

**ВоГУ**

*Лекция 23 (6)*

**Многоэлектронные  
атомы**

**Спектры атомов и  
молекул**

**Индукцированное  
излучение**

*Кузина Л.А.,*

*к. ф.-м. н.,*

*доцент*

**2015 г.**

# План

1. СТРОЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
2. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ. РЕЗУЛЬТИРУЮЩИЙ МОМЕНТ МНОГОЭЛЕКТРОННОГО АТОМА
3. РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ. ЗАКОН МОЗЛИ
4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ
5. ПРАВИЛА ОТБОРА
6. СПОНТАННОЕ И ИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ
  - 6.1. СВОЙСТВА ИНДУЦИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
  - 6.2. ИНВЕРСИЯ ЗЕСЕЛЁННОСТЕЙ. ПРИНЦИП РАБОТЫ ЛАЗЕРА
  - 6.3. СВОЙСТВА ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

# Строение многоэлектронных атомов

Состояние каждого электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами:

главное

$n$

орбитальное

$l$

магнитное

$m_l$

спиновое

$m_s$

$$n=1, 2, \dots \infty$$

$$l=0, 1, 2, \dots n-1$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Данному  $n$  соответствуют  $n^2$   
состояний,  
отличающихся значениями  $l$  и  $m_l$

В атоме водорода энергия  
электрона:

- зависит от  $n$
- слабо зависит от  $m_s$
- не зависит от  $l$  и  $m_l$

Каждый уровень энергии является вырожденным,  
причём кратность вырождения равна  $n^2$

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

Для характеристики состояния каждого электрона можно взять другие квантовые числа:

главное

$n$

$$n=1, 2, \dots \infty$$

орбитальное

$l$

$$l=0, 1, 2, \dots n-1$$

квантовое  
число  
полного  
момента

$j$

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad (\text{при } l \neq 0), \quad j = \frac{1}{2} \quad (\text{при } l=0)$$

квантовое число  
проекции  
полного момента

$m_j$

$$m_j = (-j), (-j+1), \dots (j-1), j$$

В многоэлектронных атомах состояние каждого электрона определяется теми же квантовыми числами, что и в атоме водорода,

НО:

Каждый электрон движется в эффективном поле ядра и других электронов



Вырождение по квантовому числу  $l$  снимается

В многоэлектронном атоме энергия электрона зависит от всех четырёх квантовых чисел:

СИЛЬНО – от  $n$  и  $l$

слабее – от  $m_l$  и  $m_s$

**Распределение электронов в атоме по уровням энергии осуществляется в соответствии с принципами:**

**Принцип**

**Паули:**

**В одном атоме не может быть двух и более электронов, находящихся в одинаковом стационарном состоянии, то есть с одинаковым набором всех четырёх квантовых чисел**

**Принцип минимума  
энергии**

**В первую очередь заполняются уровни с минимальной энергией, то есть с наименьшими квантовыми числами**

*$n, l, m_l, m_s$*

**Почти всегда:**

**Состояние с большим  $n$  обладает большей энергией**

**В нормальном (невозбуждённом) состоянии атома электроны располагаются на самых низких уровнях**

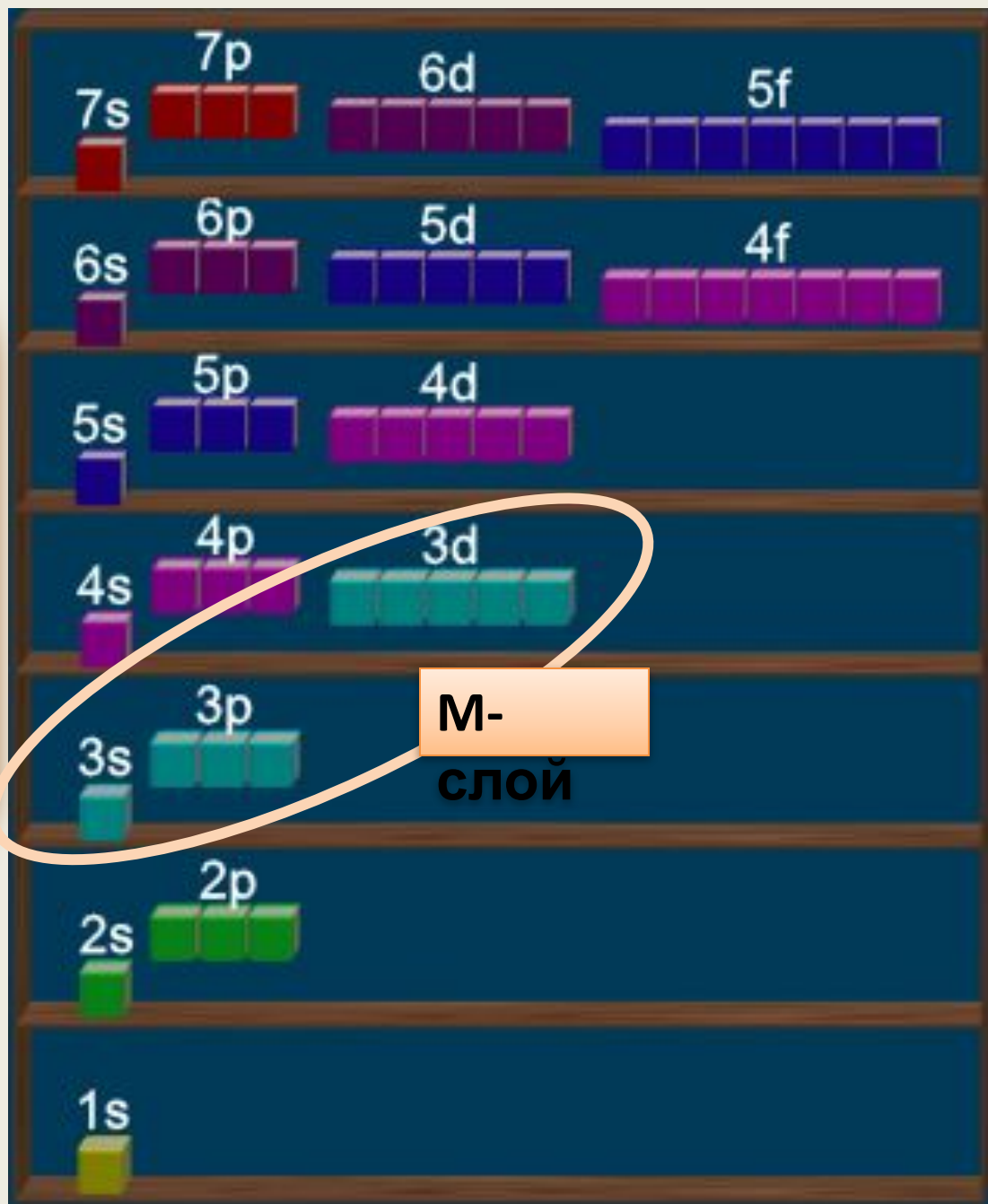
**Оболочка - совокупность электронов, имеющих одинаковые  $n$  и  $l$**

**Слой - совокупность оболочек с одинаковым  $n$**



Энергия оболочек  
увеличивается в  
последовательно  
сти:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p <$   
 $4s < 3d < 4p < 5s < 4d <$   
 $5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p$   
 $< 7s < 5f \approx 6d$





**Заполняется К-слой:**

**Водород; электронная конфигурация  $1s$**

**Гелий; электронная конфигурация  $1s^2$**

**1s**

**К-СЛОЙ**

**Водород  $1s$**

**Гелий  $1s^2$**

Заполняется L-слой;  $n=2$ :

Литий; три электрона; электронная конфигурация  $1s^2 2s$

Третий электрон слабее связан с ядром

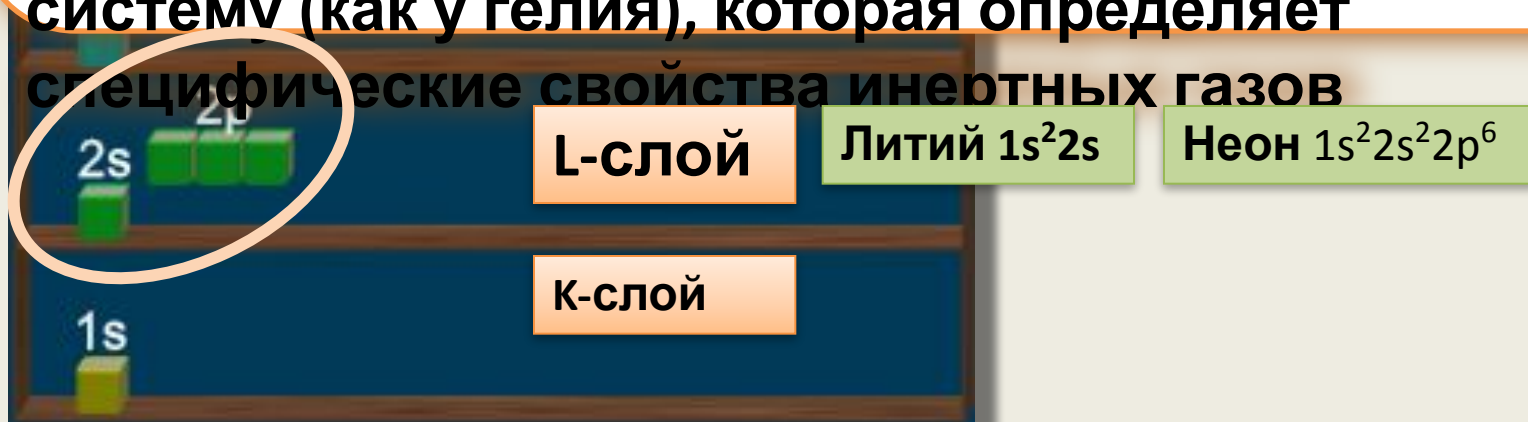
Он определяет оптические и химические свойства атома

Бериллий; 4 электрона;  $1s^2 2s^2$

Оболочка 2s заполнена

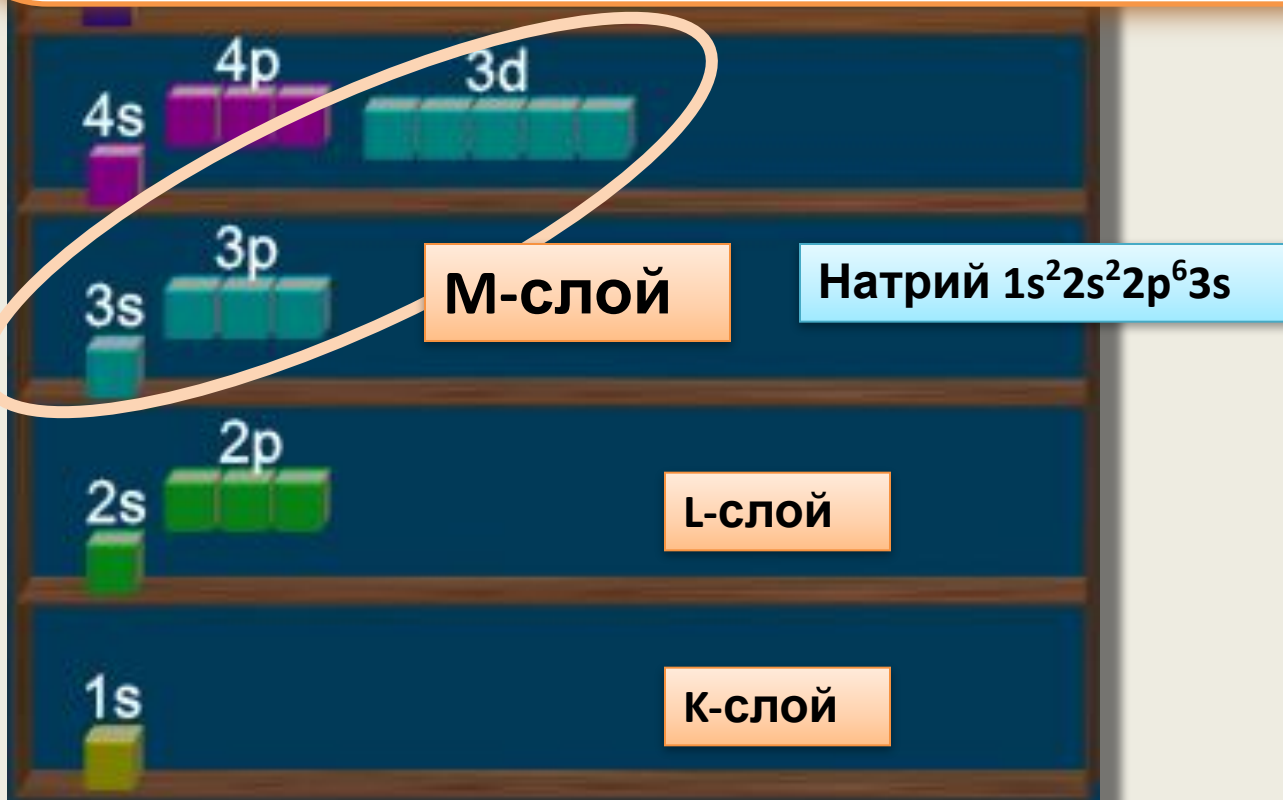
Дальше (B, C, N, O, F, Ne) заполняется оболочка 2p

Неон (10): полностью заполненные слои K (2 электрона) и L (8 электронов); образуют устойчивую систему (как у гелия), которая определяет специфические свойства инертных газов

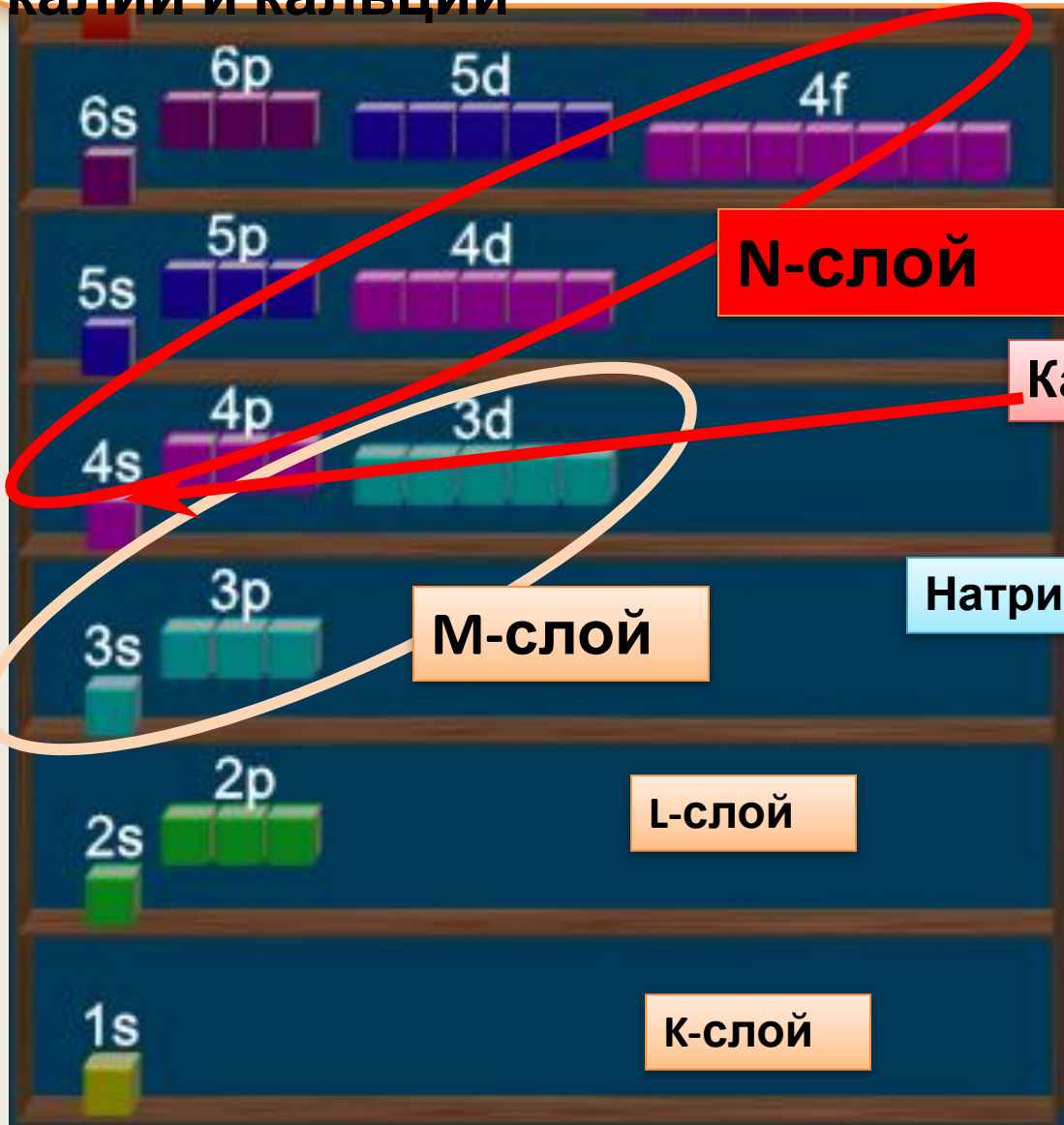


Одиннадцатый элемент, натрий, имеет один электрон в оболочке 3s

Внешний электрон 3s связан с ядром слабее других и является валентным или оптическим электроном  
Химические и оптические свойства натрия подобны свойствам лития



