л. П. Белорукова, Р. А. Звинчук и др.; под ред. А. Б. Никольского, 2006. - 443 с.

# Дополнительная литература

1. Франк-Каменецкая, Г. Э. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ: учебное пособие / Г. Э. Франк-Каменецкая - СПб., СПбГТИ(ТУ). 2004. - 91 с..
2. Франк-Каменецкая, Г. Э. Электронно-зондовые методы анализа в аналитической химии : учебное пособие / Г. Э. Франк-Каменецкая, А. В. Горюнов - СПб., СПбГТИ(ТУ). 2000. - 61 с.
3. Пентин, Ю. А. Физические методы исследования в химии : Учеб. для вузов / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков - М. : Мир ; АСТ – 2003 г. – 661 с.
4. Гришаева Т.И. Методы колебательной спектроскопии: учебное пособие / Т. И. Гришаева, И. А. Захаров. - СПб. СПбГТИ(ТУ), 1996. - 123 с
5. Вилков, Л. В. Физические методы исследования в химии : Структурные методы и оптическая спектроскопия: Учебник для химических спец. вузов / Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин. - М. : Высш. шк., 1987. - 367 с.
6. Вилков, Л. В. Физические методы исследования в химии : Резонансные и электрооптические методы: Учебник для химических спец. вузов / Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин, - М. : Высш. шк., 1989. - 288 с..
7. Юинг, Г. В. Инструментальные методы химического анализа / Г. В. Юинг; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой. - М. : Мир, 1989. - 608 с.

# Дополнительная литература

- 1) Захарова, Н.В. Определение кислотно-основных характеристик поверхности твердых веществ: методические указания к лабораторной работе / Н. В. Захарова, М. Н. Цветкова, В. Г. Корсаков ; СПбГТИ(ТУ).. - СПб: б 2011. - 15 с.  
:
- 2) Захарова, Н.В. Определение координационного состояния титана в оксидных наноструктурах на поверхности дисперсных твердофазных матриц по спектрам диффузного отражения: методические указания к лабораторной работе / Н. В. Захарова, М. Н. Цветкова ; СПбГТИ(ТУ). - СПб., 2009. - 21 с.
- 3) Цветкова, М.Н. Техника и методика ИК-спектроскопии: методические указания к лабораторной работе / М. Н. Цветкова, А. А. Малков ; СПбГТИ(ТУ). - СПб. : , 2012. - 31 с.  
:

# Лекция 1

Основные принципы и  
классификация физико-химических  
методов исследования

# Основные характеристики физико-химических методов исследования

- Физико-химические принципы
- Аппаратура и методика измерений
- Возможность определения химического состава:  
качественный и количественный анализ
- Возможность определения строения: химическая структура, степень окисления, валентность, координационное число, распределение электронной плотности
- Поверхностная чувствительность (глубина анализа)
- Пространственное разрешение: морфология материала, пространственное распределение элементов и фаз
- Возможность анализа специальных и прикладных свойств (термических, механических, электрических и т.д.)
- Доступность и стоимость

# Физико-химические принципы метода исследования

- Возбуждающее воздействие:
  - природа воздействия
  - энергия
- Механизмы взаимодействия возбуждающего воздействия с исследуемым материалом (зависит от природы и энергии возб. воздействия)
- Регистрируемый сигнал (зависит от механизма взаимодействия)
- Круг возможных объектов исследования

# Возбуждающие воздействия и регистрируемые сигналы

## Возбуждающее воздействие

- Электромагнитное излучение ( $h\nu$ )
- Электроны ( $e^-$ )
- Ионы ( $\mathbf{i}$ )
- Нейтроны ( $\mathbf{n}$ )
- Нагрев ( $\mathbf{Q}$ )
- Разность эл. потенциалов
- Механическое воздействие
- Химическое воздействие

## Регистрируемые сигналы

1. Электромагнитное излучение ( $h\nu$ )
2. Электроны ( $e^-$ )
3. Ионы ( $\mathbf{i}$ )
4. Нейтроны ( $\mathbf{n}$ )
5. Температура ( $\mathbf{T}$ )
6. Масса ( $\mathbf{m}$ )
7. Специальные свойства (проводимость, емкость и др.)



# Классификация методов по природе возбуждения/регистрируемого сигнала

1. Электронные
2. Нейтронные
3. Ионные
4. Термические
5. Электрические
6. Химические
7. Механические
8. Электромагнитные ??? - НЕТ

# Спектральная шкала электромагнитного излучения

| Диапазон            | Длина<br>волны                    | $h\nu$ , эВ        | $\nu$ , Гц          | Волновое<br>число, $\text{см}^{-1}$ |
|---------------------|-----------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|
| $\gamma$ -излучение | $<0.01 \text{ \AA}$               | $>10^6$            | $>10^{20}$          |                                     |
| Рентгеновское       | $100 \text{ \AA}$                 | $123.9 \cdot 10^6$ | $10^{16}$           |                                     |
| УФ                  | $400 \text{ нм}$                  | $3,09$             | $7,5 \cdot 10^{14}$ |                                     |
| Видимый свет        | $750 \text{ нм}$                  | $1,64$             | $4 \cdot 10^{14}$   | $25000-13000$                       |
| ИК                  | $0,75-100 \cdot 10^3 \text{ мкм}$ | $0,02$             | $10^{11}$           | $10$                                |
| Микроволновое       | $100 \text{ см}$                  |                    | $10^8$              | $0,01$                              |
| Радио-излучение     | $1000 \text{ м}$                  |                    | $10^5$              |                                     |

# Классификация методов по принципу регистрации

Спектральные

$$I_{\text{рег}} = f(\lambda/h\nu/E)$$

спектроскопия

фотометрия

спектрофотометрия

Дифракция

$$I_{\text{рег}} = f(\alpha, \theta, \phi)$$

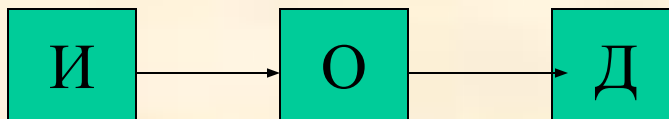
Микроскопия

# Методика исследования

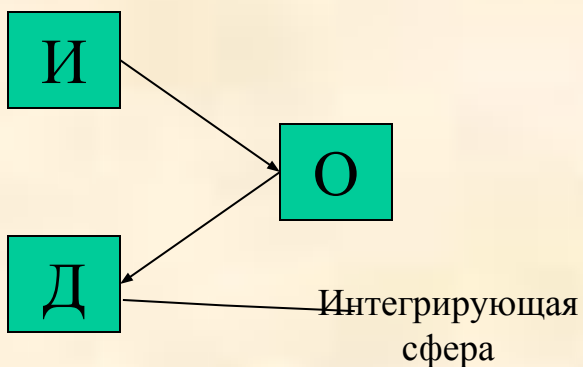
1. Геометрия исследования
2. Условия исследования (среда, давление/вакуум, температура, и т.д.)
3. Мощность источника возбуждения и чувствительность детектора
4. Степень разрушения и/или изменения свойств материала в процессе исследования
5. *Подготовка образца-пробы (пробоподготовка)*
6. *Надежность и воспроизводимость*
7. Стандартизация и сертификация методик, оборудования и лаборатории

# Геометрия исследования

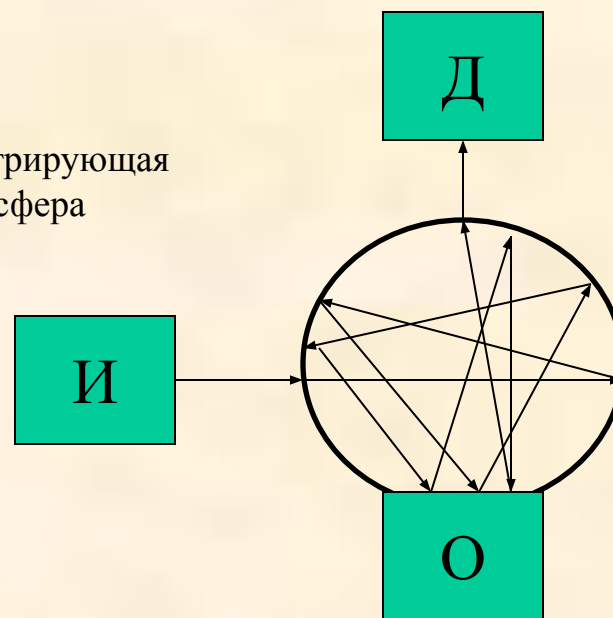
Пропускание



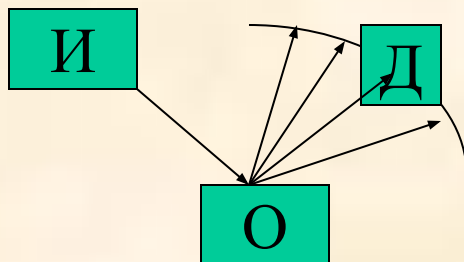
Зеркальное отражение



Диффузное отражение



Рассеяние



# Пробоподготовка

1. Методика-Протокол измерений
2. Гомогенизация/измельчение
3. Среда - разбавление
4. Количество и размер образца
5. Присутствие загрязнений и примесей  
поверхностных  
объемных
6. Разрушающие и неразрушающие методы,  
степень разрушения

