

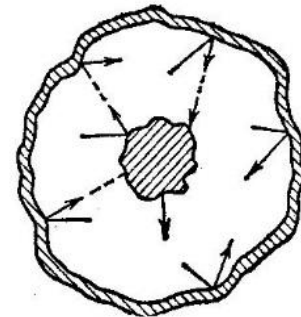
ЛЕКЦИЯ 9. ТЕПЛОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. КВАНТОВАЯ ФИЗИКА

ЛЕКТОР ВОЙТИК В.В.

Тепловое излучение.
Характеристики и законы
теплового излучения:
Кирхгофа, Стефана-
Больцмана, Вина. Спектр
излучения черного тела.
Гипотеза и формула Планка.
Излучение Солнца. Основы
тепловидения

Равновесное излучение:

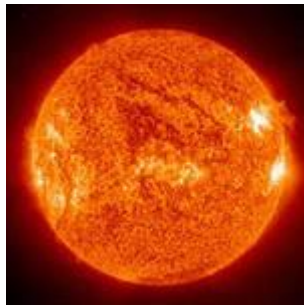
Равновесным состоянием системы тело-излучение является состояние, при котором распределение энергии между телом и излучением остается неизменным для каждой длины волны.



Тепловое излучение:

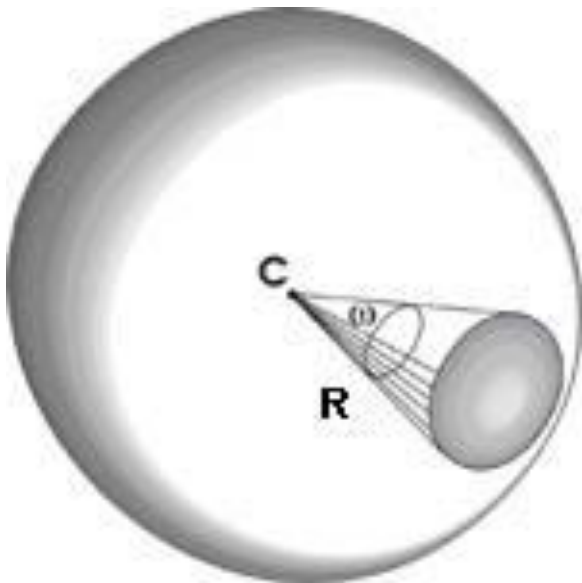
– это испускание электромагнитных волн телами за счет их внутренней энергии.

Тепловое излучение имеет место при любой температуре $T > 0 \text{ К}$, но при невысоких температурах излучаются практически длинные (инфракрасные) электромагнитные волны.



Основные характеристики теплового излучения

Энергетическая светимость – это энергия, испускаемая в единицу времени с единицы поверхности излучающего тела во всем интервале частот по всем направлениям (в пределах телесного угла $\omega=2\pi$)



$$R_{\omega T} = \frac{W}{St}$$



Основные характеристики теплового излучения

Спектральная плотность энергетической светимости (испускательная способность) — это энергия, испускаемая в единицу времени с единицы поверхности излучающего тела в узком интервале частот от ω до $\omega + d\omega$

$$r_{\omega T} = \frac{dR_{\omega T}}{d\omega}$$

Энергетическая светимость связана с испускательной способностью формулой

$$R_T = \int_0^{\infty} r_{\omega T} d\omega$$

Основные характеристики теплового излучения

Поглощательная способность – это отношение поглощенного телом потока лучистой энергии к падающему потоку этой энергии, заключенному в узком интервале частот от ω до $\omega + d\omega$

$$\alpha_{\omega T} = \frac{d\Phi_{\text{погл}}}{d\Phi_{\text{пад}}}$$

Абсолютно чёрное тело

АЧТ - это тело, поглощательная способность которого для всех частот и температур

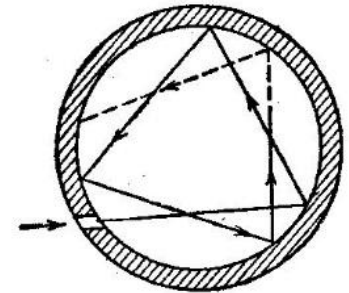
$$\alpha_{\omega T} = 1$$

Сажа, черный бархат и платиновая чернь имеют поглощательную способность близкую к 1 лишь в ограниченном интервале частот.



Абсолютно чёрное тело

Модель абсолютно черного тела – представляет собой почти замкнутую полость с малым отверстием.



Серое тело – это тело, для которого

$$\alpha_{\omega T} = \alpha_T = \text{const} < 1$$

Абсолютно белое тело – это тело, для которого

$$\alpha_{\omega T} = 0$$



Закон Кирхгофа

Кирхгоф Густав Роберт (1874 - 1887) – немецкий физик, член Берлинской академии наук

Закон Кирхгофа: отношение испускательной и поглощательной способностей не зависит от природы тела, оно является для всех тел одной и той же (универсальной) функцией частоты и температуры:

$$\left(\frac{r_{\omega T}}{\alpha_{\omega T}}\right)_1 = \left(\frac{r_{\omega T}}{\alpha_{\omega T}}\right)_2 = \dots = \left(\frac{r_{\omega T}}{\alpha_{\omega T}}\right)_n = f(\omega, T)$$

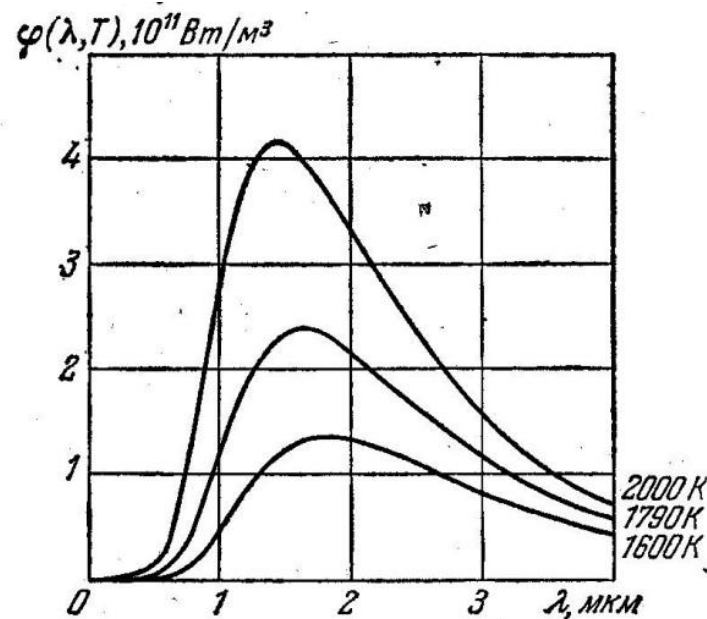
Закон Кирхгофа

Чем больше испускательная способность тела, тем больше и его поглощательная способность. Это означает, что тело сильнее поглощающее какие-либо лучи будет эти лучи сильнее и испускать.