После заполнения оболочек 3s и 3p начинается заполнение слоя N при незавершённом слое M – это калий и кальций



Калий  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$

Кальций  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Натрий  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$

Аргон  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$



							<b>H</b> 1 Водород	<b>He</b> 2 Гелий		
<b>Li</b> 3 Литий	<b>Be</b> 4 Бериллий	<b>B</b> 5 Бор	<b>C</b> 6 Углерод	<b>N</b> 7 Азот	<b>O</b> 8 Кислород	<b>F</b> 9 Фтор	<b>Ne</b> 10 Неон			
<b>Na</b> 11 Натрий	<b>Mg</b> 12 Магний	<b>Al</b> 13 Алюминий	<b>Si</b> 14 Кремний	<b>P</b> 15 Фосфор	<b>S</b> 16 Сера	<b>Cl</b> 17 Хлор	<b>Ar</b> 18 Аргон			
<b>K</b> 19 Калий	<b>Ca</b> 20 Кальций	<b>Sc</b> 21 Скандий	<b>Ti</b> 22 Титан	<b>V</b> 23 Ванадий	<b>Cr</b> 24 Хром	<b>Mn</b> 25 Марганец	<b>Fe</b> 26 Железо	<b>Co</b> 27 Кобальт	<b>Ni</b> 28 Никель	
<b>Cu</b> 29 Медь	<b>Zn</b> 30 Цинк	<b>Ga</b> 31 Галлий	<b>Ge</b> 32 Германий	<b>As</b> 33 Мышьяк	<b>Se</b> 34 Селен	<b>Br</b> 35 Бром	<b>Kr</b> 36 Криптон			
<b>Rb</b> 37 Рубидий	<b>Sr</b> 38 Стронций	<b>Y</b> 39 Иттрий	<b>Zr</b> 40 Цирконий	<b>Nb</b> 41 Ниобий	<b>Mo</b> 42 Молибден	<b>Tc</b> 43 Технеций	<b>Ru</b> 44 Рутений	<b>Rh</b> 45 Родий	<b>Pd</b> 46 Палладий	
<b>Ag</b> 47 Серебро	<b>Cd</b> 48 Кадмий	<b>In</b> 49 Индий	<b>Sn</b> 50 Олово	<b>Sb</b> 51 Сурьма	<b>Te</b> 52 Теллур	<b>I</b> 53 Йод	<b>Xe</b> 54 Ксенон			
<b>Cs</b> 55 Цезий	<b>Ba</b> 56 Барий	<b>La</b> 57 Лантан	<b>Hf</b> 72 Гафний	<b>Ta</b> 73 Тантал	<b>W</b> 74 Вольфрам	<b>Re</b> 75 Рений	<b>Os</b> 76 Осмий	<b>Ir</b> 77 Иридий	<b>Pt</b> 78 Платина	
<b>Au</b> 79 Золото	<b>Hg</b> 80 Ртуть	<b>Tl</b> 81 Таллий	<b>Pb</b> 82 Свинец	<b>Bi</b> 83 Висмут	<b>Po</b> 84 Полоний	<b>At</b> 85 Астат	<b>Rn</b> 86 Радон			
<b>Fr</b> 87 Франций	<b>Ra</b> 88 Радий	<b>Ac</b> 89 Актиний	<b>Rf</b> 104 Резерфордий	<b>Db</b> 105 Дубний	<b>Sg</b> 106 Сиборговий	<b>Bh</b> 107 Борий	<b>Hs</b> 108 Хассий	<b>Mt</b> 109 Мейтнерий	<b>Uun</b> 110 Ун-ун-нулий	

Ce 58 Pr 59 Nd 60 Pm 61 Sm 62 Eu 63 Gd 64 Th 65 Dy 66 Ho 67 Er 68 Tm 69 Yb 70 Lu 71

Церий

Торий

Горий

**Периодически повторяются сходные конфигурации сверх полностью заполненных оболочек или слоёв, чем обусловлена периодическая повторяемость химических и оптических свойств атомов**

# Состояния электрона в атоме

Слой	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$	Оболочка	Максимальное число электронов в оболочке	Максимальное число электронов в слое $2n^2$	Элемент, число электронов $Z$
К	1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	1s	2	2	H (1), He (2)
L	2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2s	2	8	Li (3), Be (4)
		1	0 $\pm 1$	$\pm \frac{1}{2}$	2p	6		B (5), ... Ne (10)
M	3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	3s	2	18	Na (11) Mg (12)
		1	0 $\pm 1$	$\pm \frac{1}{2}$	3p	6		Al (13), ... Ar (18)
		2	0 $\pm 1$ $\pm 2$	$\pm \frac{1}{2}$	3d	10		Sc (21), ... Ni (28)
N	4	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	4s	2	32	K (19), Ca (20)
		...						

# Результирующий момент многоэлектронного атома

Каждый электрон в атоме обладает орбитальным моментом импульса  $L_l$

и собственным (спиновым) моментом  $J_s$

Механические моменты связаны с соответствующими магнитными моментами

Поэтому между моментами электронов атома есть взаимодействие

Механический и магнитный моменты атома складываются из орбитальных и спиновых моментов отдельных электронов

У лёгких и средних атомов орбитальные моменты электронов взаимодействуют сильнее между собой, чем со спиновыми моментами

Спиновые связаны сильнее друг с другом, чем с орбитальными



# Результирующий момент многоэлектронного атома

Все орбитальные моменты электронов атома складываются в результирующий момент

$$\vec{L}_L$$

Спиновые моменты электронов складываются в результирующий спиновый момент

$$\vec{L}_S$$

Суммарный момент атома:

$$\vec{L}_J = \vec{L}_L + \vec{L}_S$$

Все они квантуются

# Результирующий момент многоэлектронного атома

$$\vec{L}_J = \vec{L}_L + \vec{L}_S$$

**Квантование моментов:**

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

$$L_S = \hbar \sqrt{S(S+1)}$$

$$L_J = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$

$L$  – орбитальное квантовое число атома

$S$  – спиновое квантовое число атома

$J$  – квантовое число результирующего момента

Квантовое число  $J$  результирующего момента импульса атома может иметь одно из следующих значений:

$$J=L+S; L+S-1; L+S-2; \dots | L-S |$$

# Результирующий момент многоэлектронного атома

*Пример: в атоме два электрона*

Квантовое число  $L$  атома может иметь значения:

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad l_1 + l_2 - 2, \quad \dots \quad |l_1 - l_2|$$

где  $l_1$  и  $l_2$  – орбитальные квантовые числа, определяющие модули складываемых моментов:  $L_l = \hbar \sqrt{l \cdot (l + 1)}$

# Результирующий момент многоэлектронного атома

Проекция тоже квантуется:

проекция результирующего орбитального момента на некоторое направление  $Z$ :  $L_{Lz} = m_L \cdot \hbar$

$$m_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L$$

Проекция результирующего спинового момента на ось  $Z$ :

$$L_{Sz} = m_S \cdot \hbar$$

$$m_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$$

Проекция полного механического момента атома на направление  $Z$ :  $L_{Jz} = m_J \cdot \hbar$

$$m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

## Результирующий момент многоэлектронного атома

С механическими моментами связаны магнитные моменты, которые взаимодействуют между собой

Поэтому энергия атома зависит от взаимной ориентации всех моментов

## Результирующий момент многоэлектронного атома

**Если внутренние оболочки атома полностью заполнены, нужно учитывать только внешние, валентные (оптические) электроны**

**Пример:**

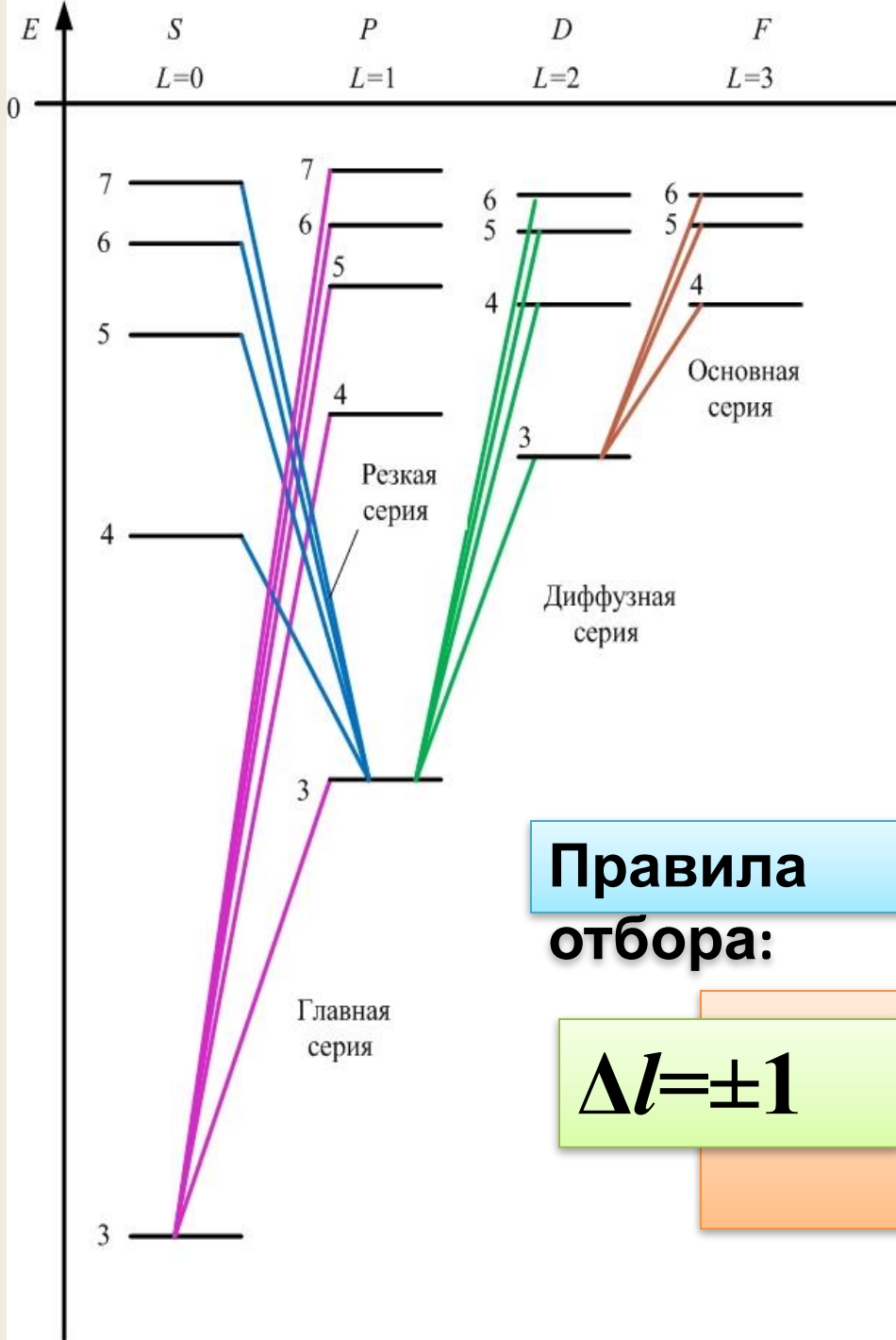
Для одноэлектронного атома (или атома с единственным валентным электроном)  $s=1/2$ , возможны 2 значения квантового числа результирующего момента:  $j=l\pm 1/2$ , если  $l\neq 0$ ; а при  $l=0$   $j$  принимает единственное значение  $j=1/2$

## **Оптические спектры**

**Оптические спектры, возникающие при переходах слабее всего связанных с ядром оптических (валентных) электронов, лежат в видимой и ультрафиолетовой областях**

**Схема энергетических уровней внешней электронной оболочки многоэлектронных атомов гораздо сложнее, чем у водородоподобных атомов**

**Поэтому оптические спектры атомов чрезвычайно сложны**



# Оптические спектры

Спектры щёлочных металлов, имеющих во внешней электронной оболочке единственный электрон, похожи на спектр атома водорода

$$\frac{1}{\lambda} = T(m) - T(n)$$

## Правила отбора:

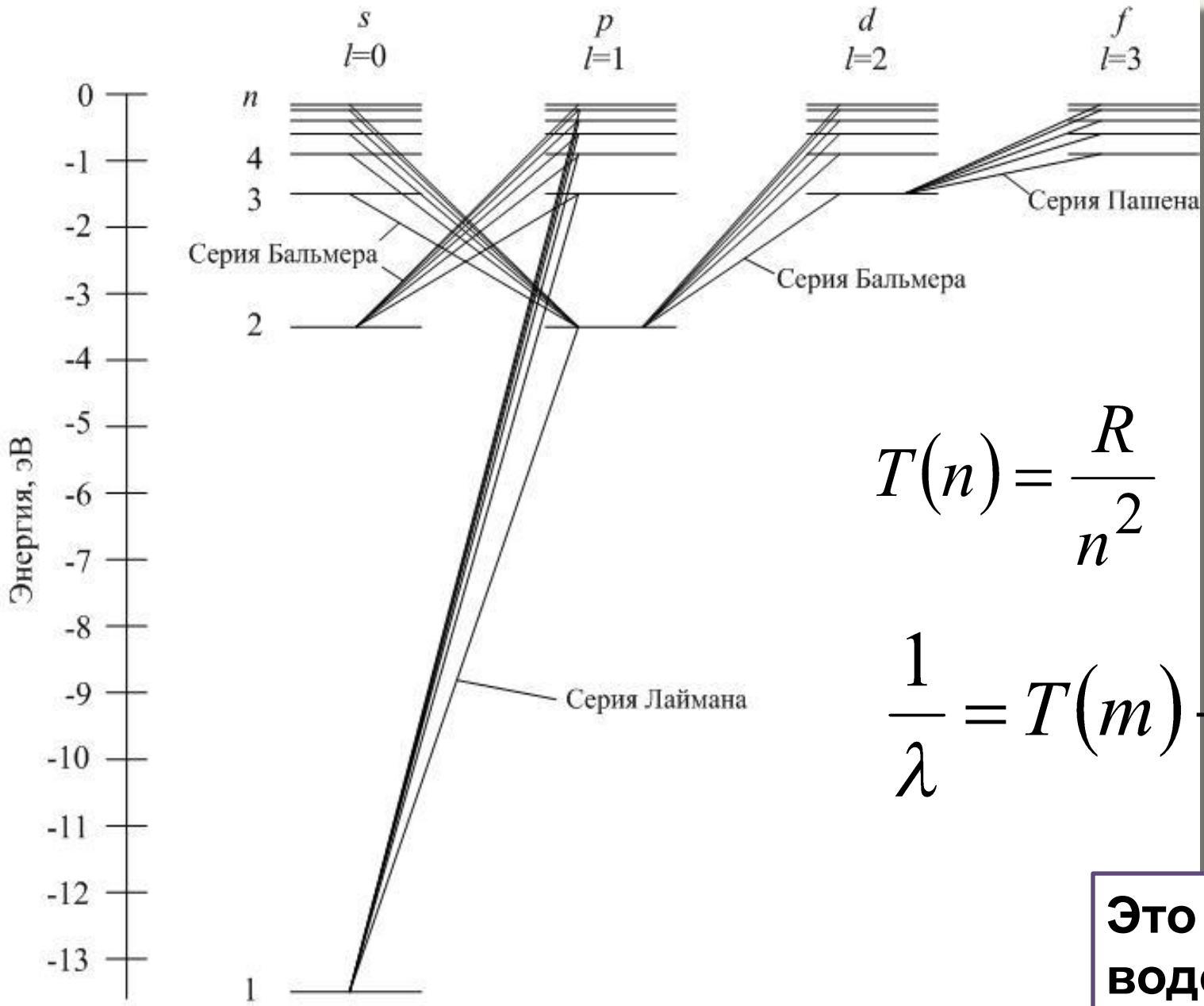
$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m_l = 0; \pm 1$$