# Надежность и воспроизводимость

1. Воспроизводимость – повторные анализы
2. Точность/Погрешность
3. Стандартные образцы
4. Калибровка и поверка оборудования
5. Статистическая обработка результатов
6. Математическая обработка результатов
7. Сертификация методик, оборудования и лаборатории

# Стандартные образцы

Россия: ГСО – государственные стандартные образцы

« предназначены для:

- поверки, калибровки, градуировки средств измерений (СИ), а так же контроля метрологических характеристик при проведении испытаний, в том числе с целью утверждения типа;
- метрологической аттестации методик выполнения измерения (МВИ);
- контроля погрешностей МВИ в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами, а так же для других видов метрологического контроля. »

Головная организация: ВНИИ Метрологии им. Д.И. Менделеева



# Сравнительные характеристики метода

- 1) Физико-химические принципы метода исследования  
**возбуждающее воздействие**: природа, конструкция и принцип действия источника, интенсивность, энергетический спектр/монохроматичность, стабильность  
**принципы и механизмы** взаимодействия возбуждающего воздействия с веществом  
**регистрация**: конструкция и принцип действия детектора, чувствительность, энергетическое разрешение, форма спектра
- 2) **Методика регистрации**: геометрия регистрации, пробоподготовка, условия в регистрационной камере (вакуум, инертная среда, нагрев и т.д.), степень разрушения образца, ограничения на состав и природу исследуемых материалов, вероятность возникновения артефактов
- 3) Качественный анализ  
**элементная чувствительность**: возможность обнаружения тех или иных химических элементов по характерным особенностям или изменениям регистрируемого сигнала  
**молекулярная чувствительность**: обнаружение молекул и ионов в составе анализируемого образца  
**фазовая чувствительность**: обнаружение  
**предел обнаружения**: минимальная концентрация атомов, молекул или фаз, приводящая к надежно регистрируемым изменениям сигнала
- 4) Количественный анализ  
**возможность** количественной оценки химического состава  
**погрешность** количественного анализа:  
прецизионный/количественный/полуколичественный метод

# Сравнительные характеристики метода

- 5) Структурная чувствительность  
**возможность** получения информации о строении образца по характерным особенностям или изменениям регистрируемого сигнала  
**качественный** структурный анализ (обнаружение структурных фрагментов, дающих характерные особенности регистрируемого сигнала)  
**количественный** структурный анализ (координаты атомов, длины валентных связей, величины валентных углов)
- 6) Химическая чувствительность  
**качественная:** принципиальная возможность и способы оценки химического состояния атомов (степени окисления, электрического заряда, наличия возбужденных состояний) по характерным особенностям или изменениям регистрируемого сигнала  
**количественная:** величины химических сдвигов, точность оценок
- 7) Поверхностная чувствительность  
**качественная:** возможность и способы получения информации о приповерхностном слое исследуемого материала  
**количественная:** глубина анализа, распределение элементов (структурных единиц) по глубине образца
- 8) Пространственное разрешение  
**возможность** получения информации о распределении элементов (структурных единиц) в плоскости поверхности образца, в т.ч. в виде изображения  
**разрешающая способность:** минимальное расстояние между особенностями структуры или состава, которые могут быть надежно зарегистрированы как отдельные объекты  
**физическое увеличение:** минимальный размер объекта
- 9) Стоимость и распространенность

# Классификация спектральных методов по физико-химическим механизмам взаимодействия

1. Спектроскопия поглощения (абсорбционная спектроскопия):  
регистрация ослабления интенсивности первичного возбуждающего воздействия
2. Эмиссионная спектроскопия:  
регистрация потока частиц/эл.-магнитных волн, возникающих в исследуемом образце в результате возбуждения

# Методы исследования - 1

| Диапазон                              | Спектроскопия |             |  | Рассеяние |   |
|---------------------------------------|---------------|-------------|--|-----------|---|
|                                       | возбуждение   | регистрация | метод  | возб.     | метод   |
| Гамма ( $\gamma$ )<br>излучение       | -             | $h\nu$      | радиационный анализ  |           |   |
|                                       | $h\nu_1, n$   | $h\nu_2$    | активационный анализ   |           |   |
|                                       | $h\nu_1$      | $h\nu_2$    | $\gamma$ -резонанс (Мессбауэровская спектроскопия)                                 |           |   |
| Рентгеновское (X)<br>излучение<br>$e$ | $h\nu_1$      | $h\nu_1$    | Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS);<br>ТСКРП (XANES);<br>ПТСКРП (EXAFS) | $h\nu$    | Дифракция рентгеновских лучей (РФА(XRD), рентгено-структурный анализ) |
|                                       | $h\nu_1$      | $h\nu_2$    | Рентгеновская флуоресценция (РФ)   |           |   |
|                                       | $h\nu$        | $e$         | Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС/ ЭСХА – XPS/ESCA)                | $e$       | Дифракция электронов: ДОБЭ (HEERD) ДМЭ (LEED)                         |
|                                       | $e_1$         | $e_2$       | Оже-спектроскопия (AES)  |           |   |
|                                       | $e_1$         | $e_1$       | Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов СХПЭЭ (EELS)            |           |   |
|                                       | $e$           | $h\nu$      | Электронный микроанализ  | $n$       | Дифракция нейтронов   |
|                                       | $u_1$         | $u_1$       | Спектроскопия обратного Резерфордского рассеяния (РБИ/РМИ – HEIS/LEIS)             | $e$       | Электронная микроскопия ПЭМ/СЭМ (TEM/SEM)                             |
|                                       | $u_1$         | $u_2$       | Масс-спектрометрия в торичных ионов ВИМС (SIMS)                                    | $u$       | Ионная микроскопия  |

# Методы исследования - 2

|                 |          |          |  |        |                        |
|-----------------|----------|----------|--|--------|------------------------|
| УФ              | $h\nu_1$ | $h\nu_1$ | УФ-спектроскопия                                       |        |                        |
|                 | $h\nu$   | $e$      | УФ фотоэлектронная спектроскопия УФЭС (UVPS)           |        |                        |
| Видимая область | $h\nu_1$ | $h\nu_1$ | Оптическая (электронная) спектроскопия                 | $h\nu$ | Оптическая микроскопия |
|                 | $h\nu_1$ | $h\nu_2$ | Люминесцентный анализ                                  |        |                        |
|                 | $h\nu_1$ | $h\nu_2$ | Спектроскопия комбинационного рассеяния КРС (Raman)    |        |                        |
| ИК              | $h\nu_1$ | $h\nu_1$ | ИК-спектроскопия (IR)<br>Фурье-ИК-спектроскопия (FTIR) |        |                        |
| Радио           | $h\nu_1$ | $h\nu_1$ | Электронный парамагнитный резонанс ЭПР (ESR)           |        |                        |
|                 | $h\nu_1$ | $h\nu_1$ | Ядерный магнитный резонанс ЯМР (NMR)                   |        |                        |

## Методы анализа поверхности твердых тел

- 1) Дифференциальный термический анализ (ДТА/ДТГ = ДТА/DTG)
- 2) Адсорбционные характеристики и морфология дисперсных и пористых материалов
- 3) Кислотно-основные свойства поверхности твердых тел

# Основные принципы спектральных исследований

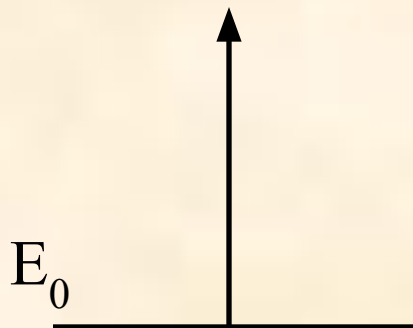
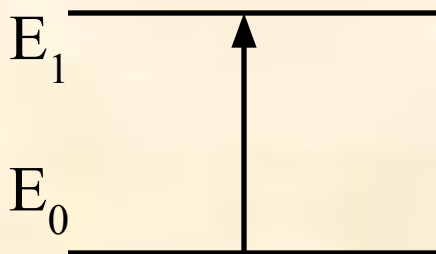
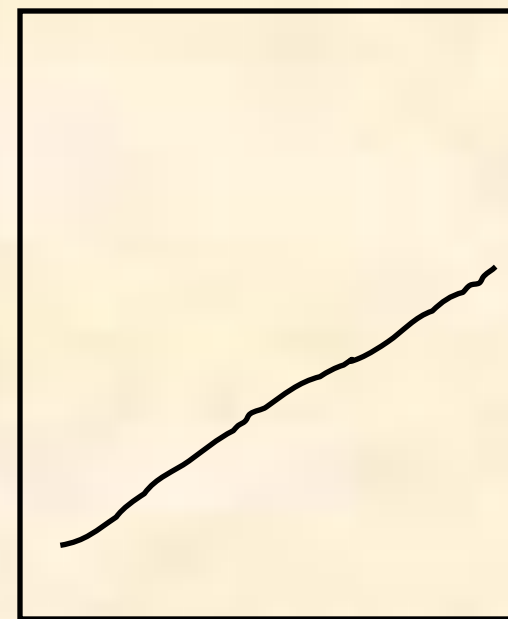
# Форма спектра

Линейчатый

Ступенчатый

Бесструктурный

$I(E)$



???