Так как для абсолютно черного тела $\alpha_{\omega T}^{\text{ачт}} = 1$ то универсальная функция Кирхгофа есть испускательная способность абсолютно черного тела

$$r_{\omega T}^{\text{ачт}} = f(\omega, T)$$

Спектр излучения черного тела.



При теоретических исследованиях удобнее пользоваться функцией частоты $f(\omega, T)$, в экспериментальных работах – функцией длины волны $\varphi(\lambda, T)$

Обе функции связаны друг с другом формулой

$$f(\omega, T) = \frac{2\pi c}{\omega^2} \varphi(\lambda, T) = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \varphi(\lambda, T)$$

Закон Стефана-Больцмана



J. Stefan

СТЕФАН Йозеф (1835 -1893)
австрийский физик,
основатель австрийской
физической школы.



Больцман Людвиг (1844–1906)
австрийский физик-теоретик

Стефан (1879), анализируя экспериментальные данные, пришел к выводу, что энергетическая светимость любого тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры.

Больцман (1884), исходя из термодинамических соображений, получил для энергетической светимости абсолютно черного тела

$$R_T = \int_0^{\infty} r_{\omega T} d\omega = \int_0^{\infty} f(\omega, T) d\omega = \sigma T^4$$

Закон Стефана-Больцмана

Закон Стефана - Больцмана:

Энергетическая светимость абсолютно черного тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры:

$$R_T = \sigma T^4$$

где $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)}$ - постоянная Стефана-Больцмана.

Внимание! К нечерным телам закон не применим.

Закон смещения Вина



Вильгельм Карл Вин
(1864-1928)
немецкий физик
член-корр.
Берлинской АН

Вин (1893), воспользовавшись
кроме термодинамики,
электромагнитной теорией,
показал, что функция

спектрального распределения

должна иметь вид $f(\omega, T) = \omega^3 F\left(\frac{\omega}{T}\right)$

или $\varphi(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} \psi(\lambda T)$

И из данного соотношения
получил закон смещения.

Закон смещения Вина

Закон Вина: Длина волны, на которую приходится максимум спектральной плотности энергетической светимости абсолютно черного тела, обратно пропорциональна абсолютной температуре:

$$\lambda_m = \frac{b}{T}$$

где $b = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}$ - постоянная Вина.

Формула Рэля-Джинса и понятие об «ультрафиолетовой катастрофе»



Джон Уильям Стретт Рэлей (1842–1919), английский физик

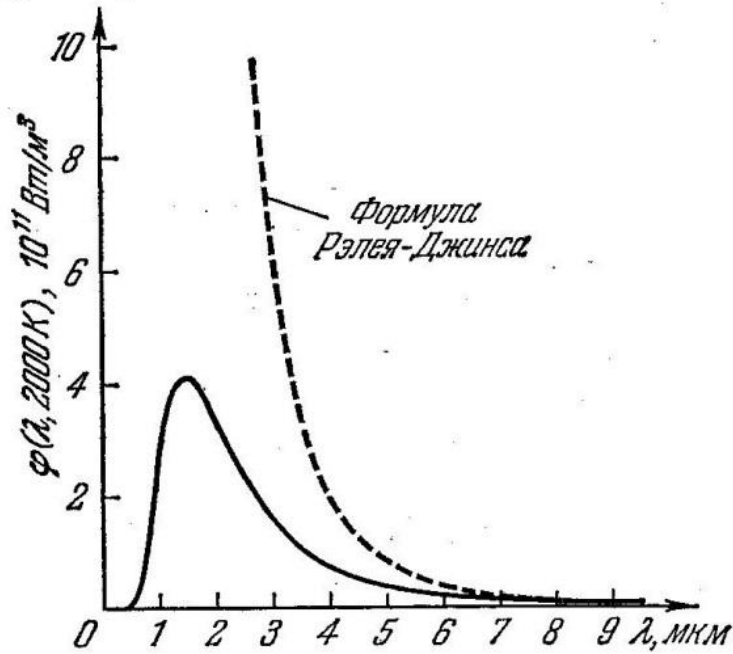


Джеймс Хопвуд Джинс (1877–1946), английский математик, физик и астроном

Рэлей и Джинс, исходя из теоремы классической статистики о равномерном распределении энергии по степеням свободы, приписали каждому электромагнитному колебанию энергию, равную kT и получили выражение для испускательной способности абсолютно черного тела, которое называют **формулой Рэля-Джинса**

$$f(\omega, T) = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2} kT$$

Формула Рэля-Джинса и понятие об «ультрафиолетовой катастрофе»



Формула удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными при больших длинах волн и резко расходится с опытом для малых длин волн (ультрафиолетовая часть спектра) (см. рис.) .

$$R_T = \int_0^{\infty} f(\omega, T) d\omega = \int_0^{\infty} \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2} kT d\omega = \infty$$

Этот результат и получил название **ультрафиолетовой катастрофы**

Гипотеза и формула Планка

Гипотеза Планка:

Электромагнитное излучение испускается телами не непрерывно, а в виде отдельных порций энергии (квантов), величина которых

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \hbar\omega$$



Макс Карл Эрнст Людвиг
Планк (1858—1947),
немецкий физик

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с - постоянная Планка, а $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с - постоянная Планка с чертой

Гипотеза и формула Планка

Вывод формулы Планка:

Энергия излучения $\varepsilon_n = n\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \dots$

Вероятность того, что энергия колебания частоты ω имеет значение ε_n , определяется выражением

$$P_n = \frac{N_n}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_n/kT}}{\sum_n e^{-\varepsilon_n/kT}}$$

Средняя энергия излучения частоты ω

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_n P_n \varepsilon_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-n\hbar\omega/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/kT}}$$

Введем обозначение $\frac{\hbar\omega}{kT} = x$ и допустим, что x может принимать непрерывный ряд значений.