$$\Delta m_s = 0$$



# Оптические спектры

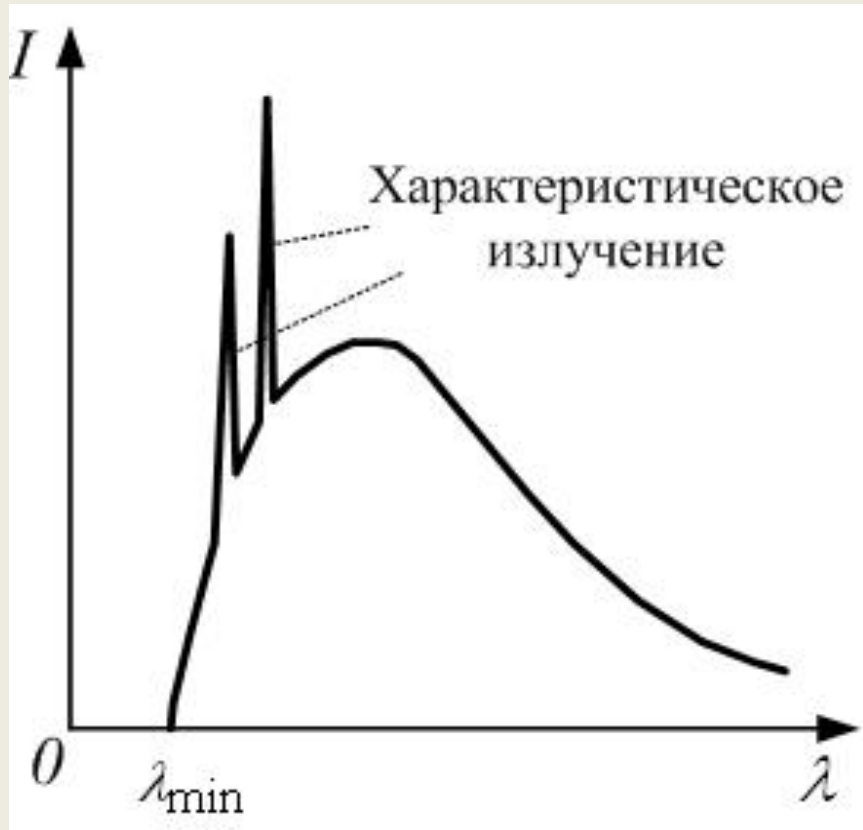


$$T(n) = \frac{R}{n^2}$$

$$\frac{1}{\lambda} = T(m) - T(n)$$

**Это  
водород**

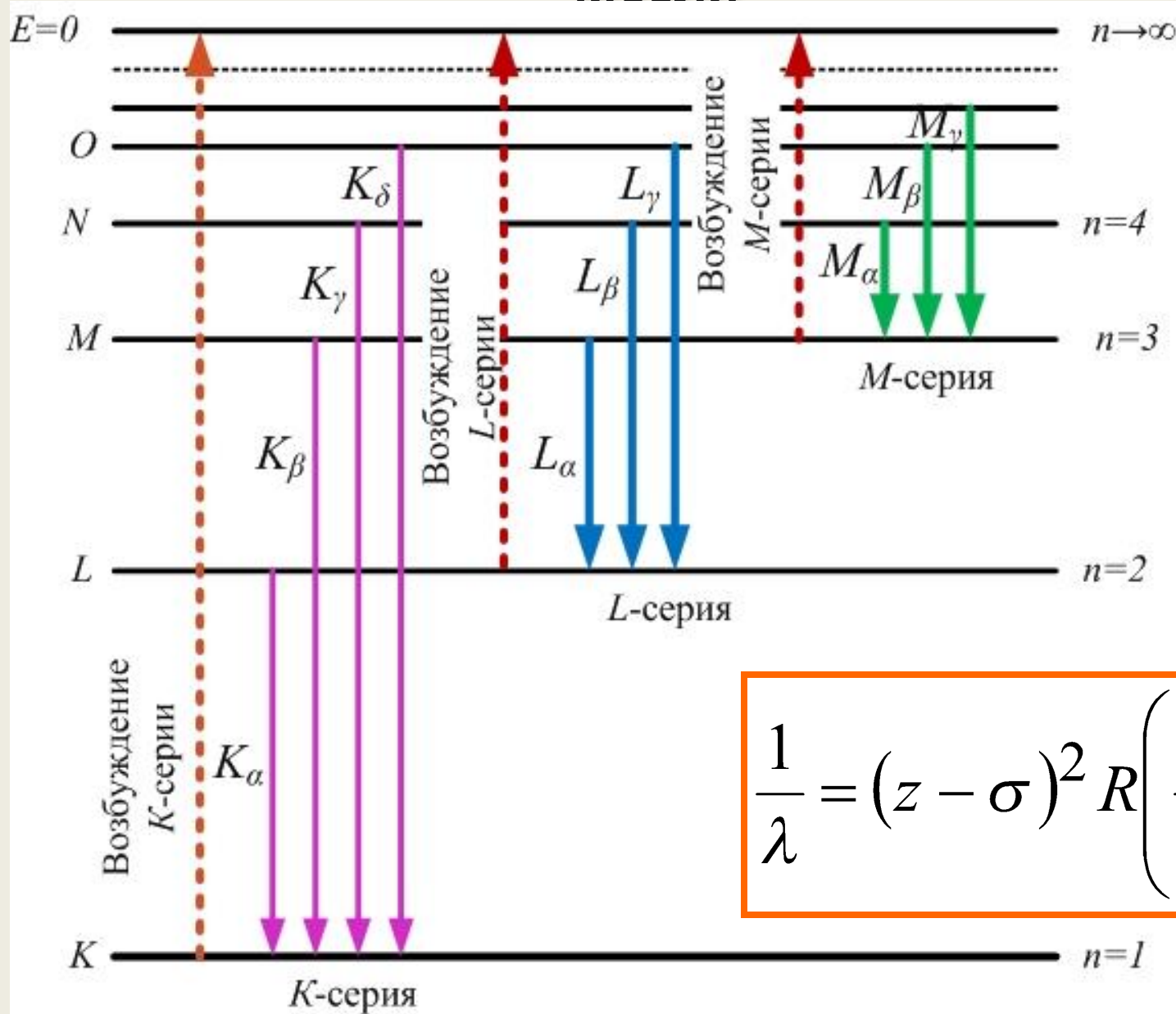
# Рентгеновские спектры. Закон Мозли



**Рентгеновский  
характеристический  
спектр возникает  
благодаря вырыванию  
внутренних электронов  
из  $K$ ,  $L$ , и т.д. оболочек и  
переходам верхних  
электронов на  
освободившиеся уровни**

**Спектры различных элементов очень  
похожи друг на друга, так как строение  
нижних заполненных уровней атомов  
различных элементов имеют одинаковое  
строение**

# Рентгеновские спектры. Закон Мозли



$$\frac{1}{\lambda} = (z - \sigma)^2 R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

## Закон Мозли

$$\frac{1}{\lambda} = (z - \sigma)^2 R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

### Смысл постоянной экранирования $\sigma$ :

Электрон при переходе между уровнями находится в поле ядра, притяжение которого ослаблено экранирующим действием остальных окружающих его внутренних электронов

Это экранирующее действие учитывается вычитанием из зарядового числа ядра  $z$  **постоянной экранирования  $\sigma$**

## **Взаимодействие атомов Природа химической связи**

**Силы, удерживающие атомы в молекуле, вызваны взаимодействием внешних электронов  
Электроны внутренних оболочек при объединении атомов в молекулу остаются в прежних состояниях  
Это подтверждают рентгеновские спектры: они практически не зависят от того, в состав какого химического соединения входит данный элемент**

**2 вида химической  
связи:**

**Ионная (гетерополярная)**

**Ковалентная  
(гомеополярная)**

## **Ионная (гетерополярная)**

**Осуществляется электростатическим взаимодействием ионов противоположных знаков, образующихся при переходе электронов от одного атома к другому**

**Примеры:**

**NaCl, KBr, HCl**

## Ковалентная (гомеополярная)

Образуется парами электронов с противоположными спинами  
Электроны, осуществляющие связь, значительную часть времени проводят в пространстве между атомами и являются «общими» для обоих ядер

Примеры:

все симметричные молекулы  
(и не только)

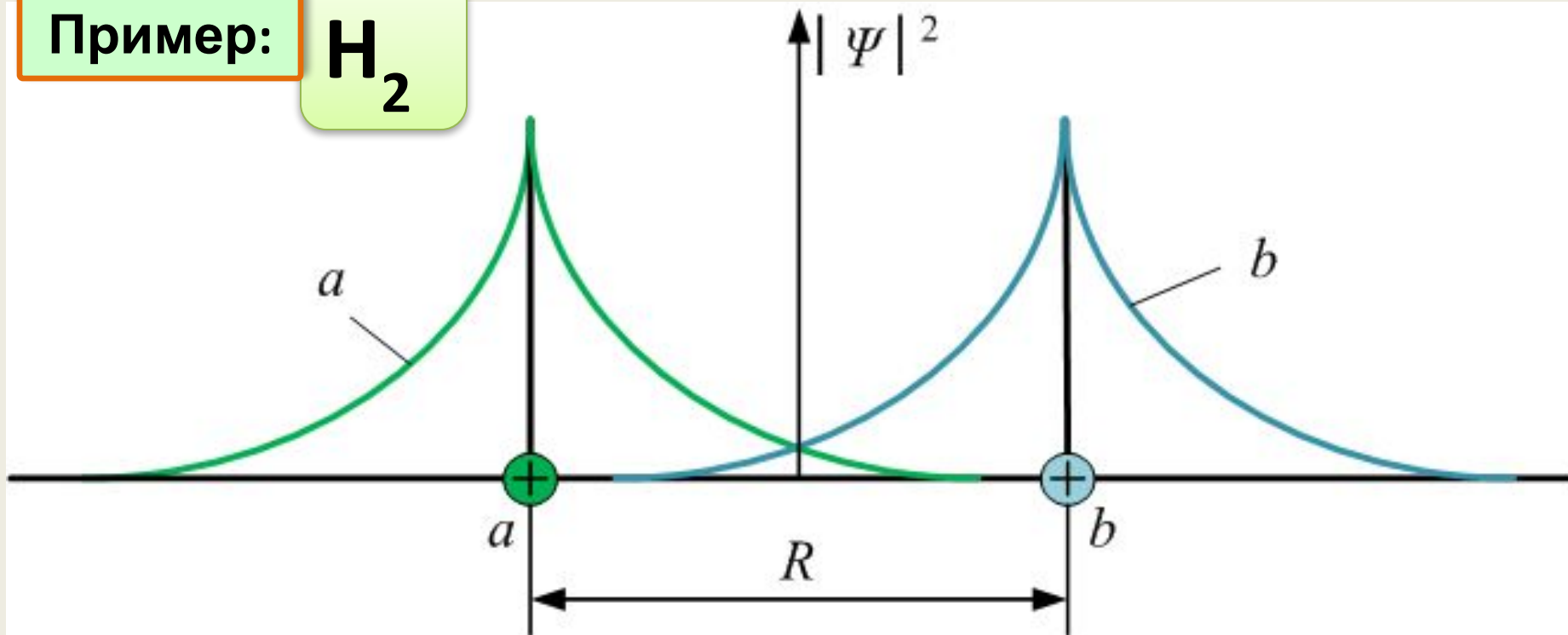
$H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CN$

# Взаимодействие атомов. Природа химической связи

При сближении атомов водорода наступает перекрывание электронных облаков и возникает новое состояние, не свойственное системе изолированных атомов

Пример:

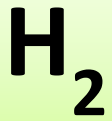
$H_2$



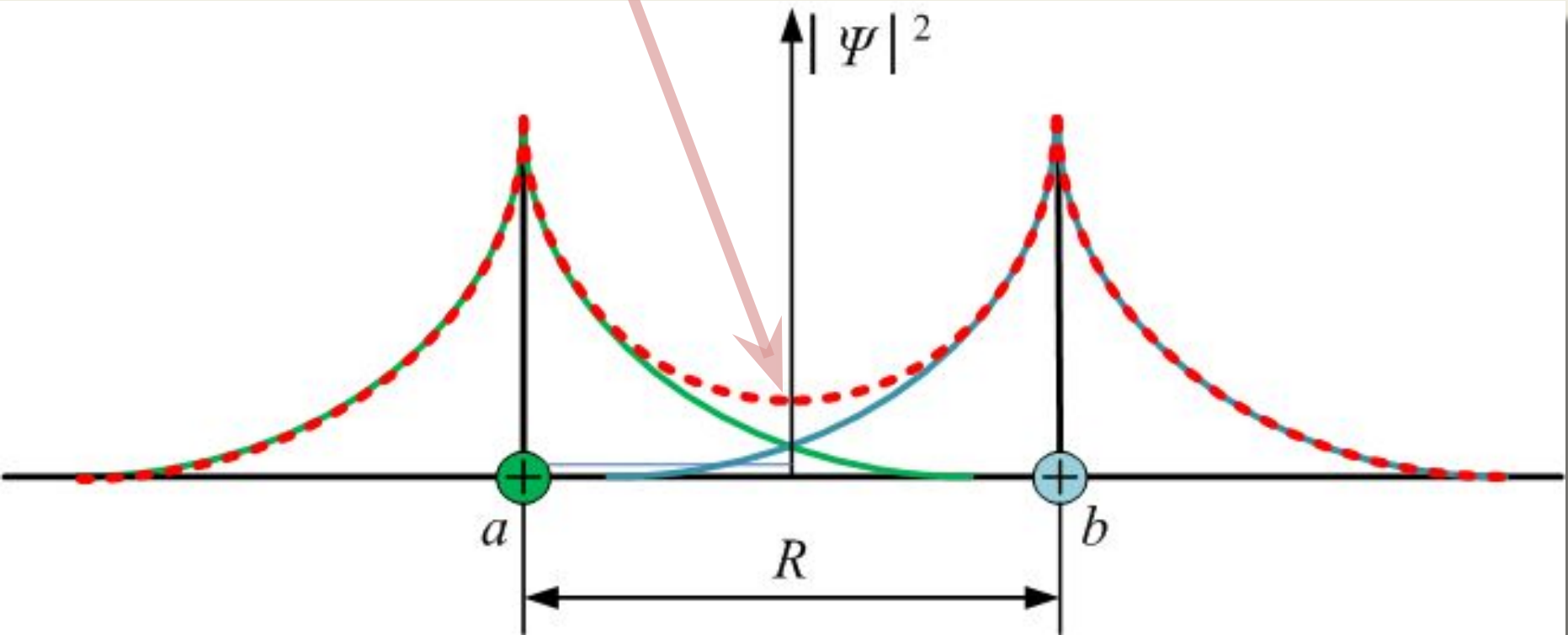
Электронная плотность изолированных атомов  $a$  и  $b$

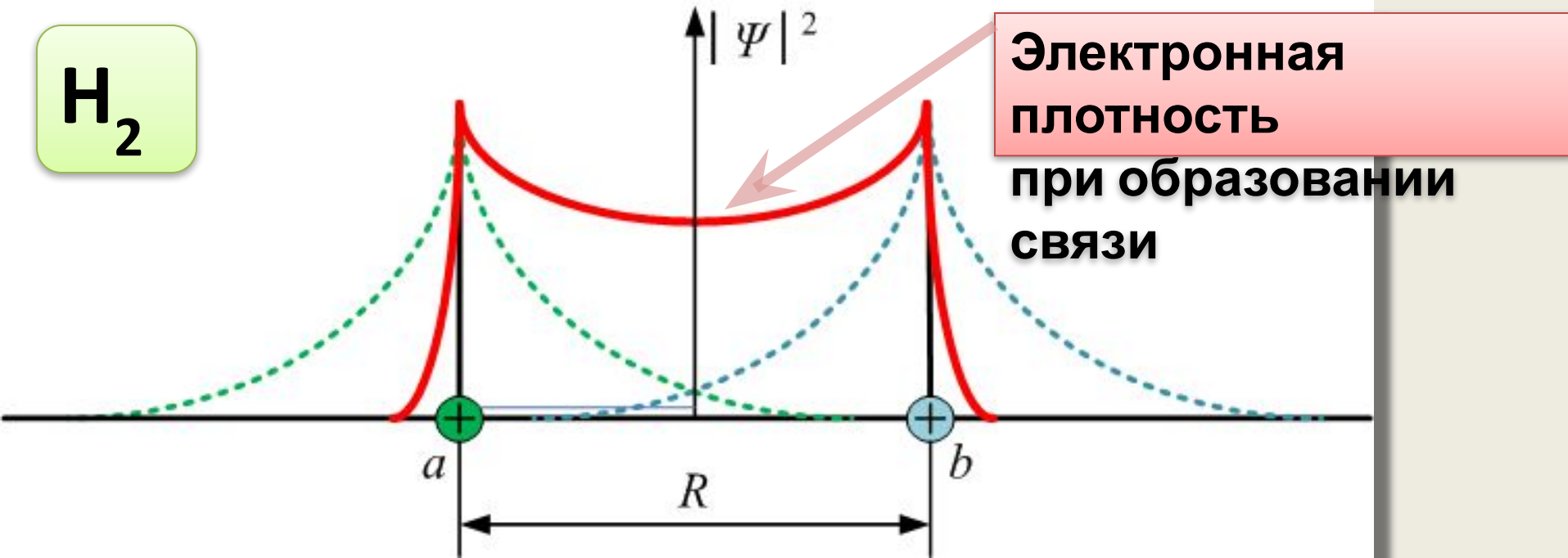
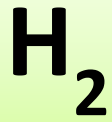