# Механизмы уширения спектральных полос

1. *Гейзенберговское* (естественное) уширение, обусловленное принципом неопределенности и обусловленное конечным временем жизни возбужденных состояний
2. *Доплеровское* уширение за счет движения источников сигнала (атомов и молекул)
3. *Тепловое* уширение за счет колебательного движения атомов и молекул и их соударения, изменяющих микроскопическое состояние отдельных центров
4. *Спектральное расщепление* – составной характер полос, определяемый вкладом энергетических уровней низших по энергии форм движения (колебательное расщепление в оптических спектрах, вращательное в колебательных и т.п.)
5. *Неоднородность* исследуемого материала, обусловленная макроскопическими отличиями состояний различных участков или фрагментов в объеме образца и наиболее характерная для конденсированных фаз



# Гейзенберговское (естественное) уширение

Время жизни возбужденного состояния  $\Delta\tau$

Принцип неопределенности  
Гейзенберга

$$\Delta E \cdot \Delta\tau \leq \frac{h}{4\pi}$$

В единицах частоты

$$\Delta\nu_H = \frac{h}{4\pi \Delta\tau_H}$$

Форма полосы (Лоренцевский спектральный контур)

$$I_L(\nu) = \text{const} \cdot \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 \cdot (4\pi \Delta\tau_H)^2 + 1}$$

# Доплеровское уширение

Частота  $\nu$  при скоростях движения  $v_z$  много ниже скорости света  $c$ :

$$\nu = \nu_0 \left( 1 + \frac{v_z}{c} \right)$$

Гауссовский спектральный контур:

$$I_G(\nu) = \text{const} \cdot \exp \left[ \frac{-mc^2}{2 \cdot kT} \cdot \frac{(\nu - \nu_0)}{\nu_0} \right]^2$$

$$\Delta\nu_D = 2\nu_0 \left( 2 \frac{kT}{mc^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{\ln(2)}$$

# Ударное расширение (газы)

Изменение времени жизни возб.состояния  $\Delta\tau = \Delta\tau_H + \frac{1}{\gamma_{ст}}$   
 $\gamma_{ст}$  - постоянная затухания

Лоренцевский спектральный контур

$$I_L(\nu) = \text{const} \cdot \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 \cdot (4\pi \Delta\tau_H)^2 + 1}$$

# Неоднородное уширение

Гауссовский спектральный контур:

$$I_G(\nu, A, \nu_0, \sigma) = \frac{A}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot \exp\left[\frac{-(\nu - \nu_0)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right]$$

# Суммарный эффект уширения

Лоренцевский спектральный контур

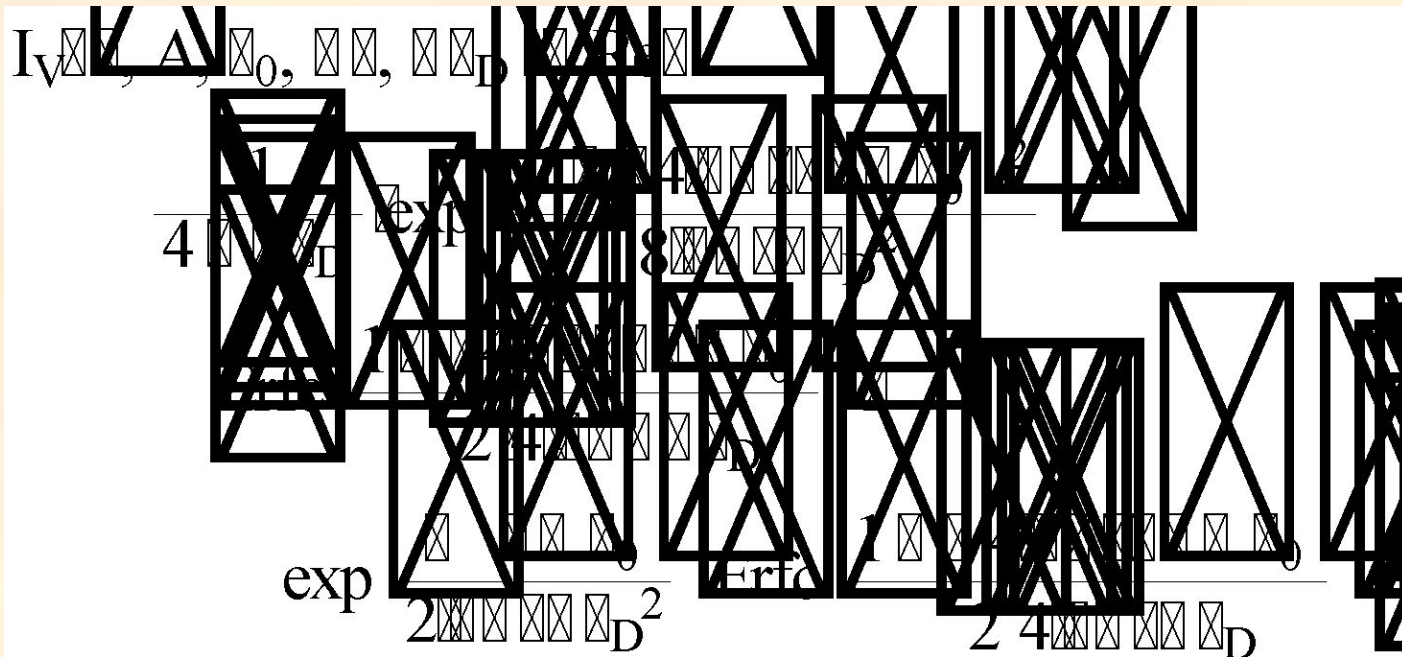
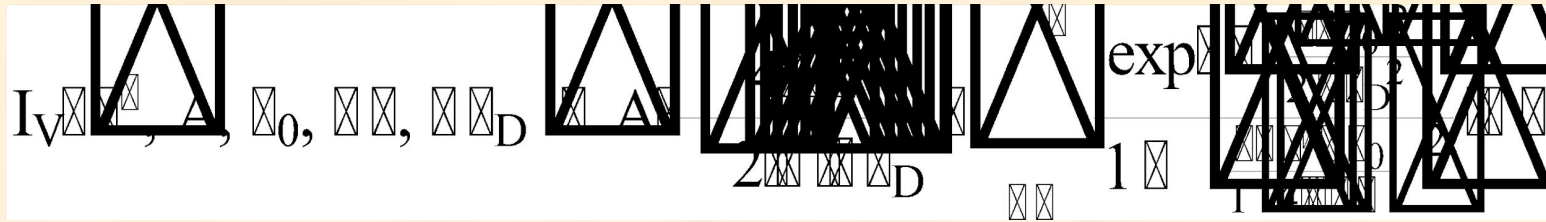
$$I_L(\nu, A, \nu_0, \sigma) = \frac{A}{\pi \cdot \sigma} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\sigma}\right)^2}$$

Гауссовский спектральный контур

$$I_G(\nu, A, \nu_0, \sigma) = \frac{A}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot \exp\left[\frac{-(\nu - \nu_0)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right]$$