Тогда
$$\langle \varepsilon \rangle = \hbar\omega \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} = -\hbar\omega \frac{d}{dx} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}$$

Гипотеза и формула Планка

Продолжение вывода формулы Планка:

Под знаком логарифма стоит сумма членов бесконечной геометрической прогрессии, прогрессия будет убывающей по известной из алгебры формуле

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

Подставив это значение суммы и выполнив дифференцирование, получим

$$\langle \mathcal{E} \rangle = -\hbar\omega \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} = \hbar\omega \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{\hbar\omega}{e^x - 1} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

При $\hbar\omega \rightarrow 0$ формула переходит в классическое выражение $\langle \mathcal{E} \rangle = kT$

Гипотеза и формула Планка

Продолжение вывода формулы Планка:

Воспользовавшись формулой Рэля-Джинса, получим выражение, которое носит название **формулы Планка**

$$f(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{4\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}$$

Осуществив преобразование

$$f(\omega, T) = \frac{2\pi c}{\omega^2} \varphi(\lambda, T) = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \varphi(\lambda, T) \quad , \text{ получим}$$

$$\varphi(\lambda, T) = \frac{4\pi^2 \hbar c^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{2\pi \hbar c / kT \lambda} - 1}$$

Связь формулы Планка с классическими законами теплового излучения

1) При $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$, $\hbar\omega \ll kT$ (область малых частот)

$$f(\omega, T) = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2} \cdot kT$$

формула Планка переходит в формулу Рэлея-Джинса

2) При $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$, $\hbar\omega \gg kT$ (область высоких частот)

$$f(\omega, T) = \frac{\omega^3}{4\pi^2 c^2} \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} = \omega^2 \cdot F\left(\frac{\omega}{T}\right)$$

формула Планка переходит в формулу Вина

Связь формулы Планка с классическими законами теплового излучения

3) Для энергетической светимости абсолютно черного тела:

$$R_T = \int_0^{\infty} f(\omega, T) d\omega = \int_0^{\infty} \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \cdot \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = \frac{\pi^2 k^4}{60c^2 \hbar^3} T^4 = \sigma T^4$$

формула Планка приводит к закону Стефана-Больцмана

Здесь $\frac{\pi^2 k^4}{60c^2 \hbar^3} = \sigma$ - постоянная Стефана-Больцмана

Связь формулы Планка с классическими законами теплового излучения

4) Исследование формулы Планка на экстремум

$$\frac{d\varphi(\lambda, T)}{d\lambda} = \frac{4\pi^2 \hbar c^2 [(2\pi \hbar c / kT\lambda) e^{2\pi \hbar c / kT\lambda} - 5(e^{2\pi \hbar c / kT\lambda} - 1)]}{\lambda^6 (e^{2\pi \hbar c / kT\lambda} - 1)^2} = 0$$

приводит к трансцендентному уравнению

$$xe^x - 5(e^x - 1) = 0$$

решение которого дает $x = 4,965$ или $\frac{2\pi \hbar c}{kT\lambda_m} = 4,965$

откуда получаем закон смещения Вина

$$T\lambda_m = \frac{2\pi \hbar c}{4,965k} = b$$

Таким образом, формула Планка приводит к закону смещения Вина

Связь формулы Планка с классическими законами теплового излучения

4) Исследование формулы Планка на экстремум

$$\frac{d\varphi(\lambda, T)}{d\lambda} = \frac{4\pi^2 \hbar c^2 [(2\pi \hbar c / kT\lambda) e^{2\pi \hbar c / kT\lambda} - 5(e^{2\pi \hbar c / kT\lambda} - 1)]}{\lambda^6 (e^{2\pi \hbar c / kT\lambda} - 1)^2} = 0$$

приводит к трансцендентному уравнению

$$xe^x - 5(e^x - 1) = 0$$

решение которого дает $x = 4,965$ или $\frac{2\pi \hbar c}{kT\lambda_m} = 4,965$

откуда получаем закон смещения Вина

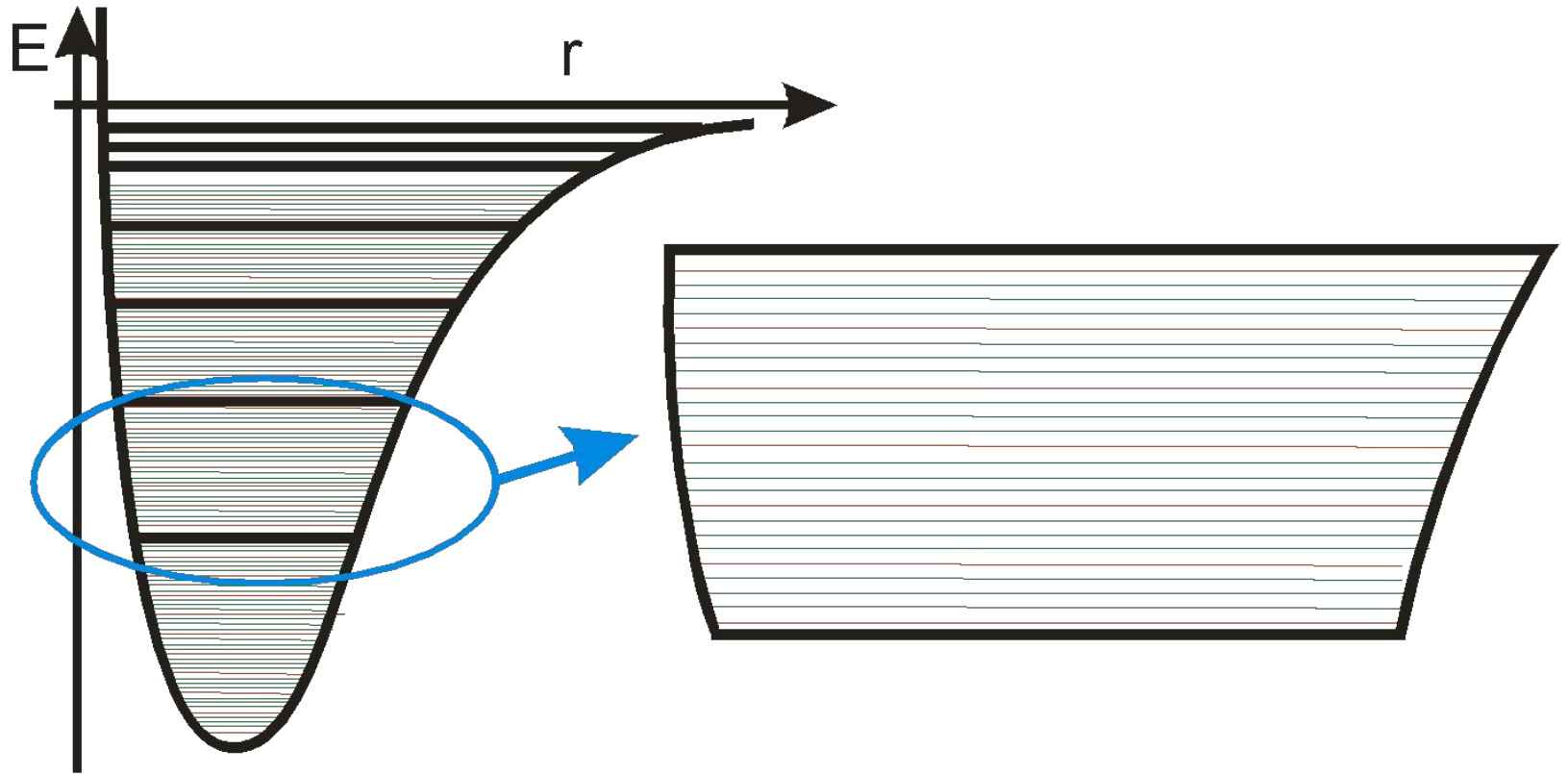
$$T\lambda_m = \frac{2\pi \hbar c}{4,965k} = b$$