# Взаимодействие атомов. Природа химической связи



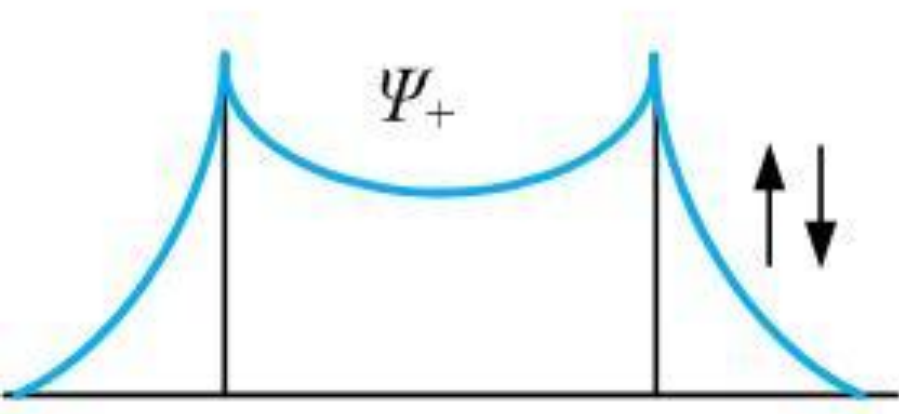
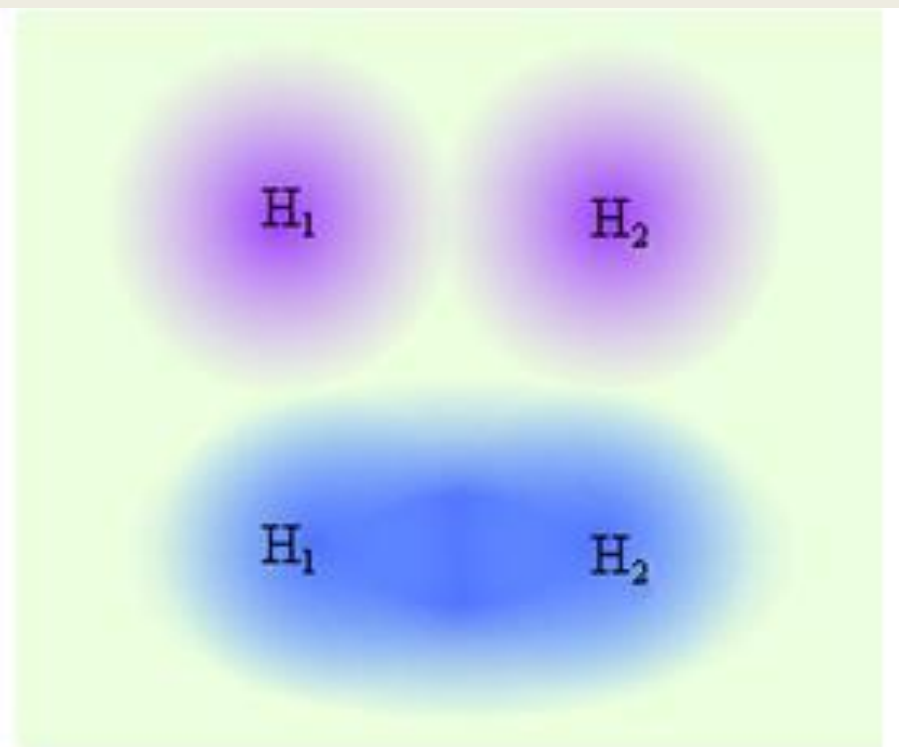
Сумма электронной плотности





При образовании связи происходит втягивание электронных облаков в пространство между ядрами. Повышение электронной плотности между ядрами вызывает появление обменной энергии, уменьшающей общую энергию системы.

Обменное взаимодействие является следствием принципа неразличимости тождественных частиц.

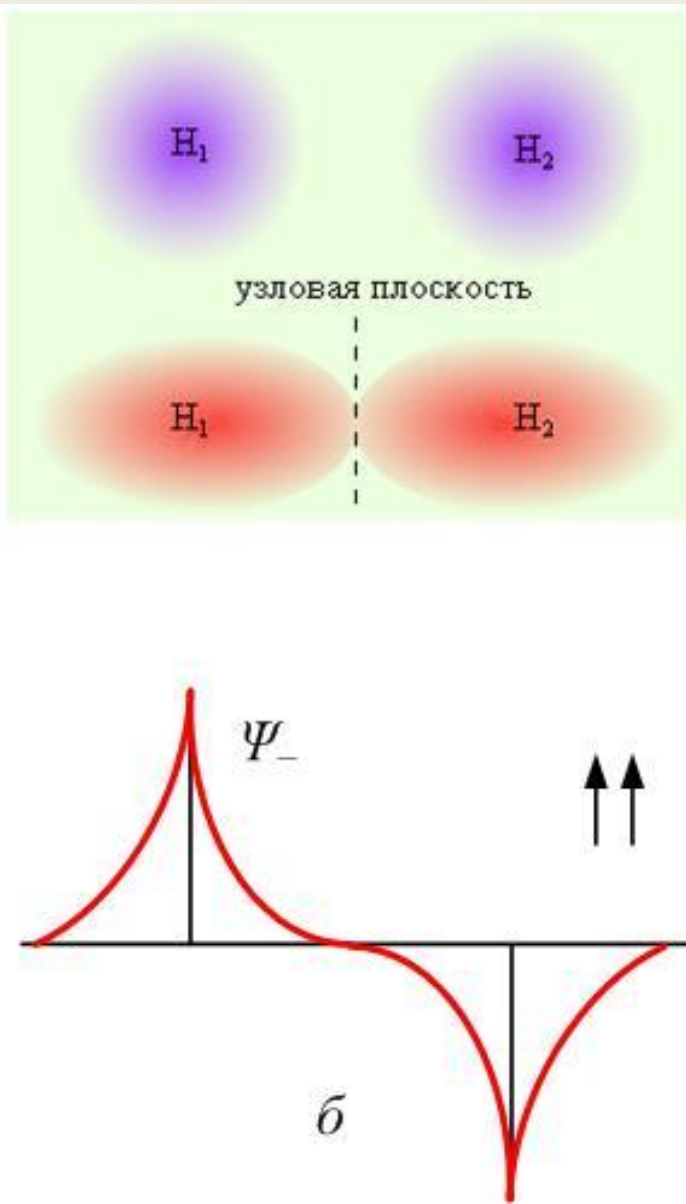


**Связь может образоваться только при противоположном направлении спинов электронов**  
**Полная волновая функция зависит не только от пространственных координат электронов, но и от их спинов**

**Если спиновая волновая функция антисимметрична (спины электронов противоположны), пространственная функция  $\Psi_+$  симметрична**

Если спиновая волновая функция симметрична (спины электронов параллельны), пространственная функция  $\Psi_-$  антисимметрична

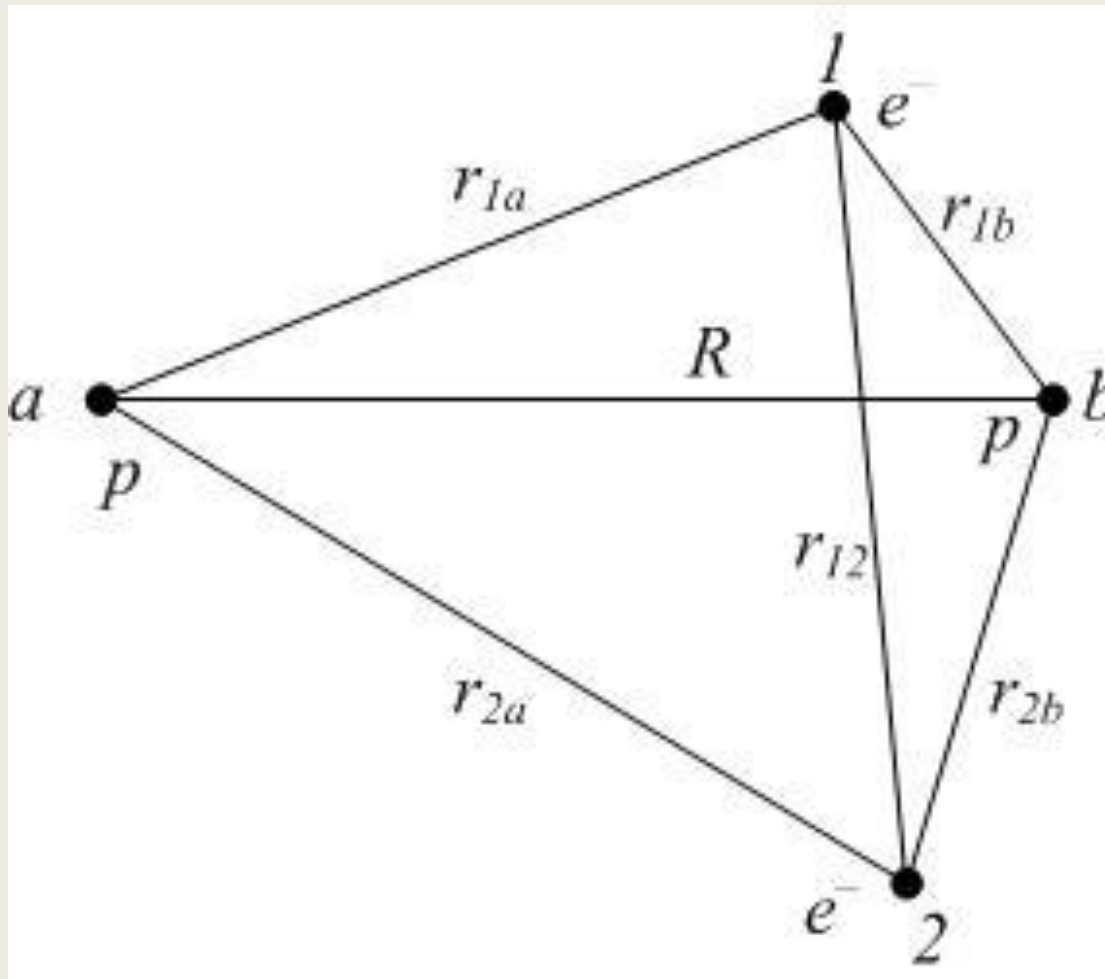
Электронная плотность между протонами уменьшается (волновая функция проходит через нуль), отталкивание протонов не экранируется, связь образоваться не может. Это вытекает из принципа Паули



# Уравнение Шрёдингера для молекулы водорода $H_2$

$H_2$

Молекула водорода состоит из четырёх частиц – двух протонов ( $a$  и  $b$ ) и двух электронов 1 и 2

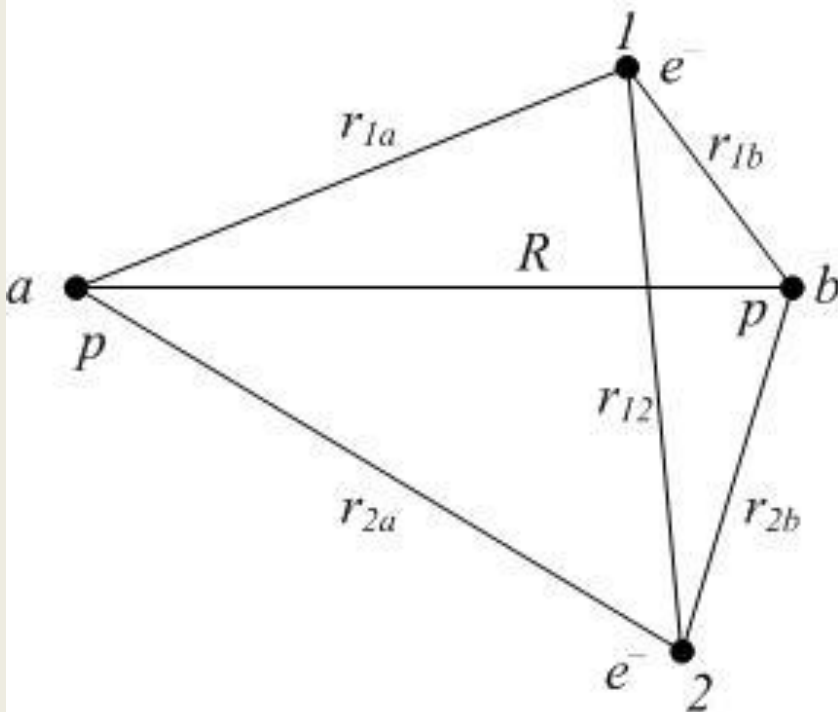


# Уравнение Шрёдингера для молекулы водорода

$H_2$

$$\Delta_1 \Psi + \Delta_2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \Psi = 0$$

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} \right)$$

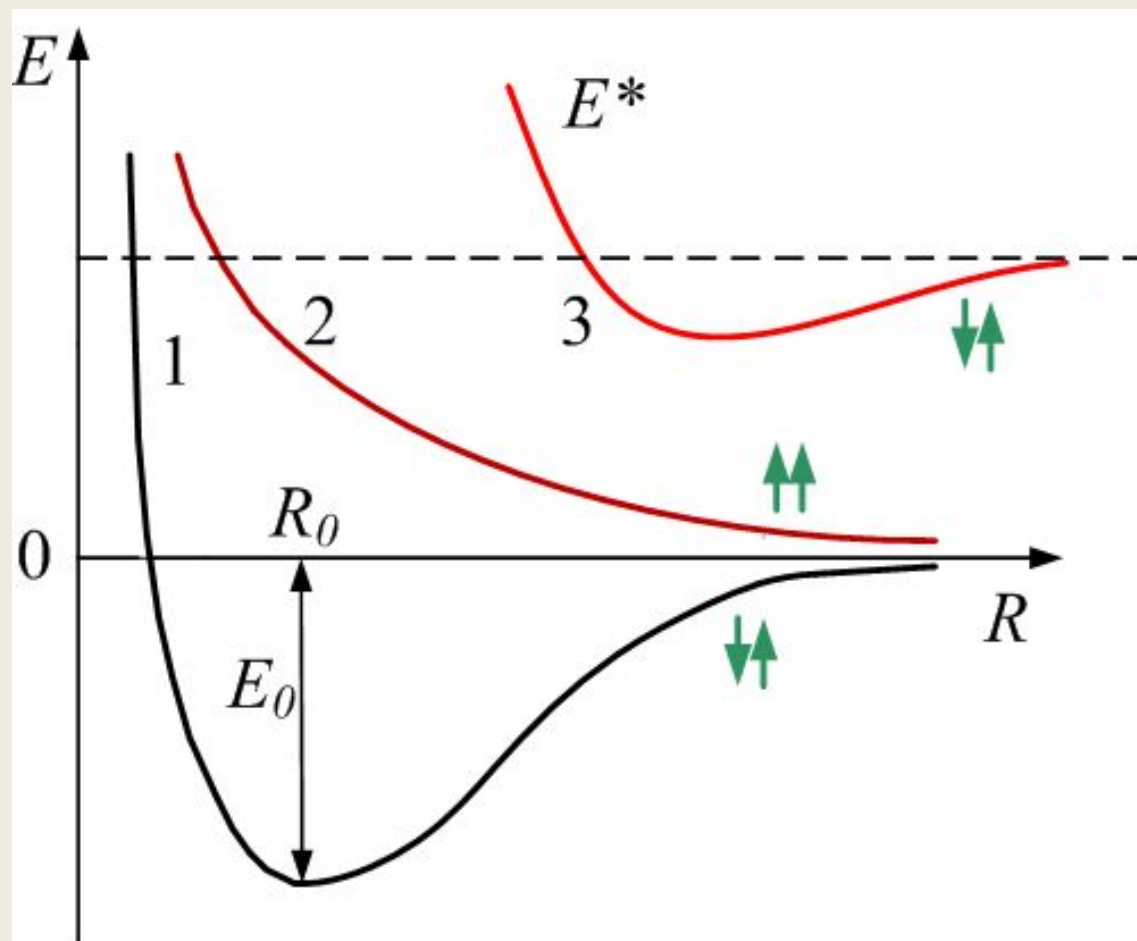


$\Delta_1$  – оператор Лапласа, содержащий координаты одного электрона,  
 $\Delta_2$  – координаты второго электрона;  
волновая функция  $\Psi$  зависит от координат обоих электронов