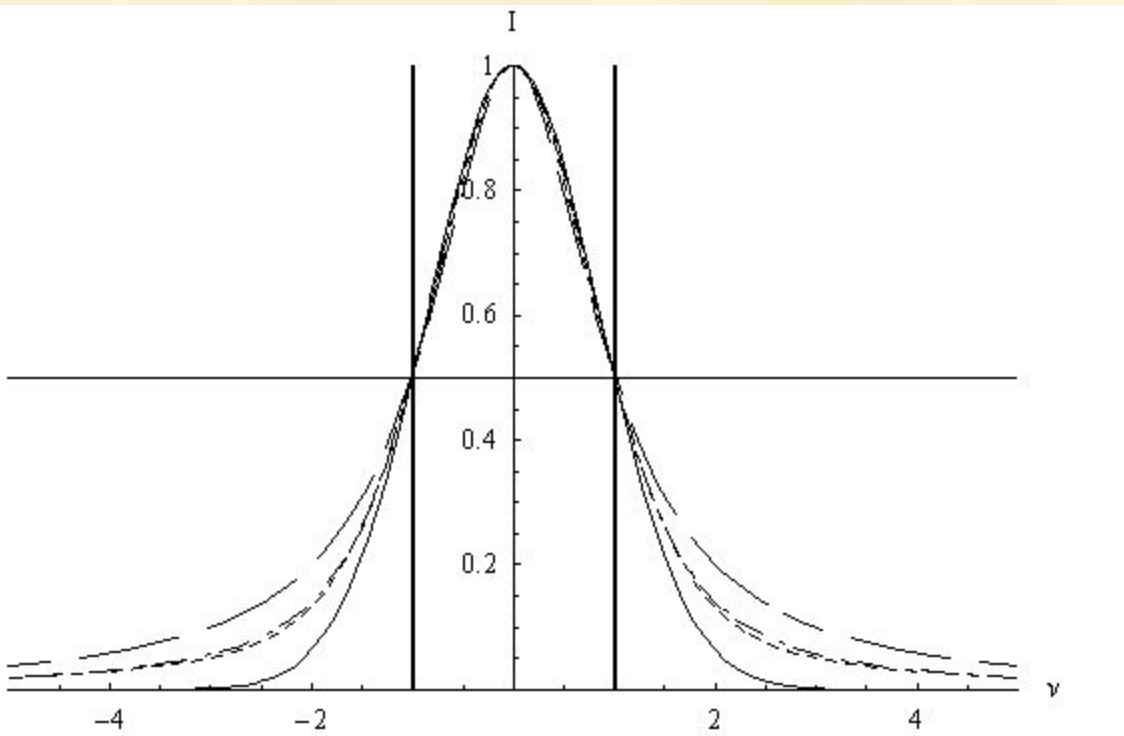
A – интегральная интенсивность

# Контур Фохта



# Псевдофохтовский контур

$$I_p \left[ \frac{\Delta \nu}{\nu_0}, \eta \right], \quad I_p \left[ \frac{\Delta \nu}{\nu_0}, \eta \right], \quad I_p \left[ \frac{\Delta \nu}{\nu_0}, \eta \right]$$



Форма контуров Гаусса (сплошная линия), Лоренца (штриховая линия), Фохта (штрих-пунктирная линия) и псевдо-Фохта ( $\eta=0,5$ ; пунктирная линия), нормированных к единице в максимуме и приведенных к одинаковой полуширине.

# Другие источники искажений спектра

Стохастический (случайный) шум □ осцилляции *отношение сигнал/шум*  
сглаживание/фильтрация:

инструментальный (шум регистрирующих приборов)

цифровой (погрешности дискретизации)

внешние наводки и помехи + □ артефакты

погрешность спектральной развертки

Ограниченное спектральное разрешение □ уширение спектра *аппаратная функция*

Неслучайные искажения □ фоновая (базовая) линия

дрейф измерений, неполная компенсация, темновые токи

альтернативные эффекты взаимодействия возбуждающего воздействия с материалом (рассеяние, нагрев и т.п.)

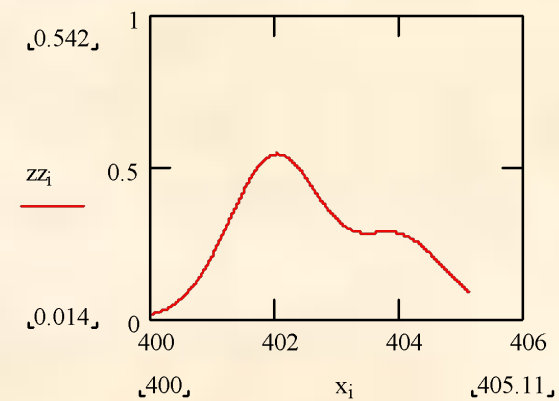
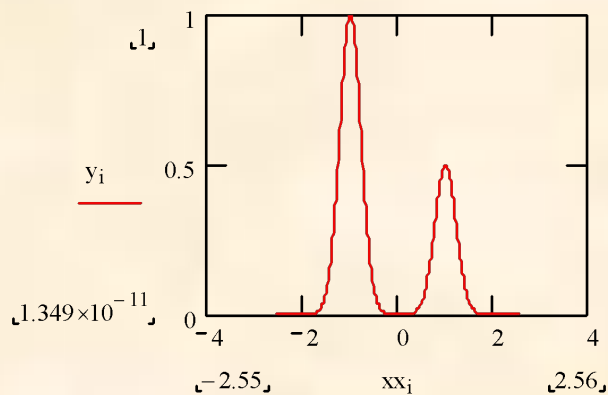
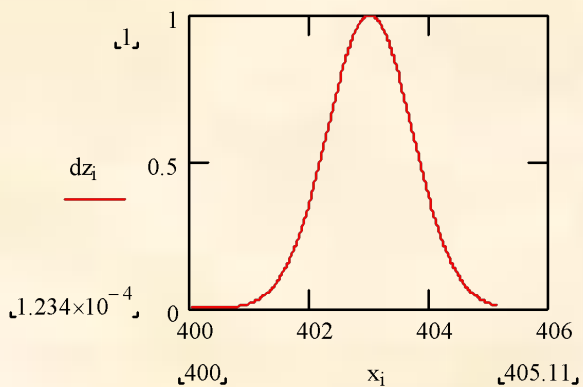
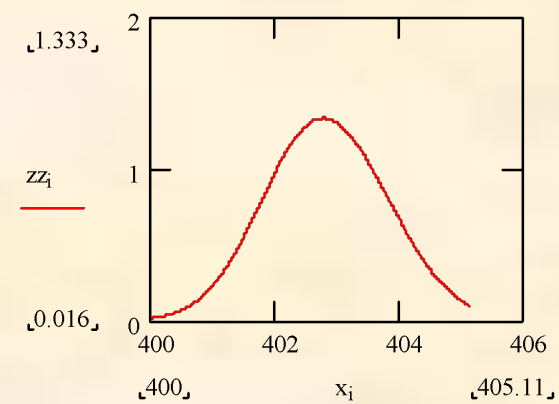
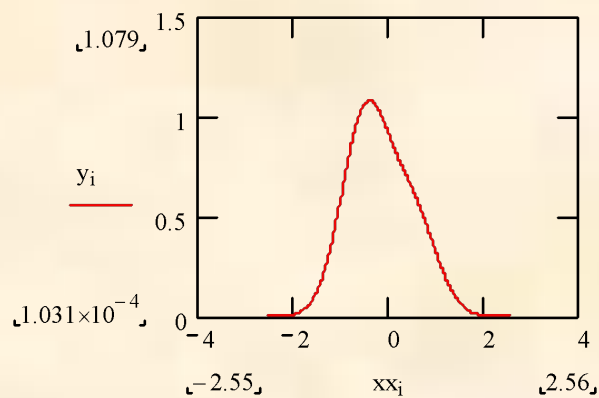
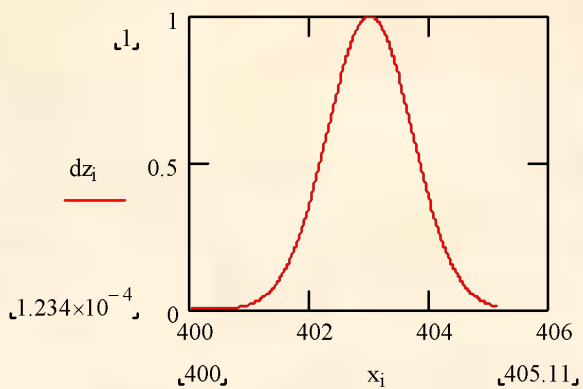