Таким образом, формула Планка приводит к закону смещения Вина

- Электронные энергетические уровни. Оптические спектры. Спектрофотометрия

Молекулярная спектроскопия

Энергетические уровни



-  } вращательные уровни (j)
-  ➤ колебательные уровни (ν)
-  ➤ электронные уровни (n)

Молекулярная спектроскопия

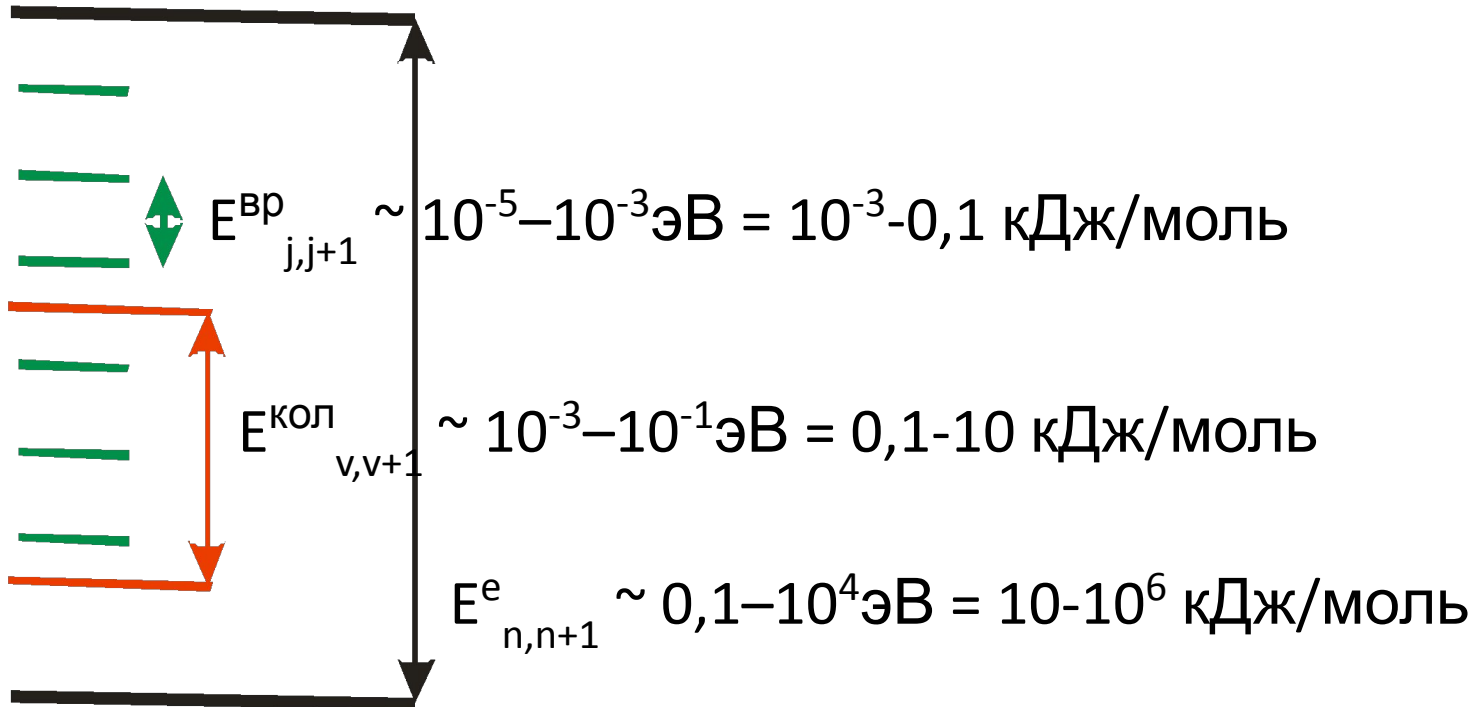
Энергия переходов

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\omega$$

ν – частота электромагнитного излучения (Гц, с^{-1})

λ – длина волны электромагнитного излучения (нм)