# Уравнение Шрёдингера для молекулы водорода

$H_2$

Собственные значения энергии, полученные из уравнения Шрёдингера, зависят от расстояния между ядрами  $R$ :  $E=f(R)$



# Уравнение Шрёдингера для молекулы водорода



**Адиабатическое приближение:**  
электронное облако успевает  
«подстраиваться» под мгновенную  
конфигурацию ядер

Волновую функцию можно представить в виде  
произведения трёх независимых  
сомножителей, описывающих соответственно:

электронную конфигурацию ( $\psi_e$ ),

колебательное состояние ( $\psi_v$ ) и

вращательное состояние ( $\psi_r$ ) молекулы



# Уравнение Шрёдингера для молекулы водорода



Волновая  
функция:

$$\Psi_{\text{полн}} = \Psi_e \cdot \Psi_v \cdot \Psi_r$$

Электронна  
я

Колебательн  
ая

Вращательна  
я

Полная энергия:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$

так как массы ядер много больше масс  
электронов

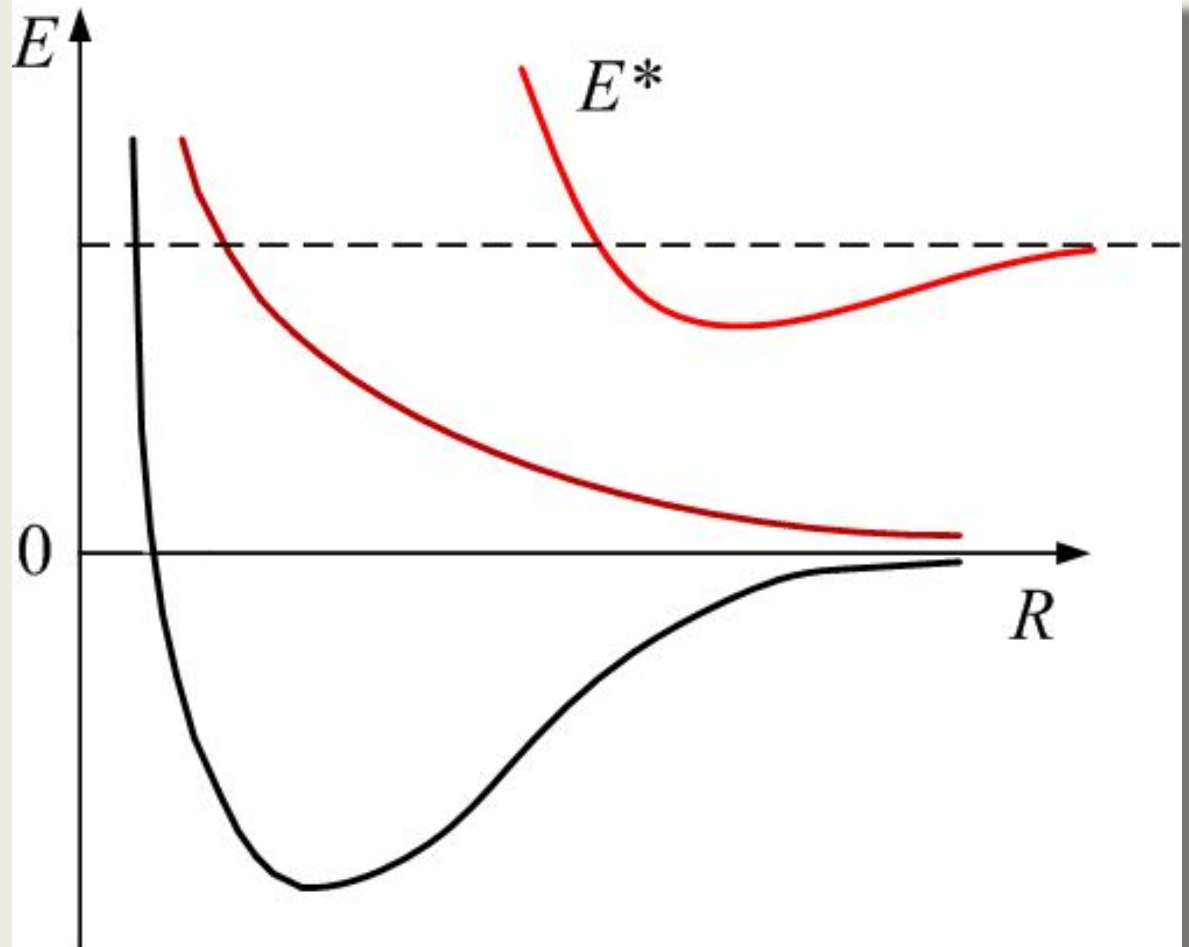
Отдельные виды энергии не зависят друг от друга  
Все виды энергии квантуются (могут принимать  
только дискретные значения)

# Уравнение Шрёдингера для молекулы водорода

$$E = E_e + E_v + E_r$$

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$

Электронная энергия:



# Уравнение Шрёдингера для молекулы водорода

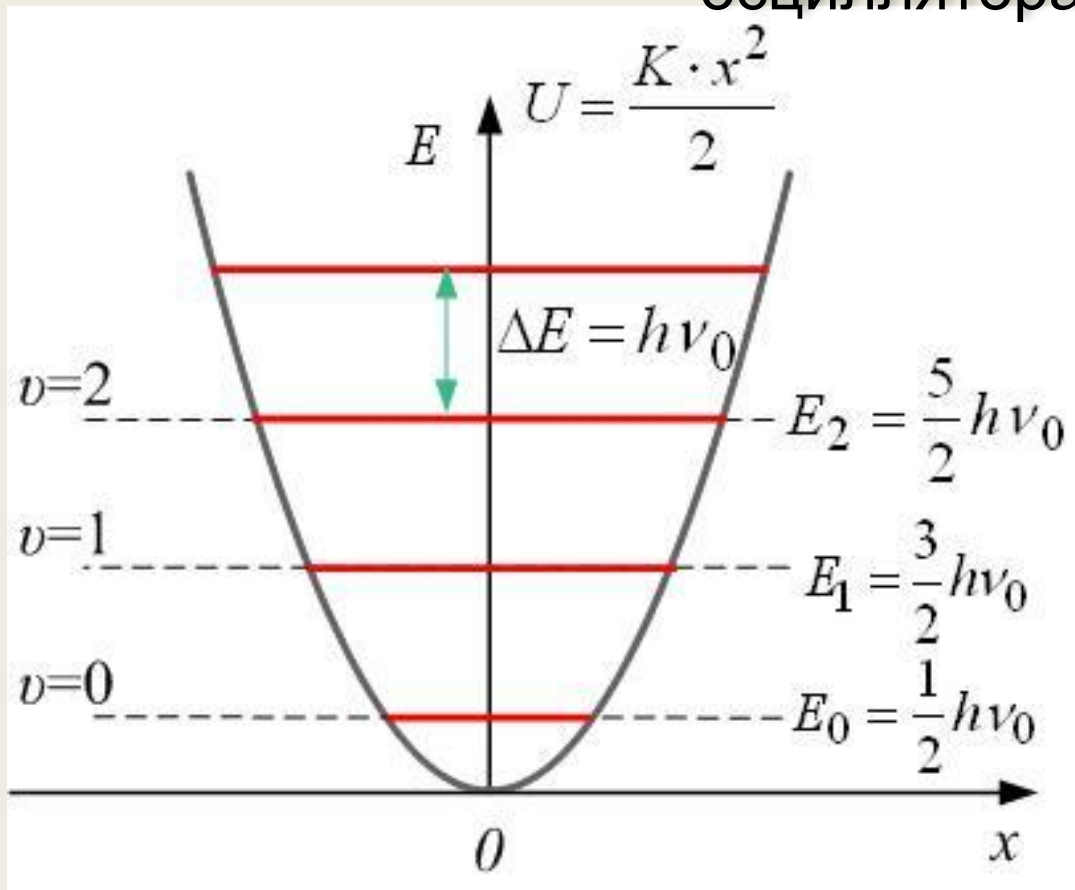


$$E = E_e + E_v + E_r$$

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$

## Колебательная энергия

(в приближении гармонического осциллятора)



$$E_v = h\nu_0 \cdot \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$$v=0, 1, 2, \dots,$$

**Правило отбора:**

$$\Delta v = \pm 1$$

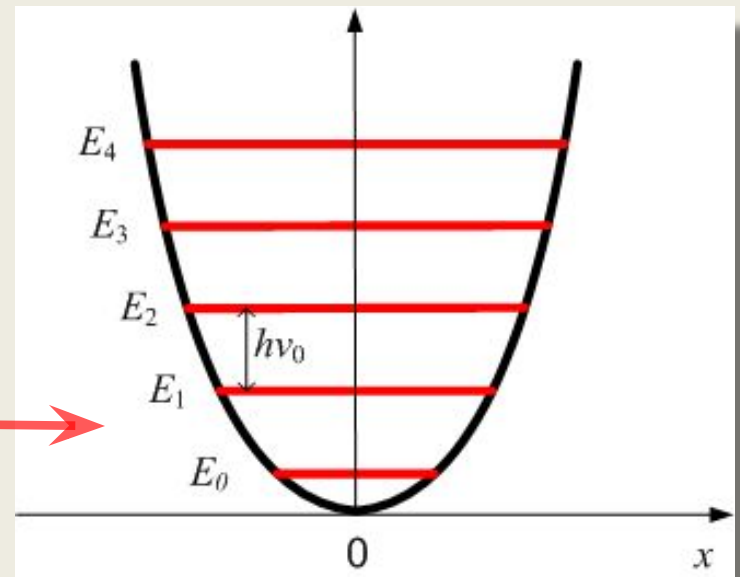
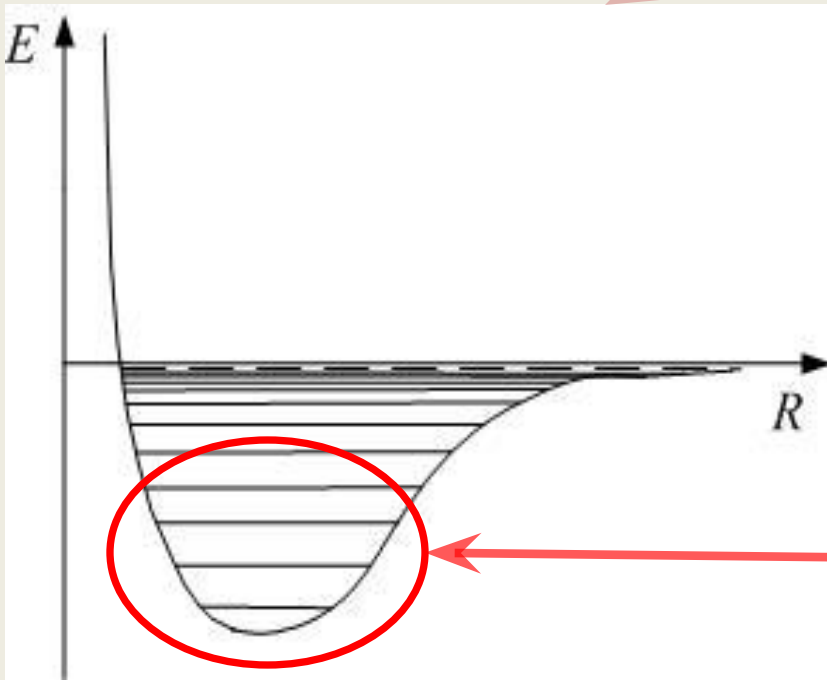
# Уравнение Шрёдингера для молекулы водорода

$H_2$

$$E = E_e + E_v + E_r$$

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$

**Колебательная энергия**  
(ангармонический осциллятор)



# Вращательная

## энергия

Вращательная энергия двухатомной молекулы в предположении жёсткой связи (пренебрегаем

$$E_r = \frac{L^2}{2 \cdot I}$$

МОМЕНТ импульса

момент инерции

Момент импульса квантуется:

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

вращательное квантовое число  
( $J=0, 1, 2, \dots$ )

Правило отбора:

$\Delta J=0; \pm 1$  (переход  $J_{\text{нач.}}=0 \rightarrow J_{\text{кон.}}=0$  запрещён)

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2 \cdot I} J(J+1)$$

## Спектры молекул

$$E = E_e + E_v + E_r$$

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$$

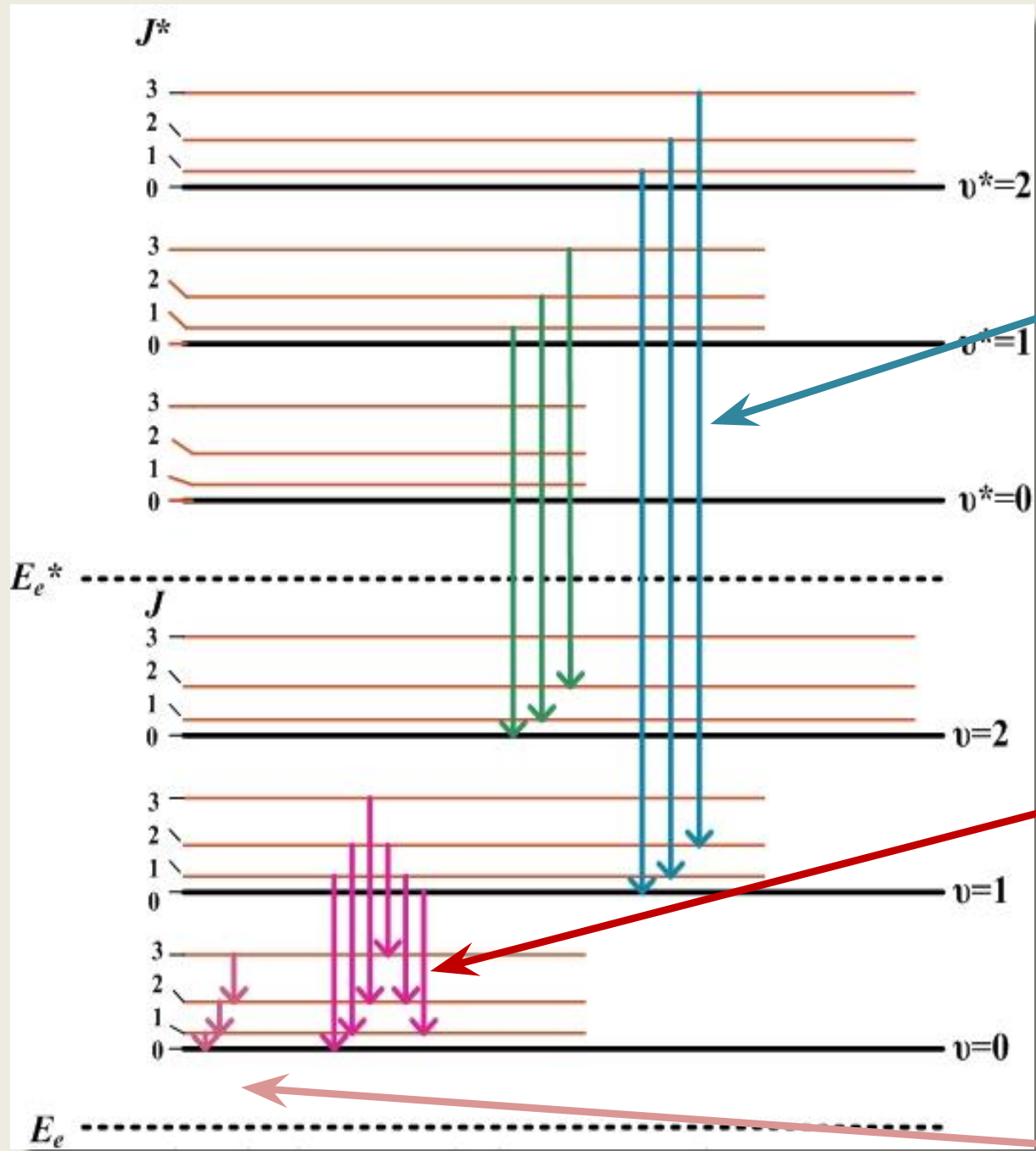
**Система уровней энергии складывается из сравнительно далеко отстоящих электронных уровней, каждому из которых соответствует свой набор колебательных уровней, а каждому колебательному уровню, в свою очередь, соответствует набор вращательных**