# Примеры действия аппаратной функции: смещение и артефакты

Физический сигнал

Апп.функция

Регистр.сигнал

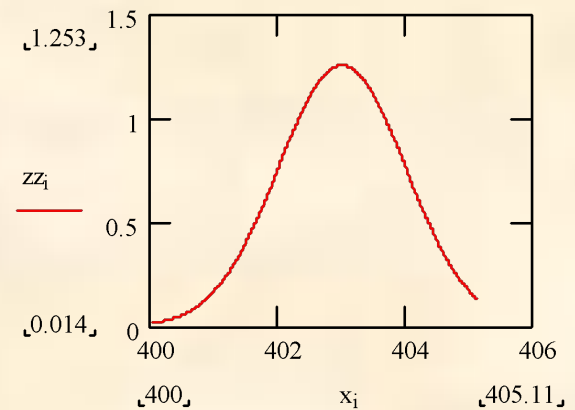
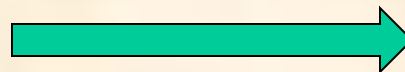
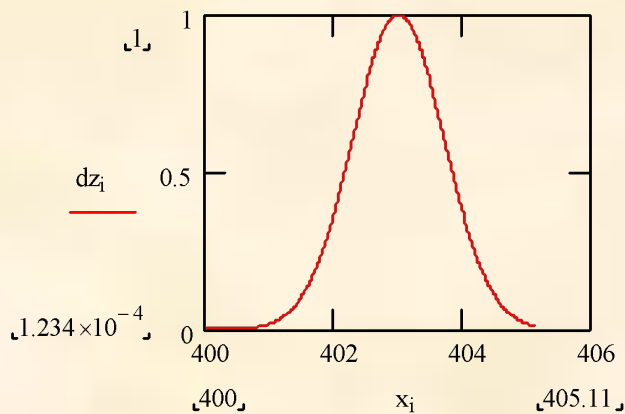
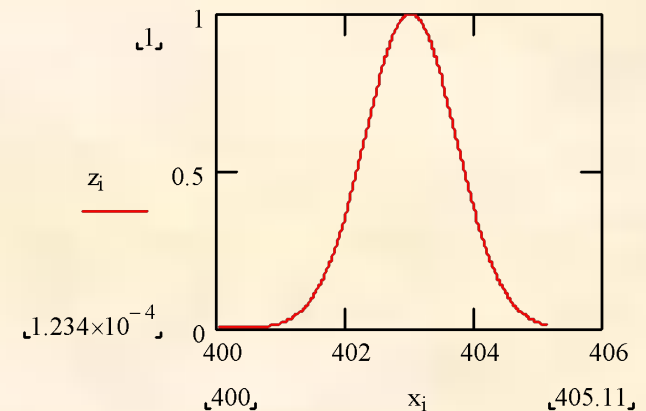
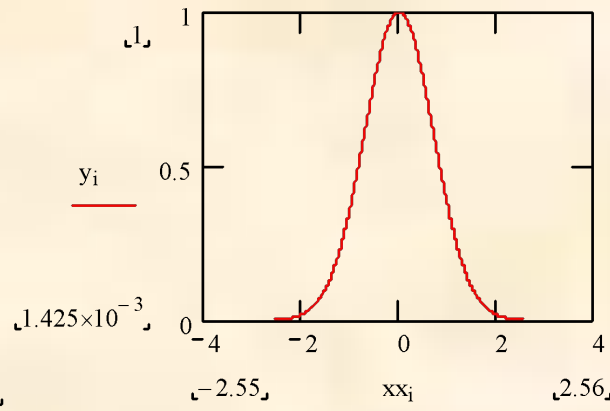
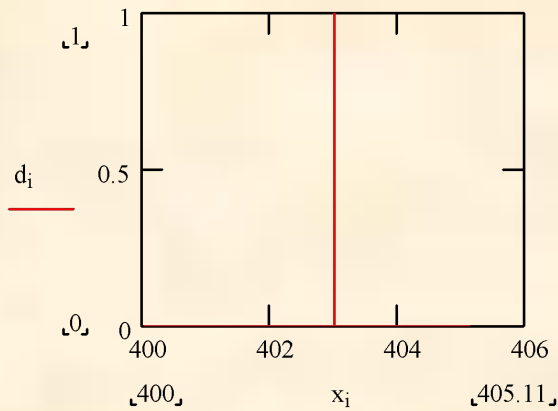


# Примеры действия аппаратной функции: уширение

Физический сигнал

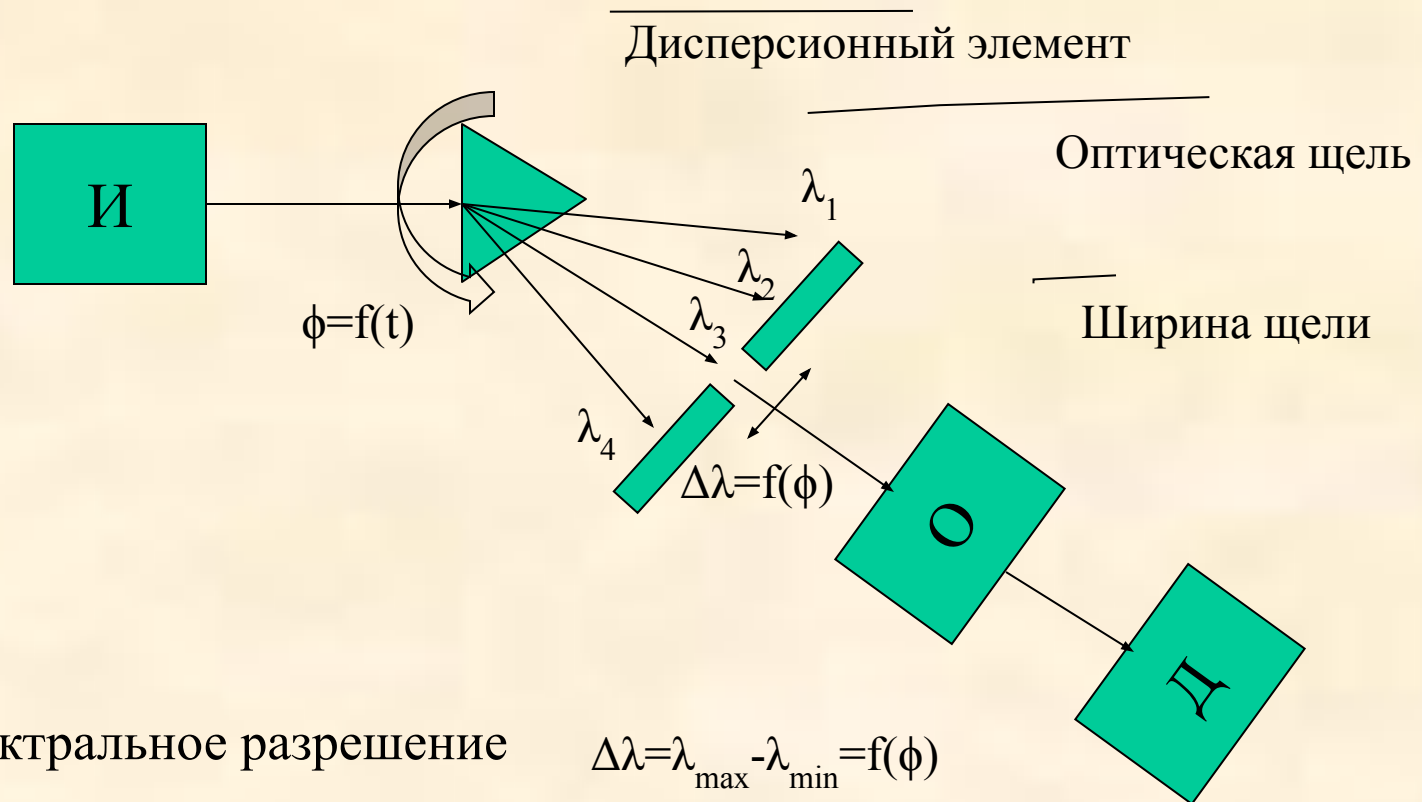
Апп. функция

Регистр. сигнал



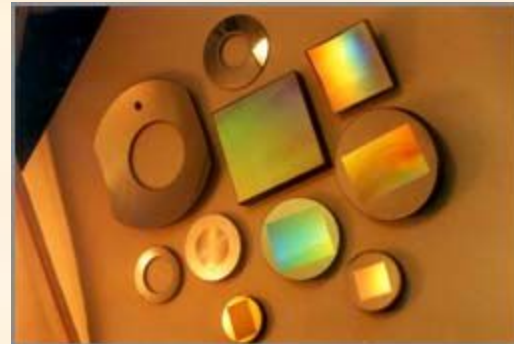
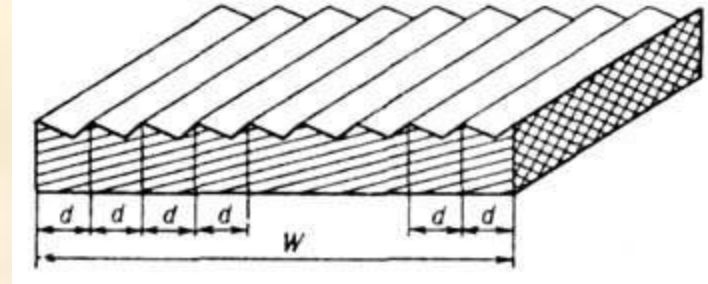
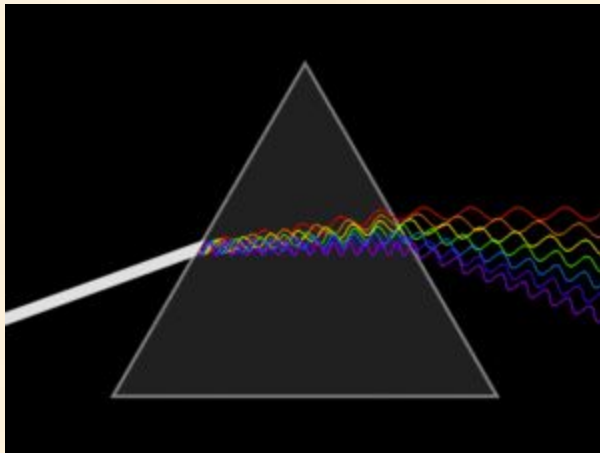
# Спектральная развертка