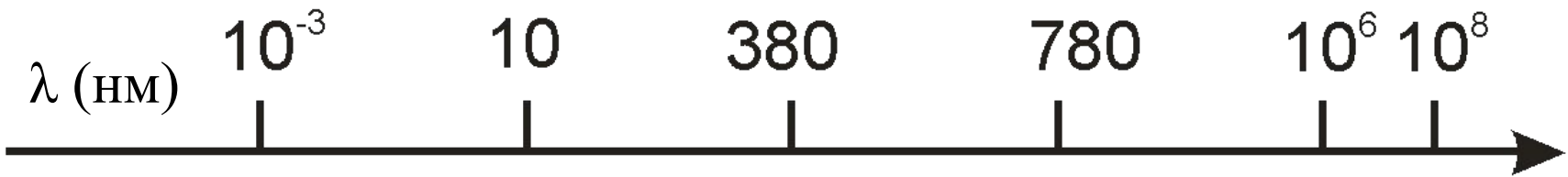
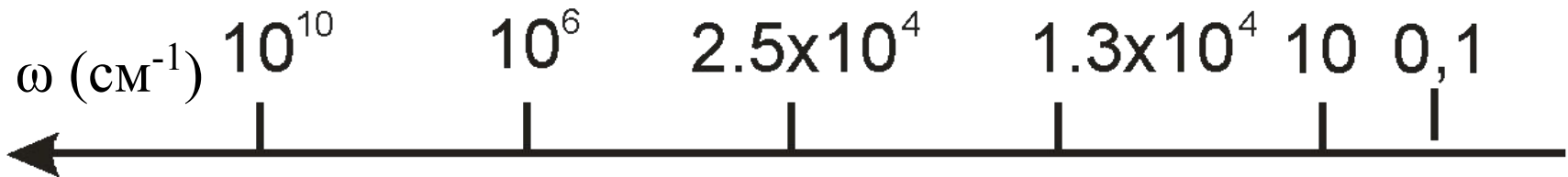
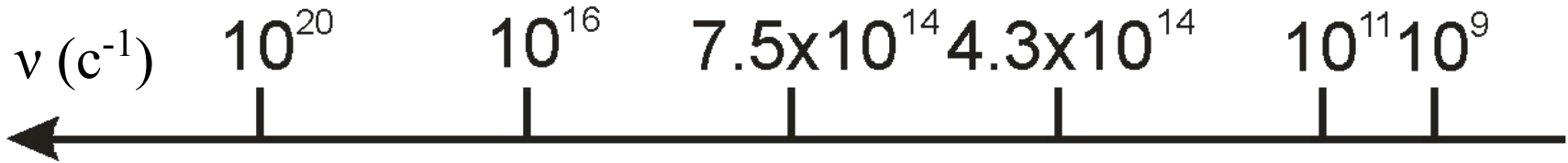
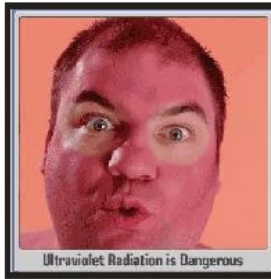
ω – волновое число (см^{-1})



Молекулярная спектроскопия

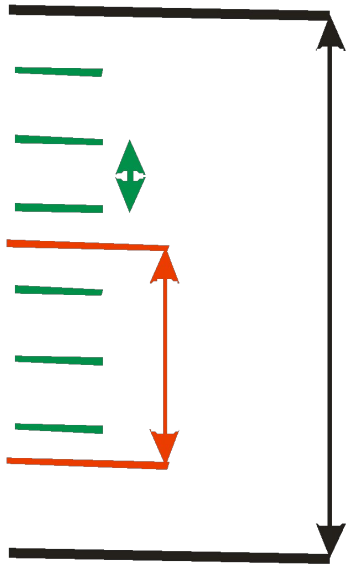
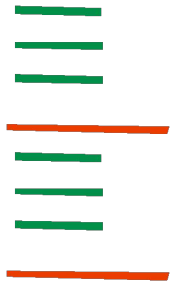
Области электромагнитного излучения

γ-излучение Рентген УФ Видимый диапазон ИК Микроволны
 Радиоволны



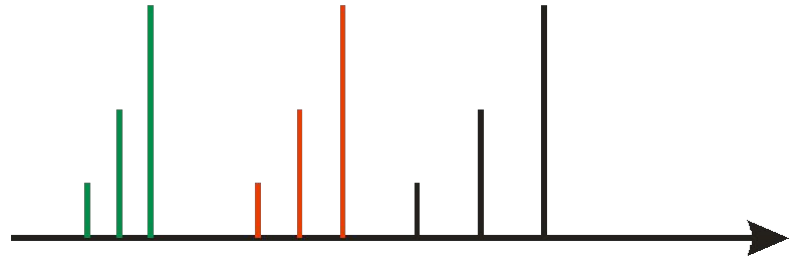
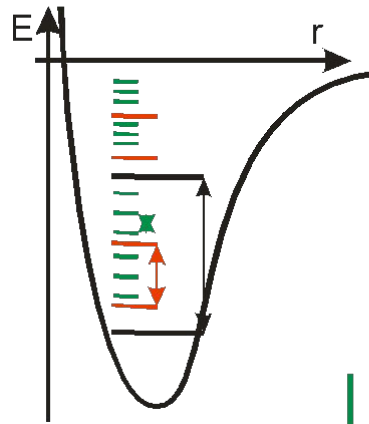
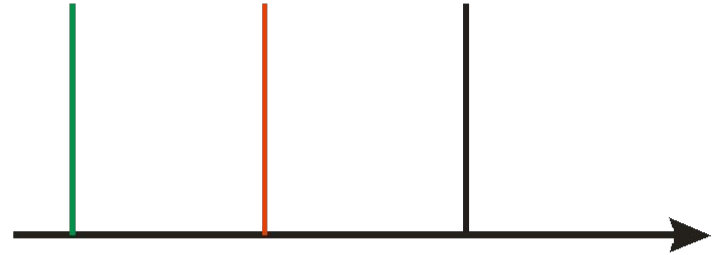
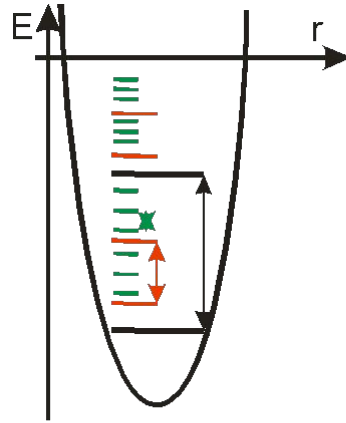
Молекулярная спектроскопия

Спектр.