# Спектры молекул

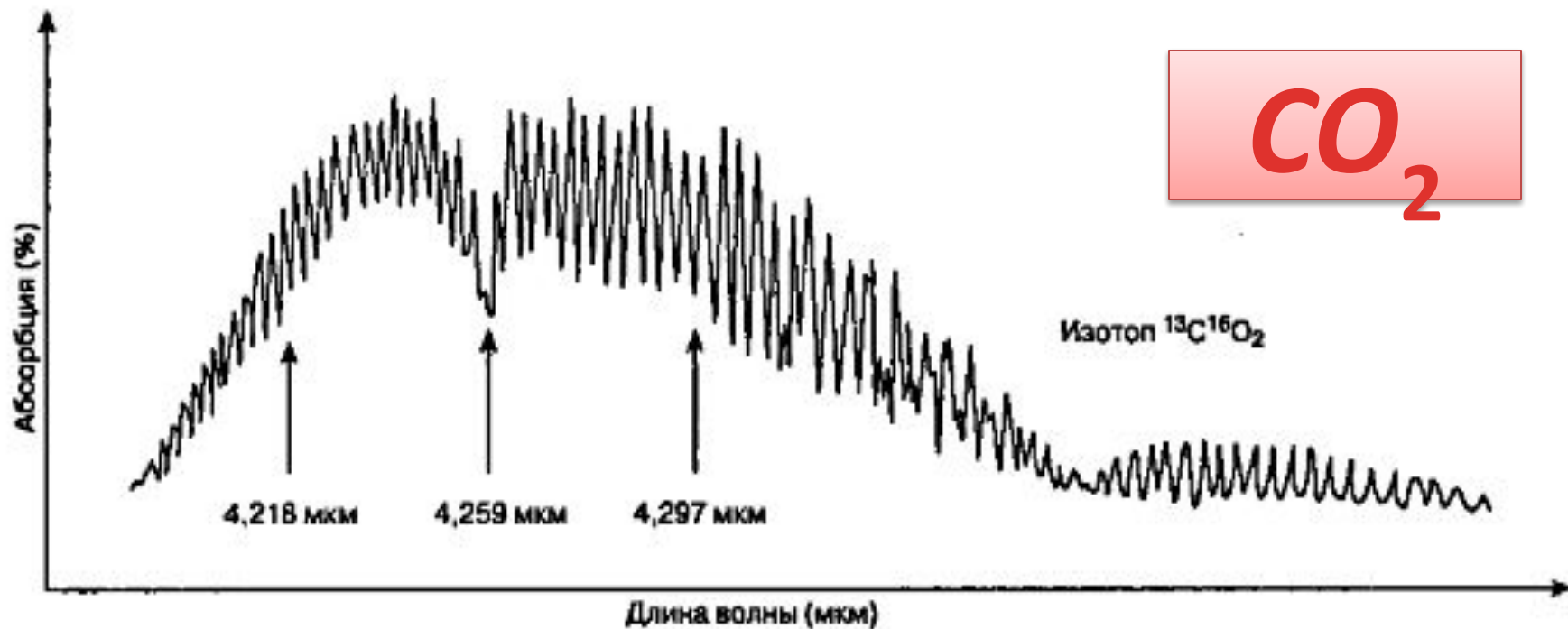
Электронный спектр (УФ)

Колебательно-вращательный спектр (ИК)

Вращательный спектр (далёкая ИК-область)



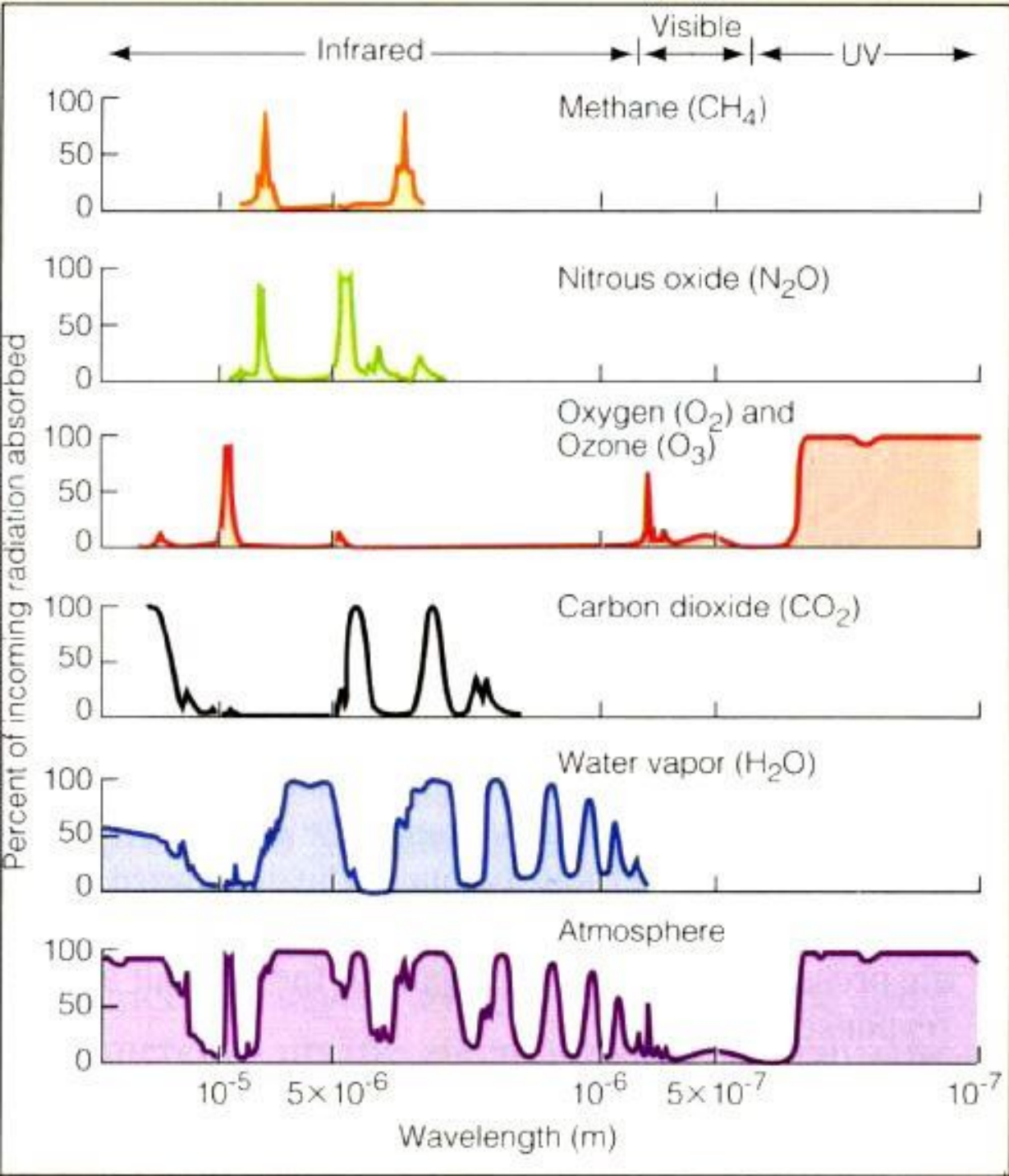
# Спектры молекул



**Молекулярные спектры позволяют получить информацию о структуре молекулы: межъядерных расстояниях, силовых константах связей, моментах инерции молекул, строении электронной оболочки, массах ядер, а также о характере и силе межмолекулярных взаимодействий**



# Спектры молекул



## Правила отбора

Если электрон переходит из стационарного состояния, описываемого волновой функцией  $\psi_n$ , в состояние, описываемое волновой функцией  $\psi_m$ :

$$n \rightarrow m$$

его состояние в процессе перехода можно описать функцией:

$$\psi = C_1 \psi_n + C_2 \psi_m$$

до перехода  $C_1=1,$   
 $C_2=0$

после перехода  $C_1=0,$   
 $C_2=1$

Средняя мощность излучения при таком переходе прямо пропорциональна:

$$\langle N \rangle \sim \left| \int_V \psi_n \cdot r \cdot \psi_m^* dV \right|^2$$

$r$  – расстояние электрона от ядра

## Правила отбора

$$\langle N \rangle \sim \left| \int_V \psi_n \cdot r \cdot \psi_m^* dV \right|^2$$

Если интеграл в выражении равен нулю,  
то переход  $n \rightarrow m$  запрещён

Так возникают правила отбора

## Правила отбора

Для атомов:

$$\Delta l = \pm 1$$

(орбитальное квантовое число)

$$\Delta m_l = 0; \pm 1$$

(магнитное квантовое число)

$$\Delta m_s = 0$$

(спиновое квантовое число)

$$\Delta L = 0; \pm 1 \text{ (переход } L_{\text{нач.}} = 0 \rightarrow L_{\text{кон.}} = 0 \text{ запрещён)}$$

(квантовое число орбитального момента атома)

$$\Delta S = 0$$

(квантовое число спинового момента атома)

$$\Delta J = 0; \pm 1 \text{ (при } J_{\text{нач.}} \neq 0 \text{ или } J_{\text{кон.}} \neq 0)$$

(квантовое число полного момента атома)

## Правила отбора

Для  
молекул:

$$\Delta v = \pm 1$$

(колебательное квантовое число)

$$\Delta J = 0; \pm 1 \text{ (переход } J_{\text{нач.}} = 0 \rightarrow J_{\text{кон.}} = 0 \text{ запрещён)}$$

(вращательное квантовое число)

## Замечания:

## Правила отбора

Эти правила отбора работают только для дипольного излучения

Существует ещё излучение квадрупольное, октупольное, и т.д., - там правила отбора другие, но и интенсивность мультипольного излучения существенно меньше

Правила отбора вытекают из закона сохранения момента импульса: фотон имеет спин  $s=1$ , и уносит (при излучении) или приносит (при поглощении) соответствующий момент импульса

Квантовая механика, в отличие от теории Лоренца, объяснила интенсивность спектральных линий

В спектрах излучения (и поглощения) интенсивность линий

Пропорциональна квадрату интеграла:

$$\langle N \rangle \sim \left| \int_V \psi_n \cdot r \cdot \psi_m^* dV \right|^2$$

## Спонтанное и индуцированное излучение

Находясь в стационарном состоянии, электрон не излучает энергии

С точки зрения квантовой механики это состояние может сохраняться сколь угодно долго

Но опыт показывает, что атом, находясь в возбуждённом состоянии, сам собой переходит в основное состояние, излучая фотон

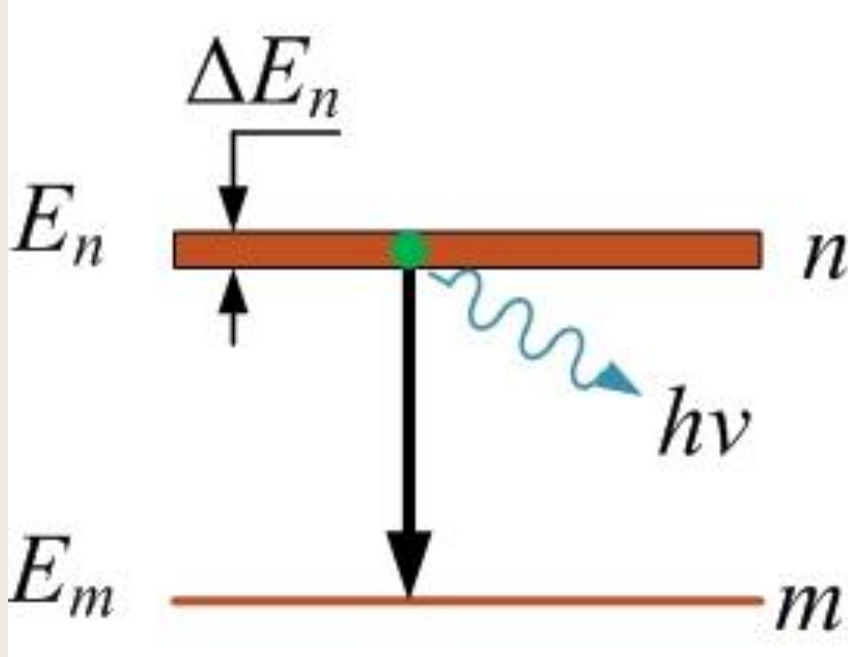
Это – спонтанное излучение

**Спонтанное излучение – излучение в отсутствие внешних причин**

## Спонтанное и индуцированное излучение

Для объяснения спонтанного излучения нужны законы квантовой электродинамики. Эйнштейн ещё до её создания для описания процессов излучения и поглощения ввёл коэффициенты  $A_{nm}$ ,  $B_{nm}$  и  $B_{mn}$  (коэффициенты Эйнштейна)

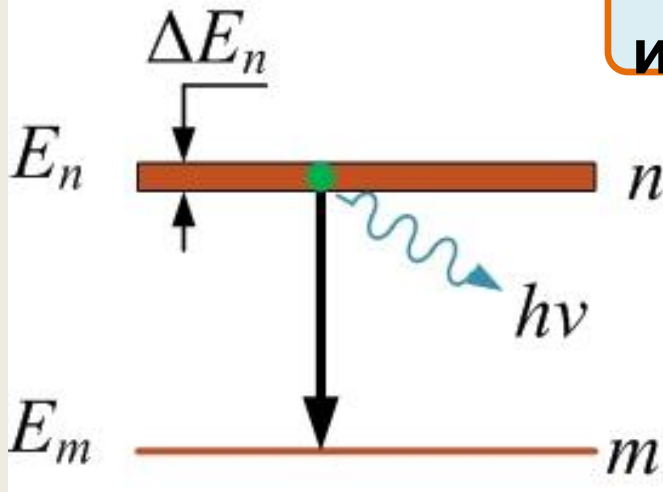
Рассматривается двухуровневая схема:



$A_{nm}$  – вероятность спонтанного перехода (за единицу времени) с уровня  $n$  на уровень  $m$



# Спонтанное и индуцированное излучение



$A_{nm}$  – вероятность спонтанного перехода (за единицу времени) с уровня  $n$  на уровень  $m$

Среднее время жизни атома в состоянии  $n$ :

$$\tau_n = \frac{1}{A_{nm}}$$

Конечность времени жизни

приводит

к неопределённости энергии  
Частота излученного

$$\Delta E_n \cdot \tau_n \geq \hbar$$

фотона  
тоже имеет

$$\Delta E_n = h \cdot \Delta \nu$$

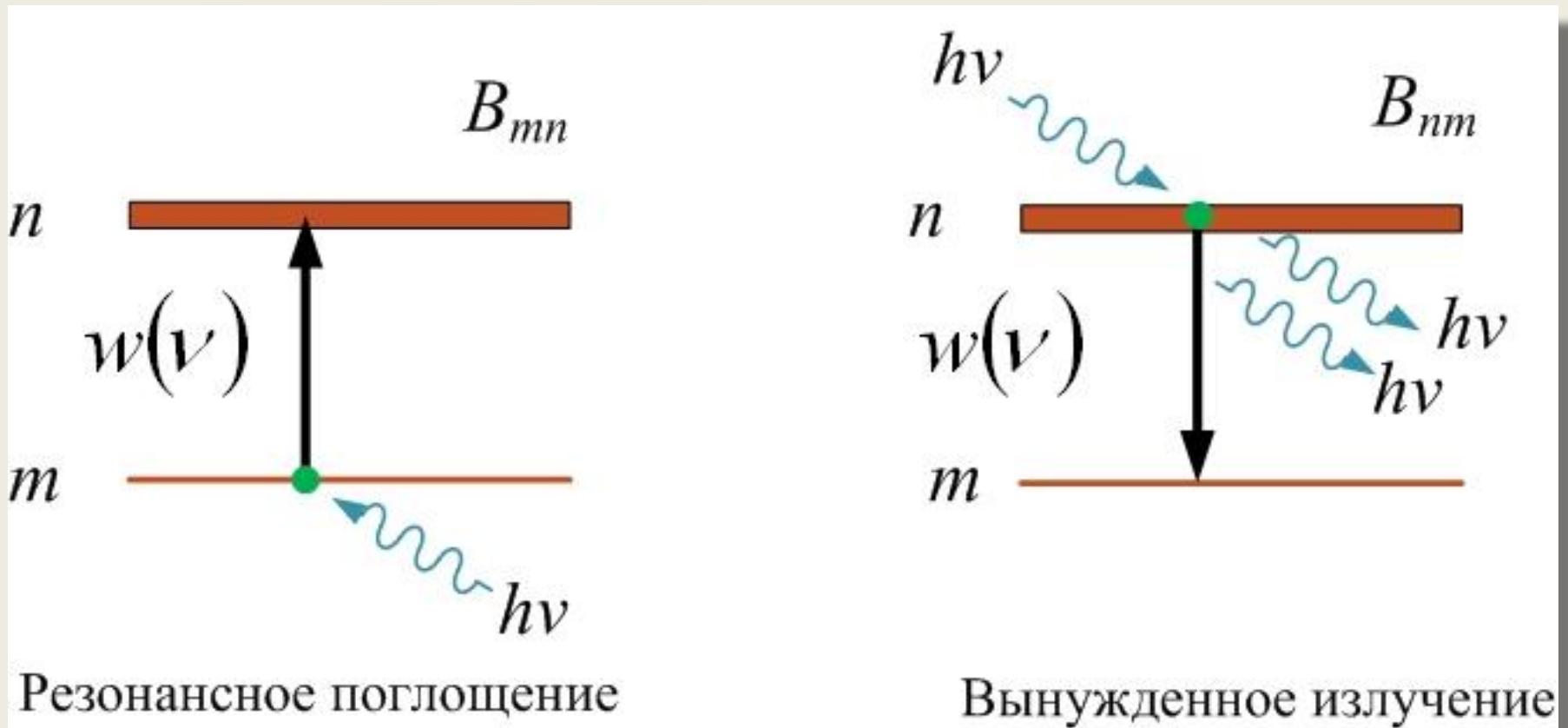
неопределённость:

Это – естественная ширина спектральных линий;  
излучение – немонохроматическое

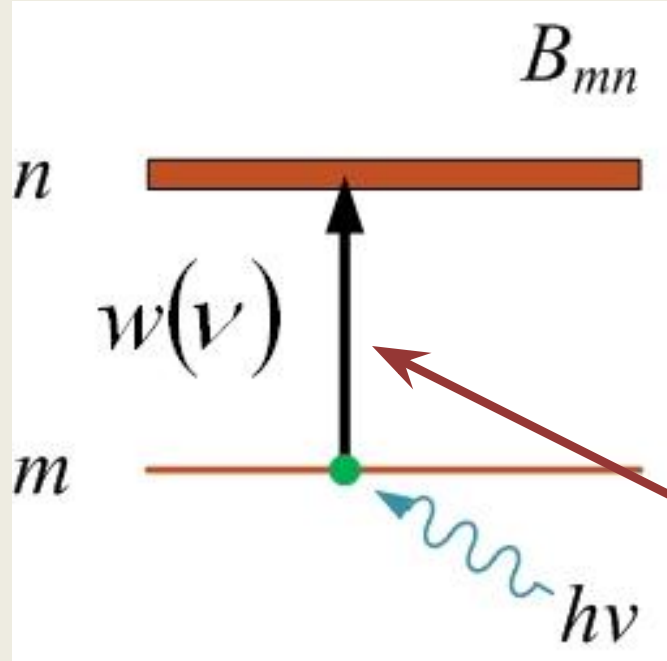
$$\Delta \lambda \approx 10^{-14} \text{ м}$$

# Спонтанное и индуцированное излучение

В переменном электромагнитном поле  
возможны  
ещё два процесса:

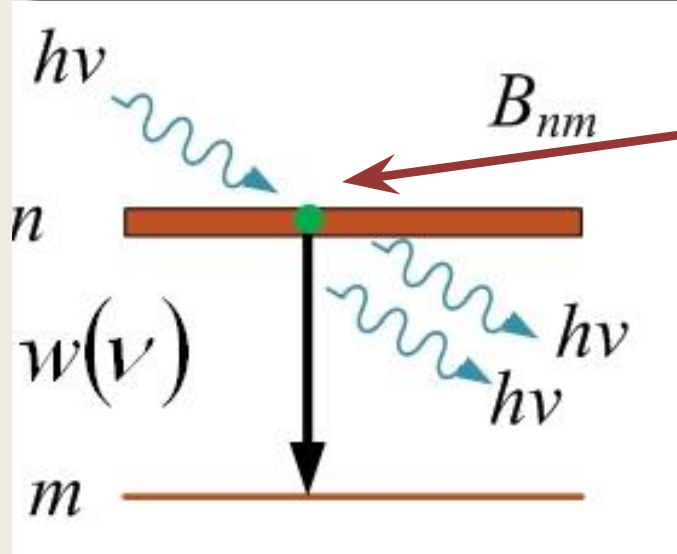


# Спонтанное и индуцированное излучение



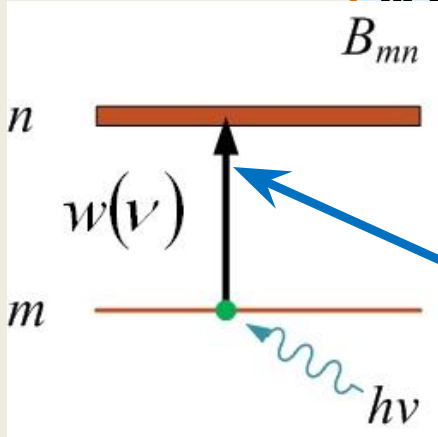
Вероятности переходов  $n \rightarrow m$  и  $m \rightarrow n$  пропорциональны объёмной плотности энергии внешнего электромагнитного поля  $w(\nu)$ :

$B_{mn} w(\nu)$  – вероятность резонансного поглощения

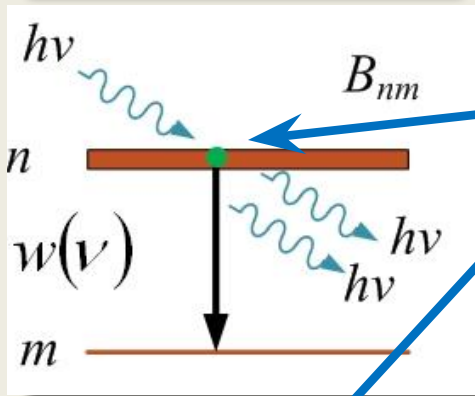


$B_{nm} w(\nu)$  – вероятность вынужденного излучения

# Спонтанное и индуцированное излучение



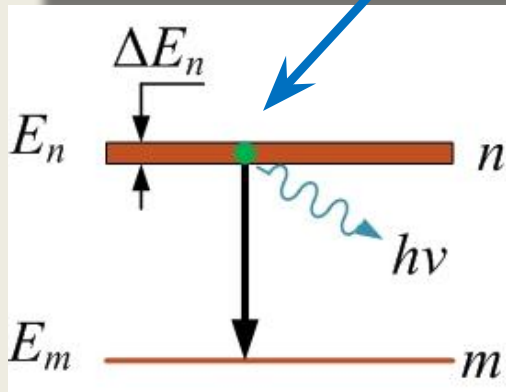
$N_n$  и  $N_m$  – заселённости уровней  
(число атомов в состояниях  $n$  и  $m$ )



По принципу детального равновесия  
суммарное число переходов вверх  
( $m \rightarrow n$ )  
в единицу времени равно числу  
переходов вниз ( $n \rightarrow m$ )

$$B_{mn} \cdot w(\nu) \cdot N_m =$$

$$= (A_{nm} + B_{nm} \cdot w(\nu)) \cdot N_n$$



Эйнштейн получил отсюда формулу  
Планка для теплового излучения  
абсолютно чёрного тела, используя  
распределение Больцмана для  
определения заселённостей уровней

## Свойства индуцированного излучения

Вторичный фотон идентичен  
первичному  
У них одинаковы:

1. частота:  $\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$
2. фаза
3. направление распространения
4. поляризация

Индуцированное излучение  
когерентно и  
монохроматично

# Инверсия заселённостей

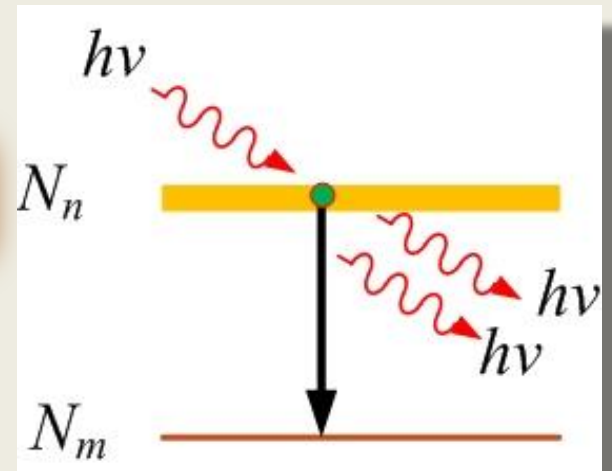
Рассматривается двухуровневая схема:

Обычно заселённость верхнего уровня меньше, чем нижнего:

$$N_n < N_m$$

Это следует из распределения Больцмана:

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{-\frac{E_n - E_m}{kT}}$$

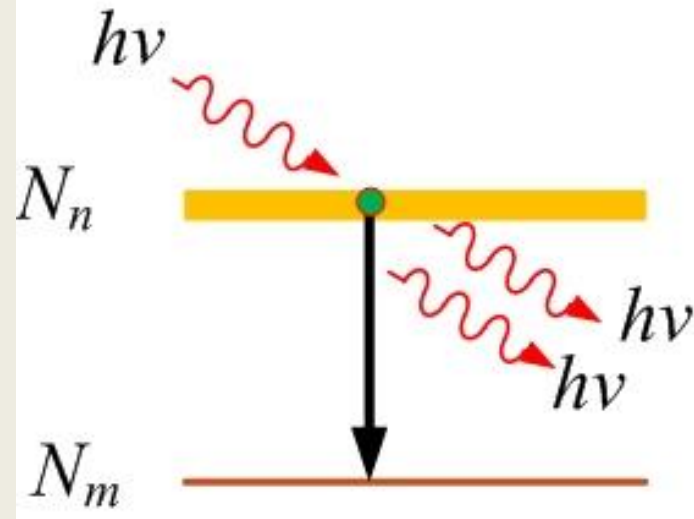


Число переходов вверх ( $m \rightarrow n$ ) больше, чем вниз  
При прохождении света через вещество интенсивность света уменьшается по закону Бугера:

$$I = I_0 e^{-k \cdot l}$$

Показатель поглощения  $k > 0$

Если искусственно создать неравновесное состояние с **инверсной заселённостью**, когда заселённость верхнего уровня больше ( $N_n > N_m$ ), то будет больше количество переходов вниз ( $n \rightarrow m$ )



Получится отрицательное поглощение:  
показатель поглощения оказывается отрицательным  
( $k < 0$ ).

Свет будет излучаться  
Это индуцированное излучение  
Оно осуществляется в ОКГ – оптических  
квантовых генераторах (лазерах)

# Принцип работы ОКГ (оптических квантовых генераторов – лазеров)

Явление индуцированного излучения было предсказано Эйнштейном в 1917 году

Первый оптический квантовый генератор был построен только в 1960 г.

Это был мазер – сокращение от «Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation» – «усиление микроволн с помощью вынужденного излучения»

Он давал излучение в радиодиапазоне ( $\lambda=1.27$  см)

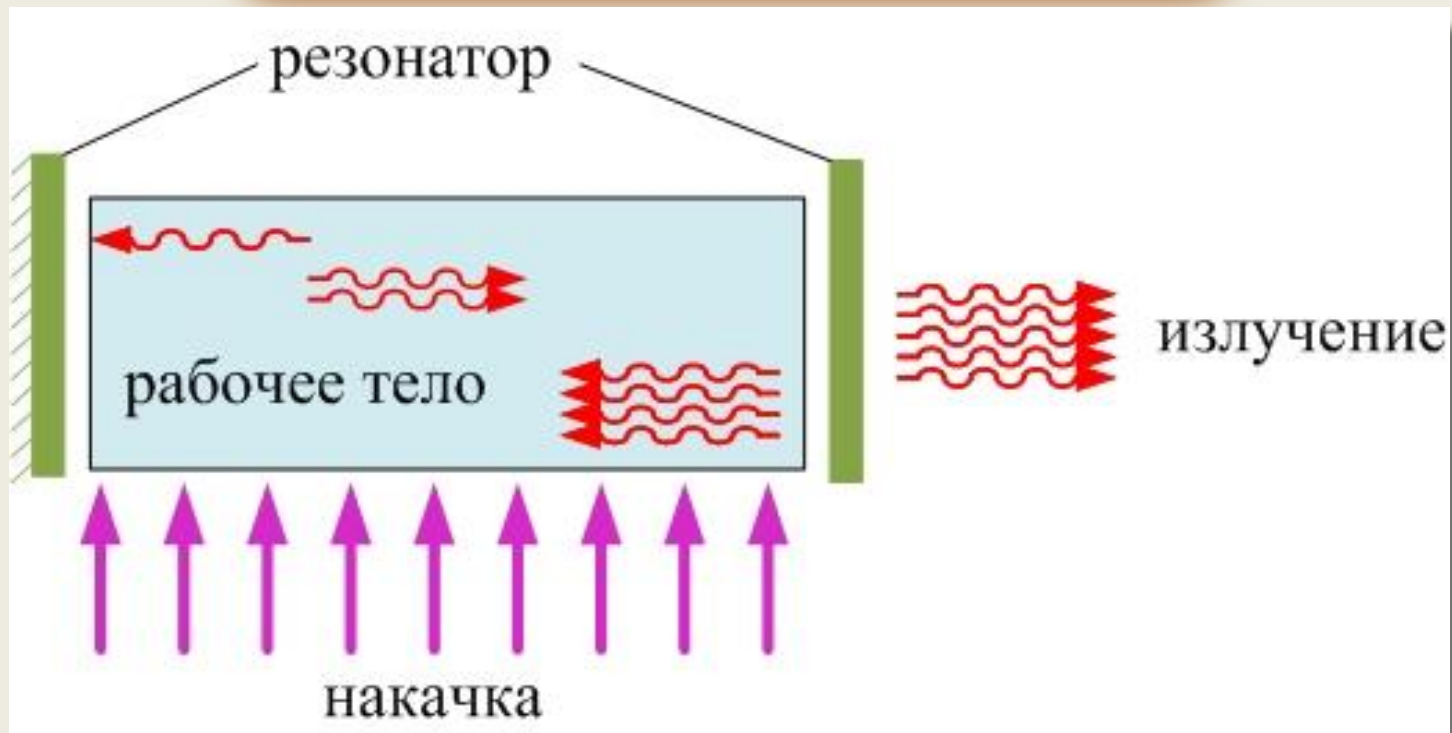
В 1964 г Прохорову, Басову и Таунсу была присуждена Нобелевская премия за разработку принципа работы квантового генератора



# Принцип работы ОКГ (оптических квантовых генераторов – лазеров)

Составные части лазера:

- 1) Рабочее тело
- 2) Система накачки
- 3) Резонатор



**Рабочее тело** – активная среда с инверсной заселённостью:

**газы** (чистые или смеси),

**жидкости** (растворы красителей в органических растворителях),

**твёрдые тела** (рубин, кварц с различными добавками)

Есть лазеры на **полупроводниках**

**Их достоинства:**

1. очень большой показатель оптического усиления
2. очень малые размеры
3. малая инерционность
4. высокий КПД
5. возможность плавной спектральной перестройки

**Система накачки** – устройство для создания инверсии заселённостей

Это может быть:

- **обычная газоразрядная лампа**  
(оптическая накачка – рубиновый лазер)

•

Накачка может осуществляться:

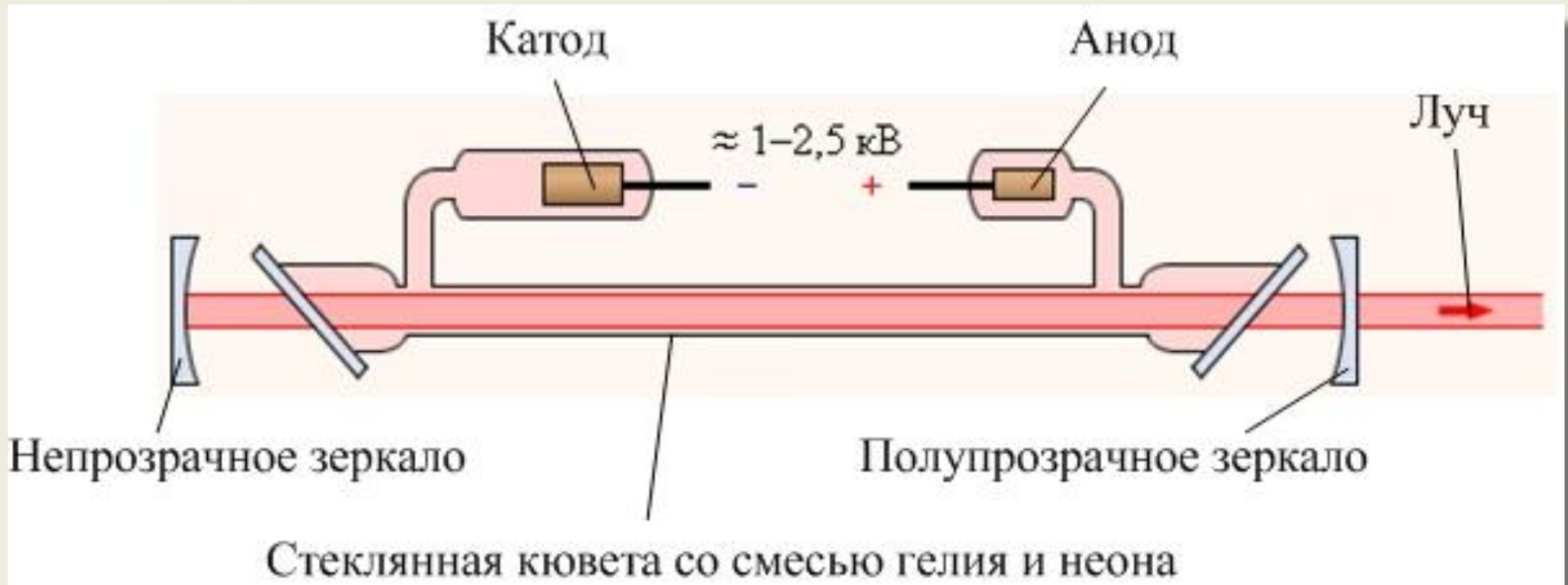
- **высоковольтным электрическим разрядом**  
(гелий-неоновый лазер)
- **с помощью химических реакций**
- **с помощью ядерных реакций**
- **есть лазеры со светодиодной накачкой**