Принципиальная схема дисперсионного монохроматора



Диспергирующие элементы: призмы, дифракционные решетки

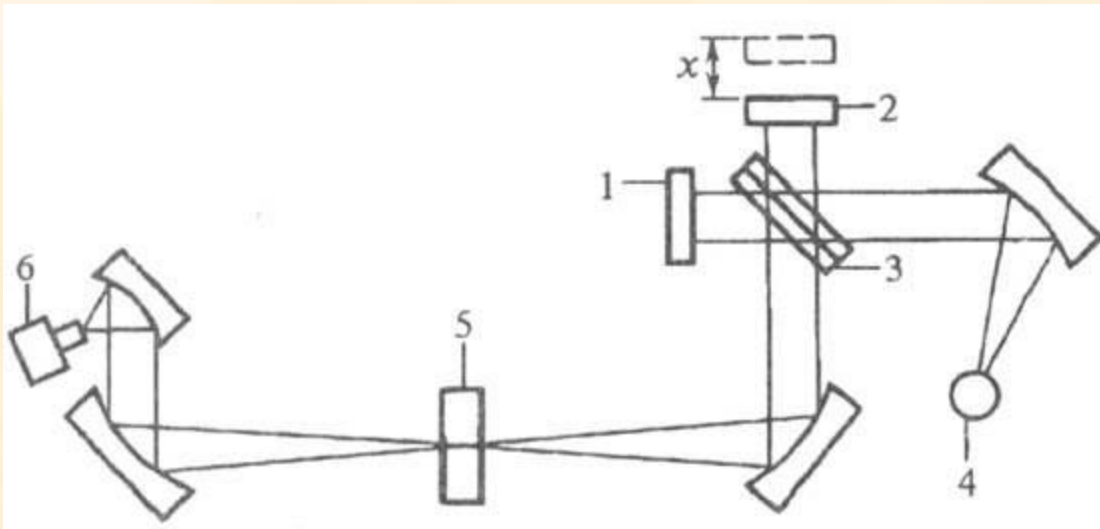
# Дисперсионные элементы



призма

дифракционная решетка

# Фурье-спектроскопия



Оптическая схема фурье-спектрометра: 1 - неподвижное зеркало интерферометра; 2 - подвижное зеркало; 3 – светоделительная пластина; 4 - источник излучения; 5 - исследуемый образец; 6 - детектор излучения

Регистрация  $I=f(t)$  спектр поглощения

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x\nu) dx$$

Выигрыш Жакино: все частоты одновременно – быстрая регистрация

Выигрыш Фелджета: весь световой поток попадает на образец

– высокая чувствительность

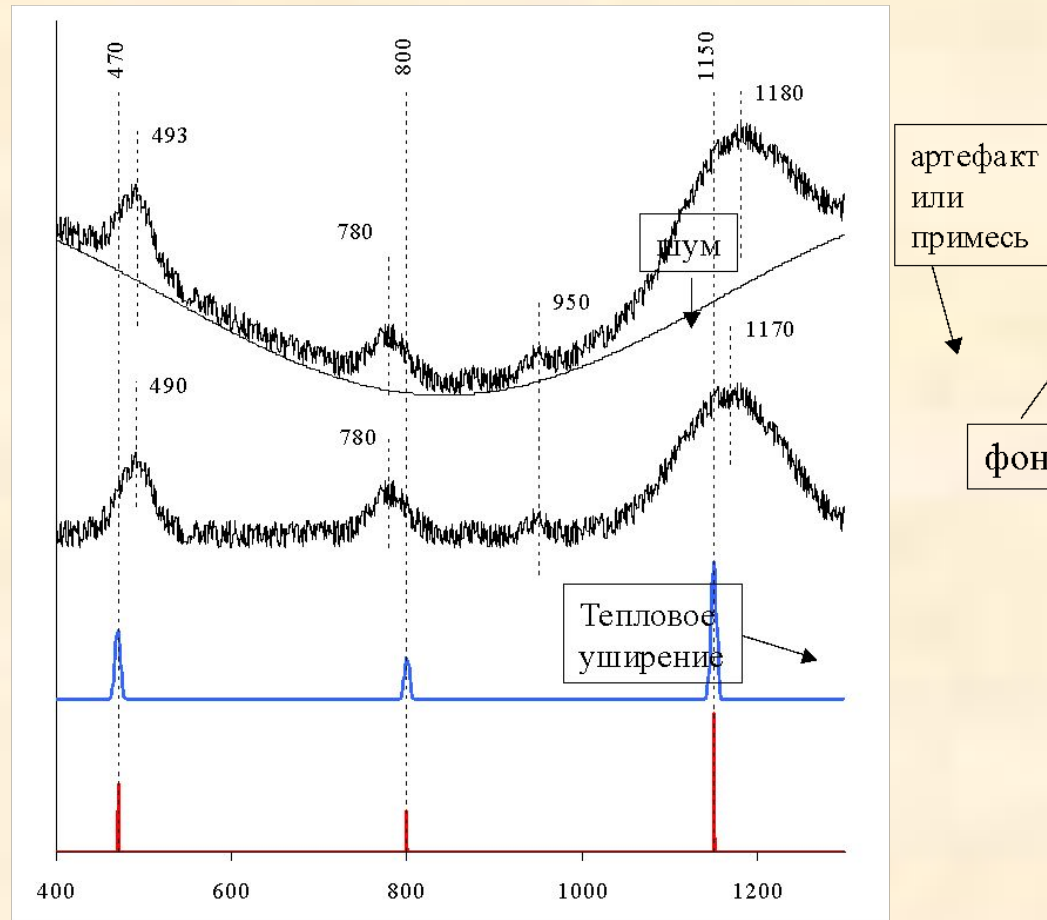
# Различные искажения идеального линейчатого спектра

Регистрируемый спектр с фоном

Регистрируемый спектр без фона

Реальный спектр

Идеальный спектр



# ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ

## ЗАКОН ЛАМБЕРТА-БУГЕРА-БЕРА

Пьер Бугер 1729;  
Иоганн Ламберт 1769;  
Август Бер 1852

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-\varepsilon(\nu) C l)$$

$\nu$  - частота, длина волны или волновое число излучения

$C$  – мольная концентрация, моль/м<sup>3</sup>

$l$  – оптическая длина, м

$\varepsilon(\nu)$  – коэффициент экстинкции, м<sup>2</sup>/моль

Коэффициент пропускания  $T(\nu) = I(\nu)/I_0(\nu) = \exp(-\varepsilon(\nu) C l)$

Оптическая плотность  $D(\nu) = -\ln(T(\nu)) = \varepsilon(\nu) C l$

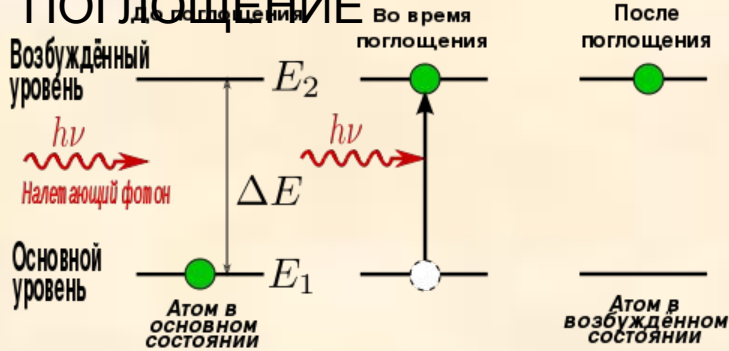
$$\varepsilon(\nu) = D(\nu)/C l$$

## ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПОЛОСЫ

$$A = \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad [\nu] = 1/\text{м} \quad [A] = \text{м}/\text{моль}$$