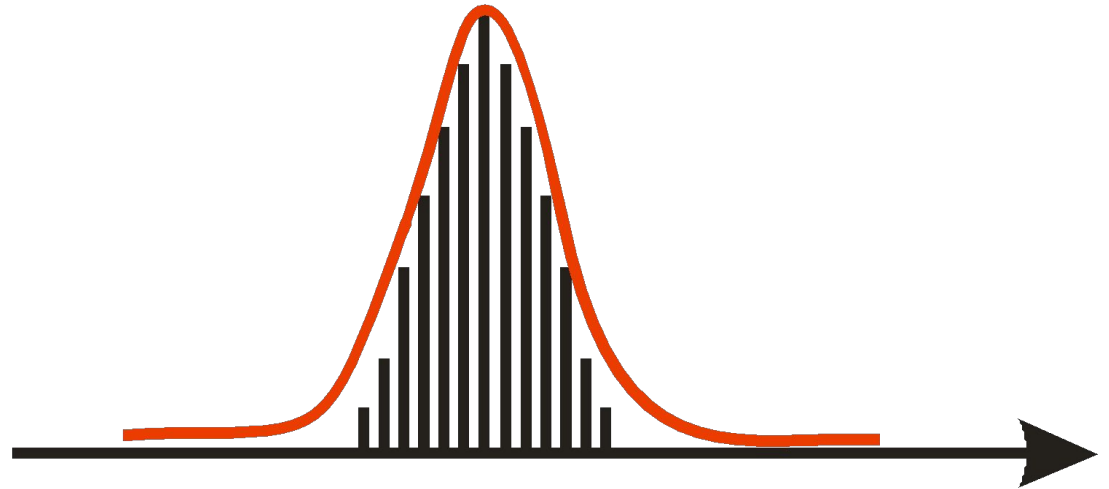
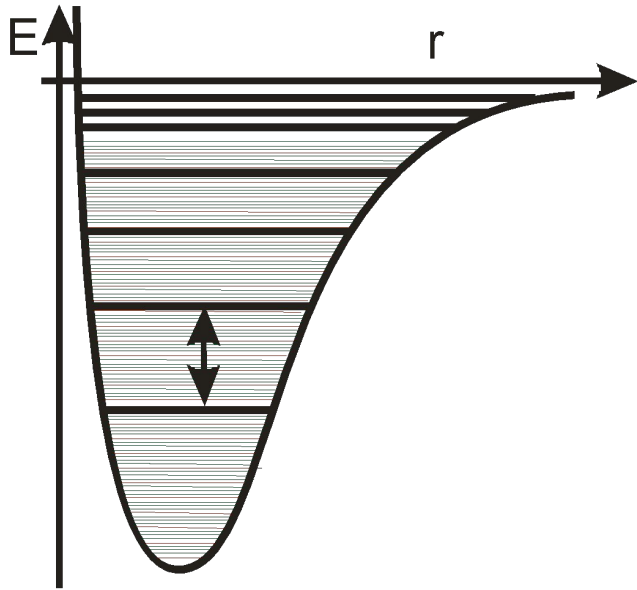
Распределение
Больцмана:

$$\frac{N_{i+1}}{N_i} = e^{\left(-\frac{\Delta E_{i,i+1}}{kT}\right)}$$

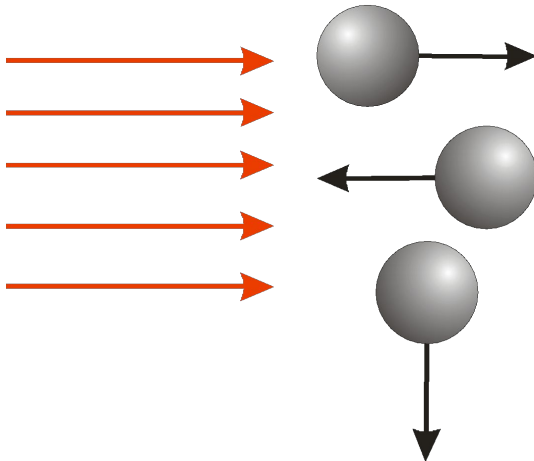


Молекулярная спектроскопия

Спектр. Форма линии.



$h\nu$

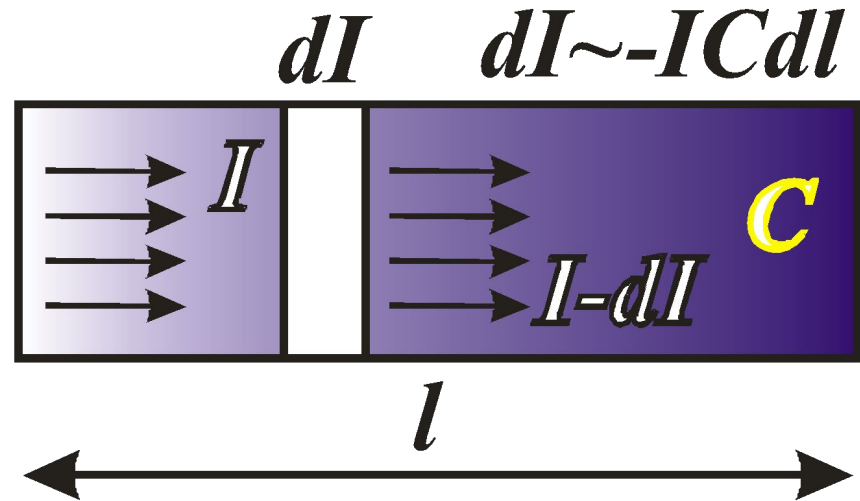


- Разрешение
- Дополнительные переходы
- Эффект Доплера
- Релаксация

Молекулярная спектроскопия

Типы спектроскопии. Закон БЛБ.