2

## Система накачки

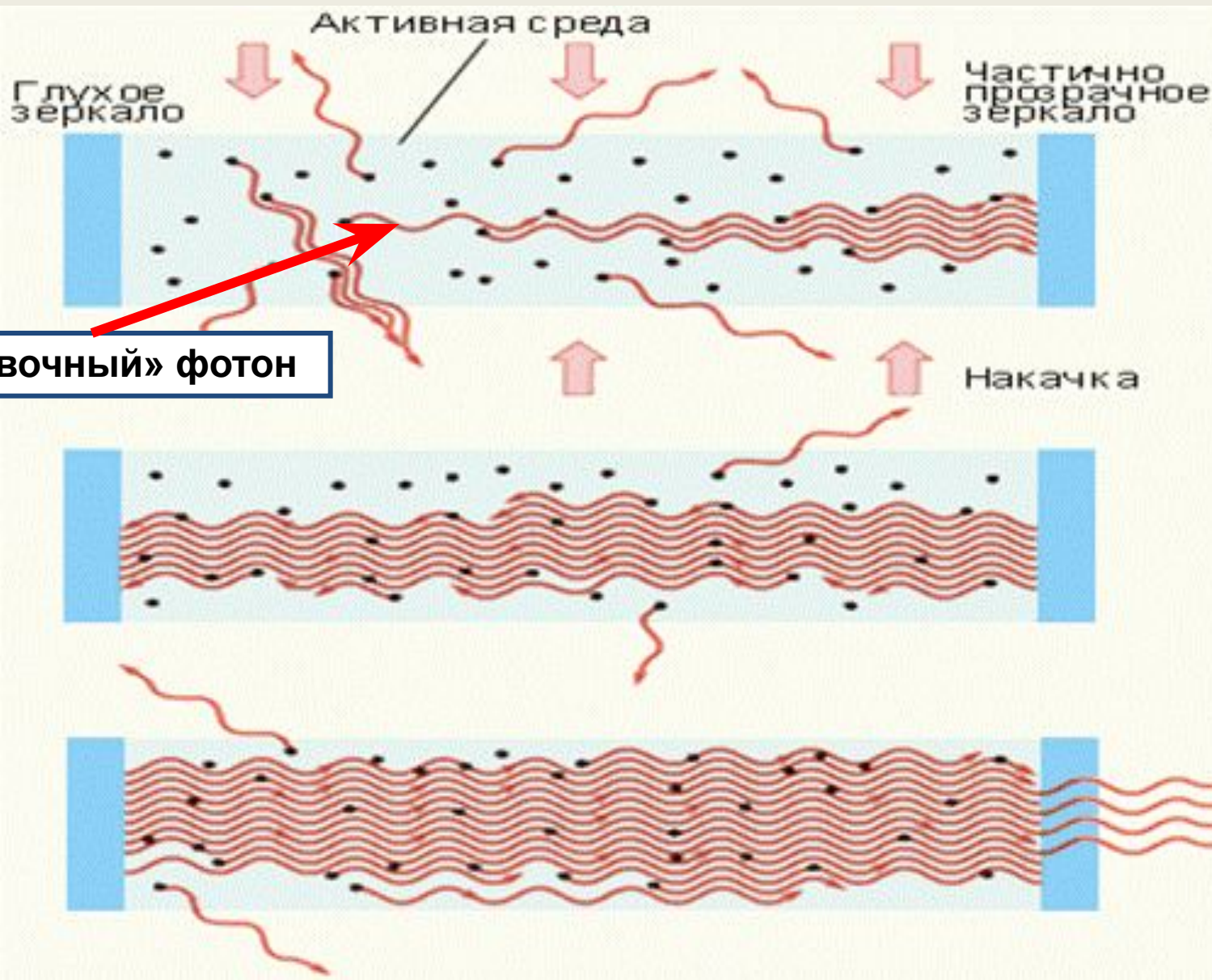


**Резонатор** служит для выделения направленного пучка фотонов  
Это могут быть зеркала – полупрозрачное и непрозрачное:





# Принцип работы ОКГ



## Принцип работы ОКГ

**Для работы лазера недостаточно двухуровневой схемы:**

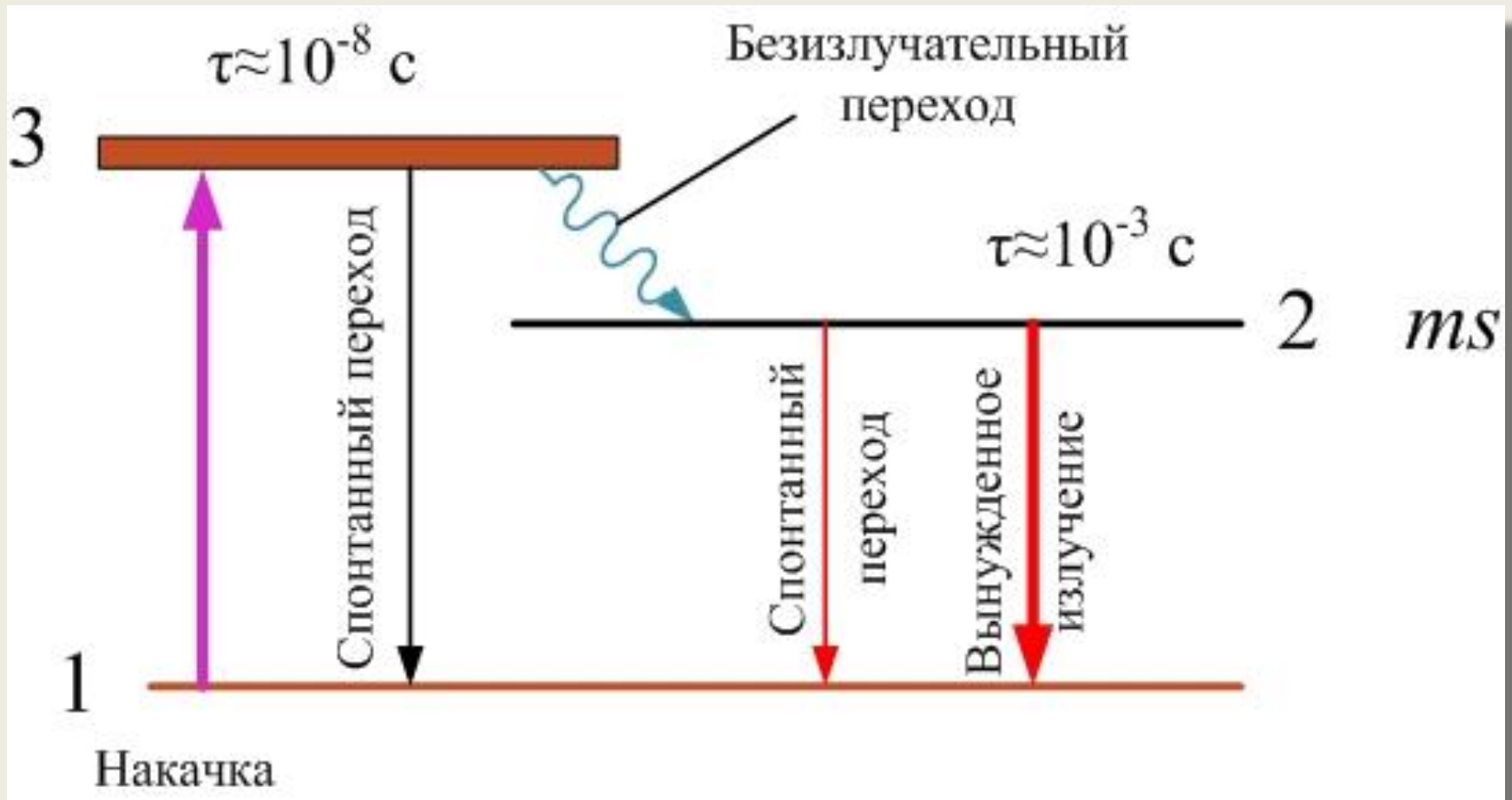
**при любой мощности накачки число возбужденных атомов для такой схемы всегда меньше числа невозбужденных  
Время жизни возбуждённого состояния ограничено, в отличие от основного, и электроны успевают «сваливаться» вниз**

**Реально может работать трёхуровневая схема,**

**один из уровней которой – метастабильный (долгоживущий)**

# Принцип работы ОКГ

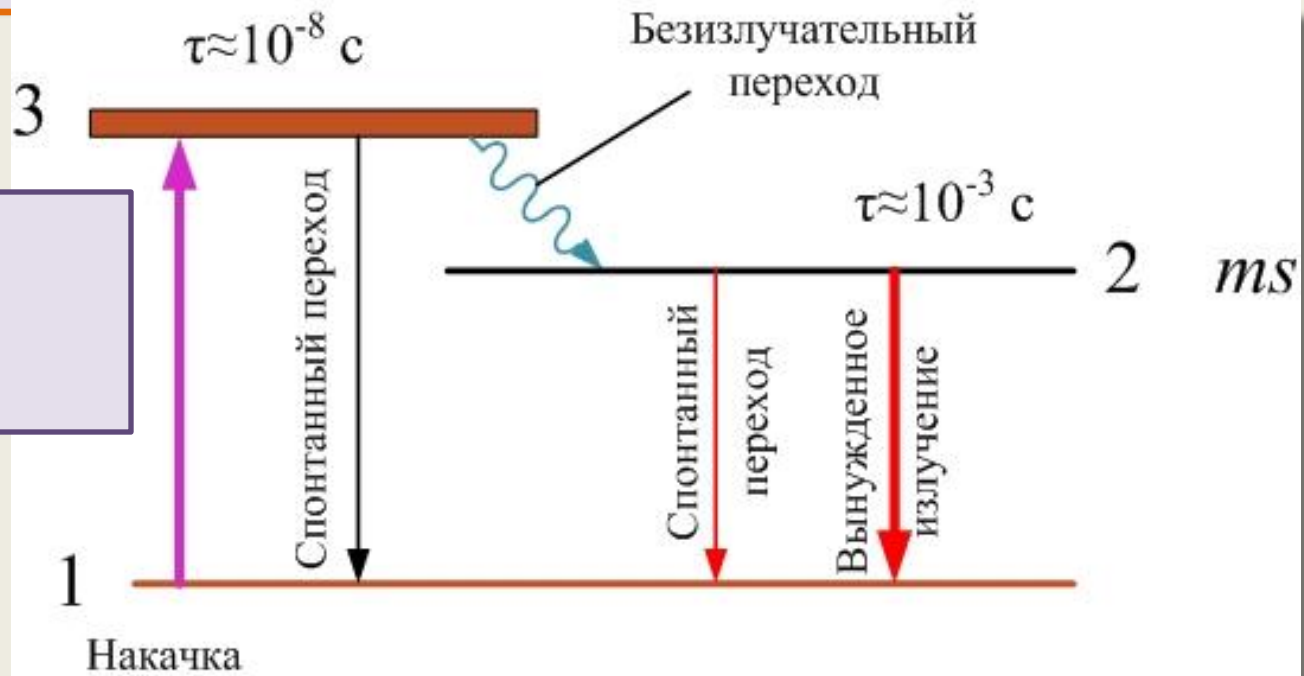
## Трёхуровневая схема:





# Принцип работы ОКГ

В результате накачки атомы переходят в состояние 3



Затем происходит безызлучательный переход в метастабильное состояние 2

На уровне 2 из-за большого времени его жизни удаётся создать инверсную заселённость и при переходе с него в основное состояние 1 происходит генерация индуцированного излучения

# Свойства лазерного излучения

## 1. Монохроматичность

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10^{-14}$$

## 2. Когерентность

Длина когерентности гелий-неонового лазера больше диаметра земной орбиты

## 3. Направленность

## 4. Линейная поляризация (необязательно)

## 5. Большая интенсивность

В США построили лазер с мощностью 500 триллионов ватт. Такая мощность потребовалась для запуска реакции термоядерного синтеза

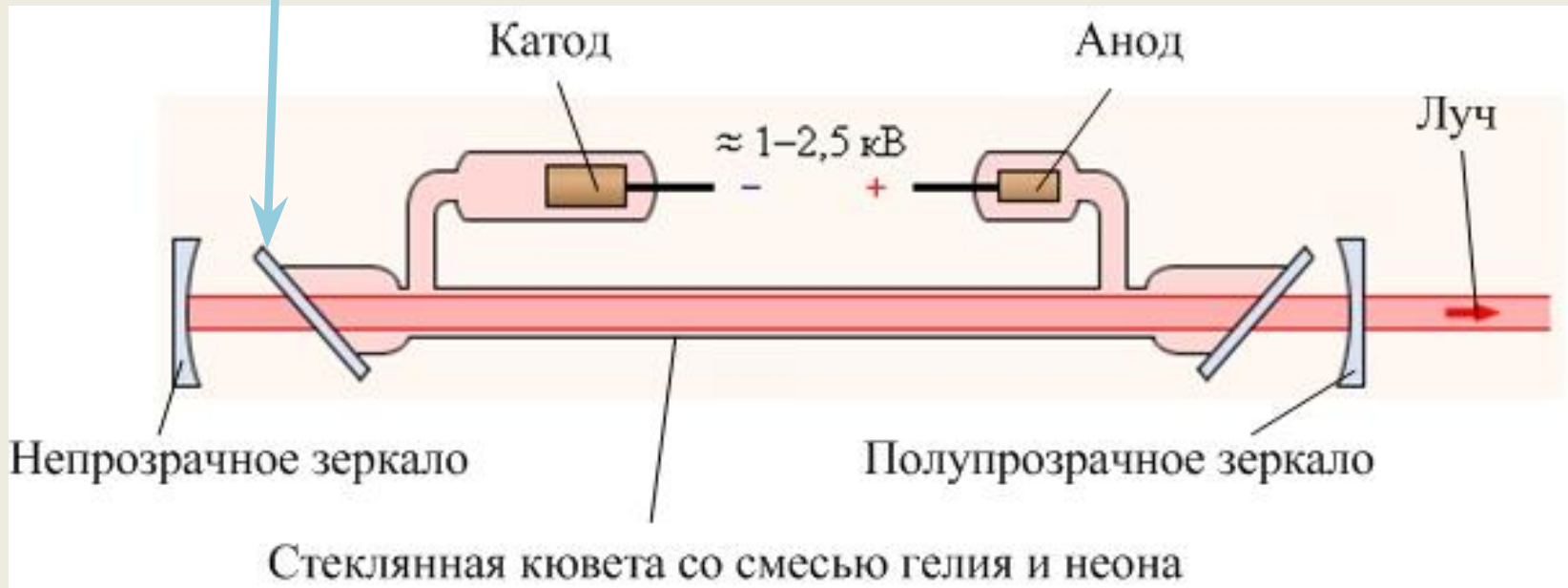
# Свойства лазерного излучения

## Линейная поляризация

Это свойство не является обязательным для лазерного излучения и достигается особенностями конструкции.

Так, один конец кристалла рубинового лазера срезан **под углом Брюстера**.

Он обеспечивает выход из кристалла рубина без отражения луча с соответствующей линейной поляризацией



## Применение лазеров

**Уникальные свойства лазерного излучения возникают в результате согласованного, кооперативного испускания световых квантов многими атомами рабочего вещества. Благодаря этим свойствам излучения лазеры нашли широкое применение:**

- **в военной технике**
- **в технологии обработки материалов**
- **в медицине**
- **оптических системах навигации, связи и локации**
- **в быту**