# Теория Эйнштейна

## ВЫНУЖДЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ



$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu$$

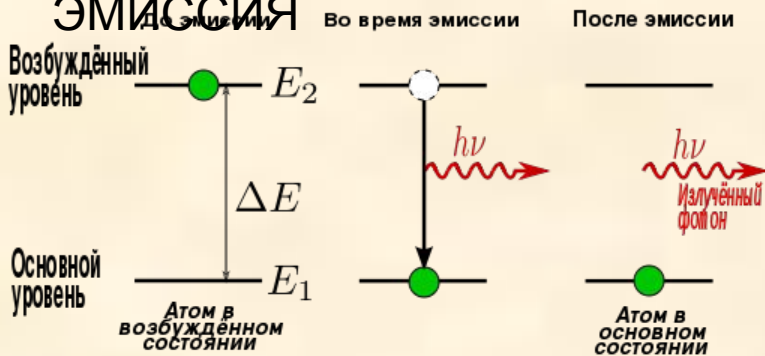
Скорость

поглощения

$$dn_1/dt = g_1 B_{12} n_1 u$$

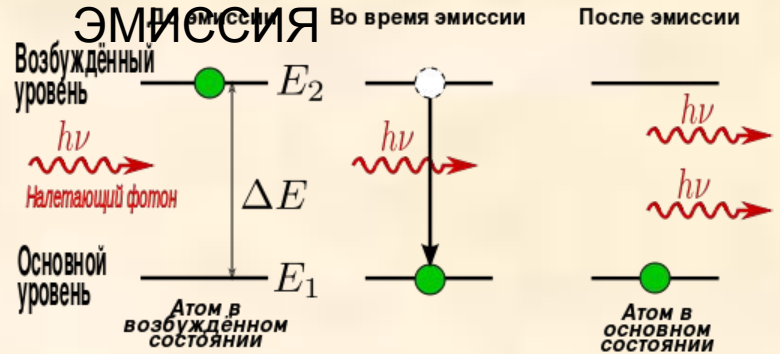
$$[B_{12}] \text{ м}^3/(\text{Дж с})$$

## СПОНТАННАЯ ЭМИССИЯ



$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu$$

## ВЫНУЖДЕННАЯ ЭМИССИЯ



$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu$$

Скорость  
эмиссии

$$dn_2/dt = g_2 A_{21} n_2$$

[A] 1/c

Скорость  
эмиссии

$$dn_2/dt = g_2 B_{21} n_2 u$$

$$[B_{21}] \text{ м}^3/(\text{Дж с})$$



# ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭЙНШТЕЙНА

Функция Планка излучения абсолютно  
черного тела

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \cdot \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \quad (3)$$

Радиационное равновесие:

$$B_{12}u(\omega, T)n_1 = (A_{21} + B_{21}u(\omega, T))n_2, \quad \frac{n_2}{n_1} = \frac{B_{12}u(\omega, T)}{A_{21} + B_{21}u(\omega, T)}. \quad (4)$$

Распределение Больцмана:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right), \quad u(\omega, T) = \frac{A_{21}}{B_{12}\exp(\hbar\omega/kT) - B_{21}}. \quad (6)$$

Откуда

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad B_{21} = \frac{\pi^2c^3}{\hbar\omega^3} \cdot A_{21}.$$

# КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕХОДА

Волновая функция в адиабатическом приближении

$$\Psi = \Psi_{\text{электр}} \Psi_{\text{колеб}}$$

## Матричный элемент перехода

$$P_{ik} = \int \Psi_2 \mu (\Psi_1) dV = \langle \Psi_2 | \mu | \Psi_1 \rangle$$

$\mu$  - оператор перехода

Электродипольные переходы:  $\mu = e r$

Магнитодипольные переходы:  $\mu = 2S + L$

$S$  – оператор спинового момента

$L$  – оператор орбитального момента

Электроквадрупольные переходы

Магнитоквадрупольные переходы

...

# СВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭЙНШТЕЙНА И МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕХОДА

$$A_{21}(\nu) = 64 \pi^3 / (3 hc^3) \nu^3 |P_{21}(\nu)|^2$$

$$B_{12}(\nu) = 8 \pi^3 / (3 h^2) |P_{12}(\nu)|^2$$

Связь с коэффициентом экстинкции:

$$B_{12}(\nu) = \varepsilon(\nu) c / (h\nu C_M)$$

Мощность поглощения:

$$W_{\text{погл}}(\nu) = h\nu u(\nu) B_{12}(\nu) N, \quad \text{Дж/с}$$

$N$  – число осцилляторов

# СИЛА ОСЦИЛЛЯТОРА

Мощность поглощения для классического осциллирующего диполя

$$dW_{\text{погл}}/dt = \pi e^2 / 3m \text{ и } N \quad W_{\text{погл}} = \pi e^2 / 3m \text{ и } N$$

не зависит от частоты собственных колебаний осциллятора!

Сила осциллятора  $f$  – безразмерный поправочный коэффициент для квантово-механического осциллятора

$$dW_{\text{погл}}(\nu)/dt = f_{\text{погл}}(\nu) \pi e^2 / 3m \text{ и}$$

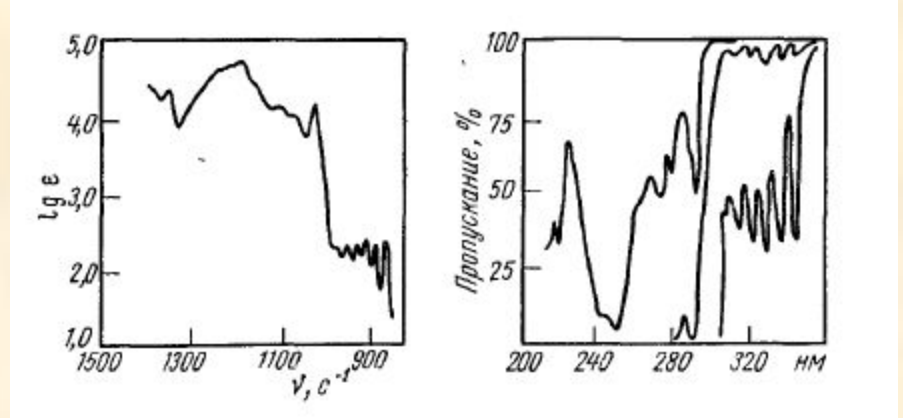
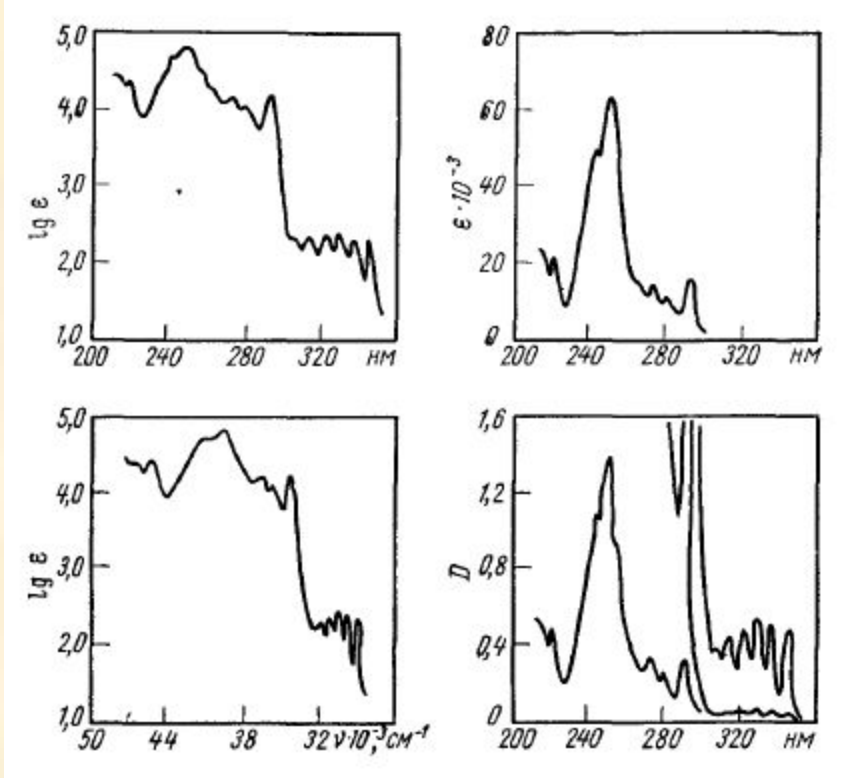
Отсюда

$$f_{\text{погл}}(\nu) = 3m \hbar \nu / \pi e^2 B_{12}(\nu) \quad f_{\text{излуч}}(\nu) = 3m c^3 / 8\pi^2 e^2 \hbar \nu^2 A_{21}(\nu)$$