- Эмиссионная
- Абсорбционная
- Спектр пропускания
- Спектр поглощения



$$D = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \times C \times l$$

D – оптическая плотность

I, I_0 – интенсивность излучения

ε – коэффициент экстинкции

C – концентрация

l – длина кюветы

Колебательная спектроскопия

Области электромагнитного излучения

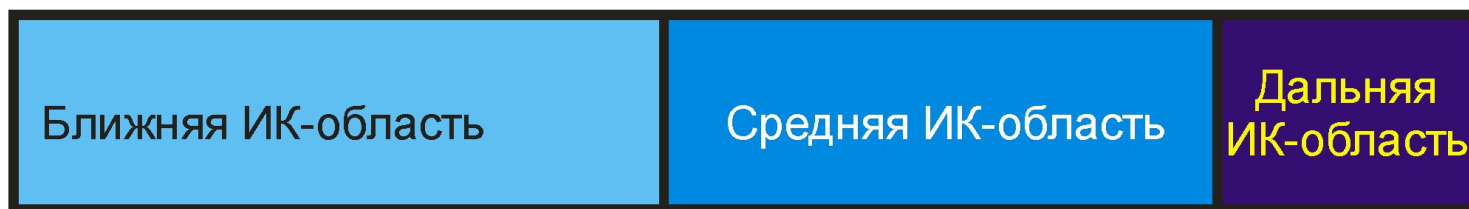
$$\varepsilon < 10^3$$

1000

2500

$2,5 \times 10^4$ 2×10^6

λ (нм)



10000

4000

400

5

ω (см⁻¹)

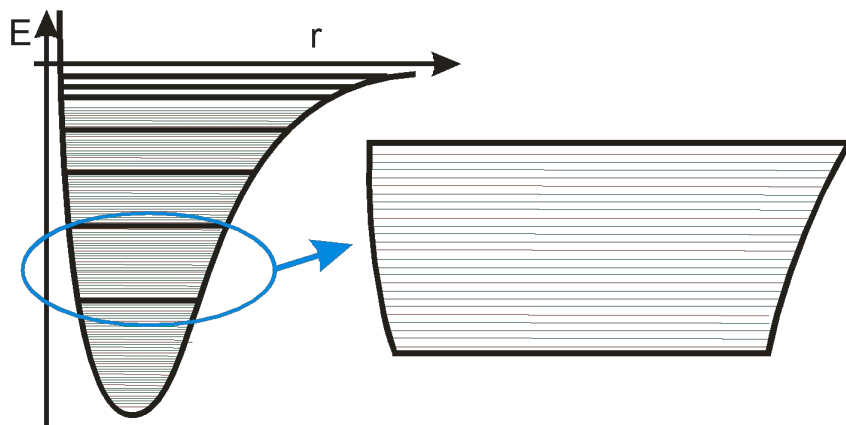
Обертон

Водородная связь

Составные частоты
основных колебаний

Основные частоты.
«Область отпечатков
пальцев»

Связи М-Х
Вращательные
переходы



Колебательно-вращательная
спектроскопия

Колебательная спектроскопия

Области применения.

- для идентификации веществ,
- определения отдельных хим. связей и групп в молекулах,
- для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий,
- различных видов изомерии,
- фазовых переходов,
- водородных связей,
- адсорбирующих молекул и катализаторов,
- для обнаружения микропримесей веществ, загрязняющих окружающую среду
- измерения размера наночастиц,
- исследования распределения напряжений, дислокаций, измерения степени структурного беспорядка в различных твердых веществах,
- определения энергетических диаграмм молекул

Колебательная спектроскопия

Области применения.

Спектрометры и микроскопы ИК и КР находят широкое применение:

- в материаловедении для исследования любых типов неорганических и органических материалов, включая полупроводниковые элементы,
- в нанотехнологиях для исследования любых типов наноструктур,
- в гемологии, минералогии для изучения драгоценных камней, минералов,
- в органической химии для изучения механизмов реакций и характеристики продуктов синтеза,
- при разработке и контроле различных производственных процессов,
- при проведении криминалистической и таможенной экспертиз,
- в фармацевтике при разработке и контроле производства таблетированных форм и кремов,
- в косметологии для оценки эффективности косметических средств,
- в биологии для изучения культур микроорганизмов, клеточных культур, тканей и природных волокон.

Колебательная спектроскопия

Литература

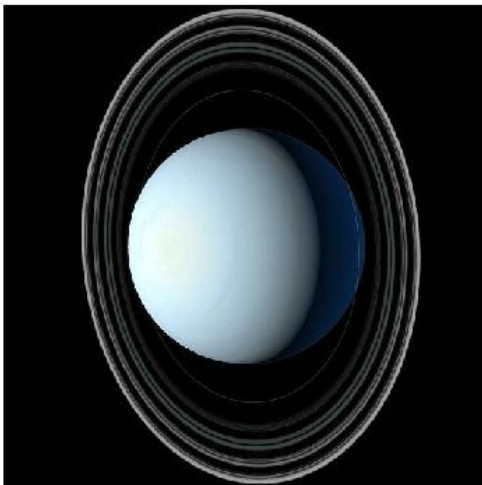
- Д.В. Козлов, Г.А. Костин, А.П. Чупахин «Основные принципы спектроскопии и ее применение в химии»
- А.Б. Никольский «Физические методы исследования неорганических веществ»
- Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина «Основы молекулярной спектроскопии»
- Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. «Спектроскопия органических веществ»
- Сильверстейн Р, Басслер Г. Моррил Т.
«Спектрометрическая идентификация органических соединений»

Колебательная спектроскопия

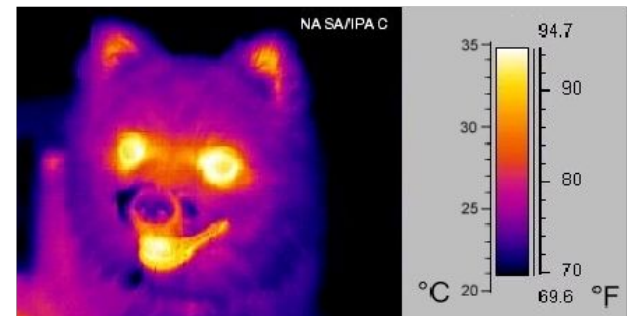
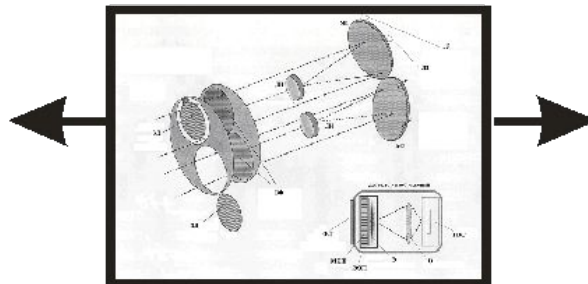
ИК-спектроскопия