Связь силы осциллятора с матричным элементом поглощения

$$f_{\text{погл } ik}(\nu) = 2m / \hbar e^2 \nu_{ik} |P_{ik}(\nu)|^2 \quad \sum f_{\text{погл } ik} = N$$

# Зависимость формы спектра поглощения от шкалы абсцисс и ординат



Спектры поглощения фенантрена

# Задачи математической обработки спектров

- 1) Преобразование координат (шкалы абсцисс и ординат)
- 2) Сглаживание (фильтрация)
- 3) Вычитание базовой линии (фона)
- 4) Деконволюция аппаратной функции
- 5) Определение положения полос
- 6) Деконволюция сложных полос
- 7) Определение интегральной интенсивности полос и количественный анализ

# Пример регуляризационной Фурье-фильтрации

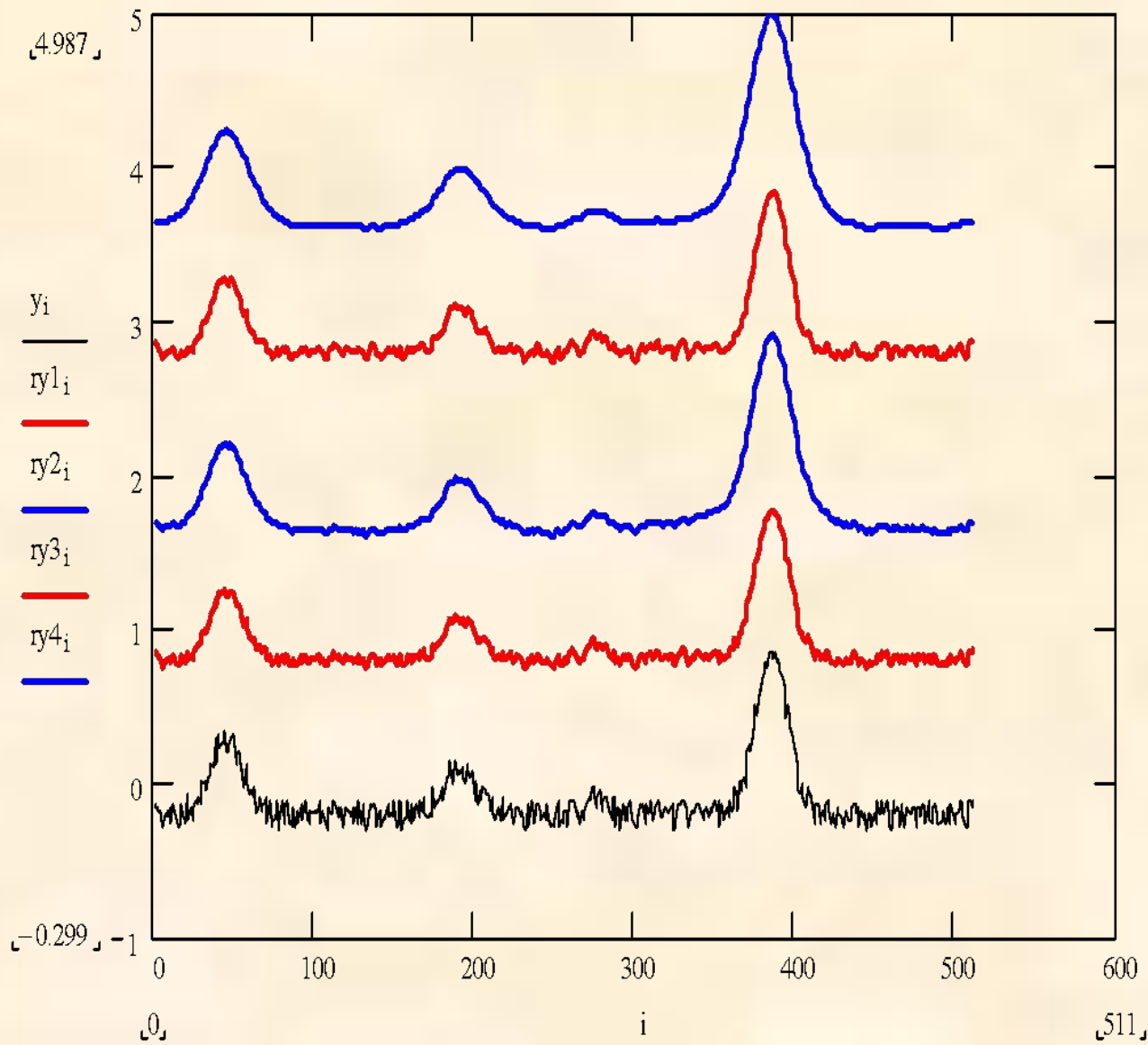
Регуляризация,  
 $a=0.01, n=2$

Регуляризация,  
 $a=0.0001, n=2$

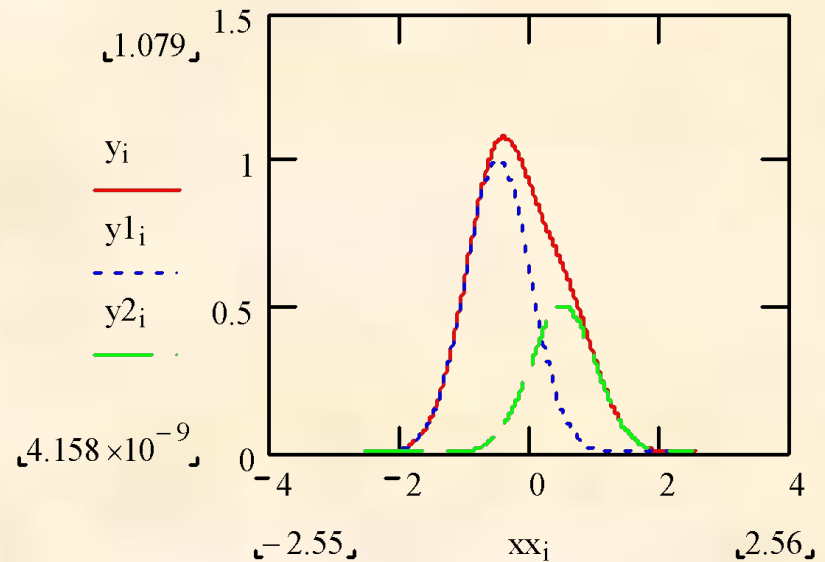
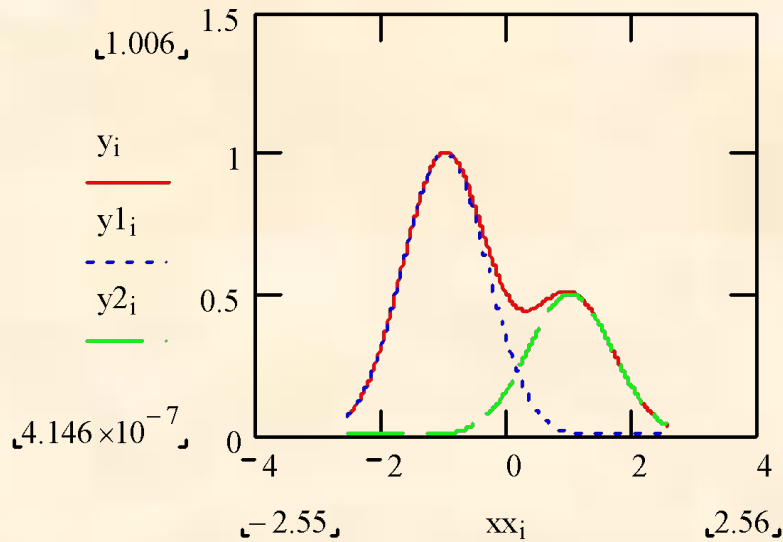
Регуляризация,  
 $a=0.01, n=1$

Регуляризация,  
 $a=0.0001, n=1$

Исходные данные



# Деконволюция сложных сигналов: разделение полос



$$I(x) := \sum_i A_i \cdot \exp\left[-\frac{(x - x0_i)^2}{2\sigma_i}\right]$$

Контуры Гаусса

$$I(x) := \sum_i A_i \cdot \frac{1}{1 + \frac{(x - x0_i)^2}{2\sigma_i}}$$

Контуры Лоренца

Неизвестные:  $x0_i, \sigma_i, A_i$