Уильям Гершель
1738-1822

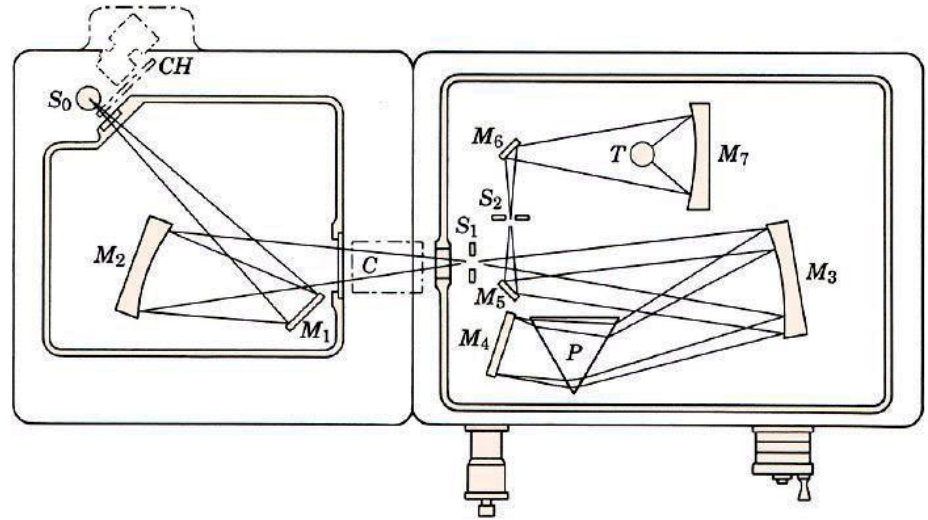


Georgium Sidus
Οὐρανός



Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Приборы.



Первый серийный ИК-спектрометр
Perkin Elmer Model 12. 1944 г.

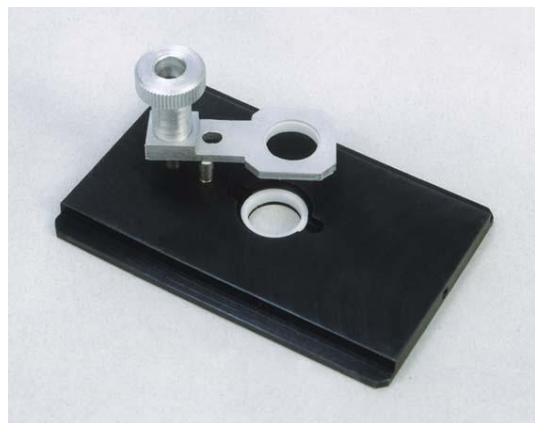
Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Приборы.



Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Аксессуары.



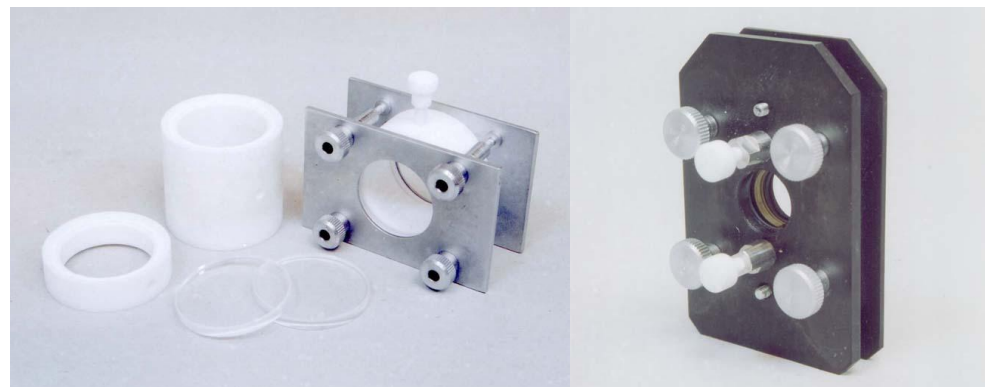
Держатель
таблеток



Приставка для
измерения
пропускания
пластин



Кювета газовая



Кювета жидкостная разборная

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Аксессуары.



Приставка однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)



Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО)



Приставка зеркального отражения ПЗО

Колебательная спектроскопия

КР-спектроскопия



Леонид
Исаакович
Мандельштам



Григорий
Самуилович
Ландсберг



Чандрасекхара
Венката
Раман



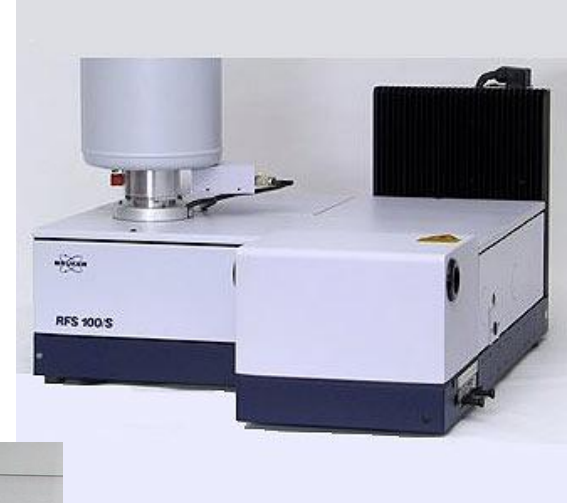
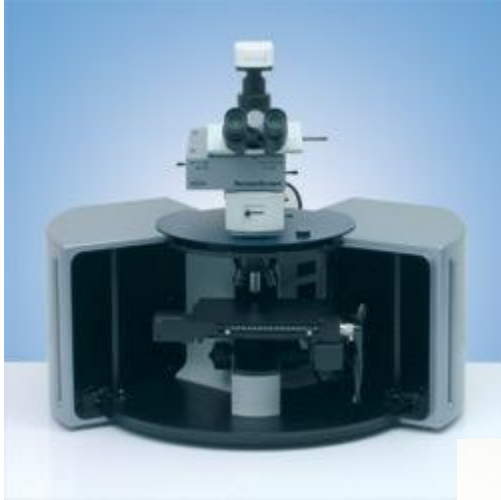
Кариаманикам
Сриниваза
Кришнан

Комбинационное рассеяние света (КР, эффект Рамана)
1928

1930 год - Нобелевская премия по физике

Колебательная спектроскопия

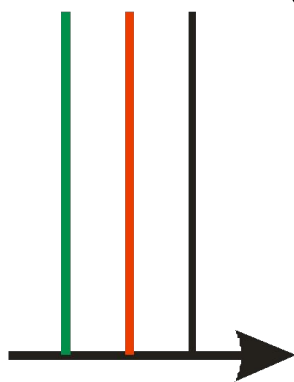
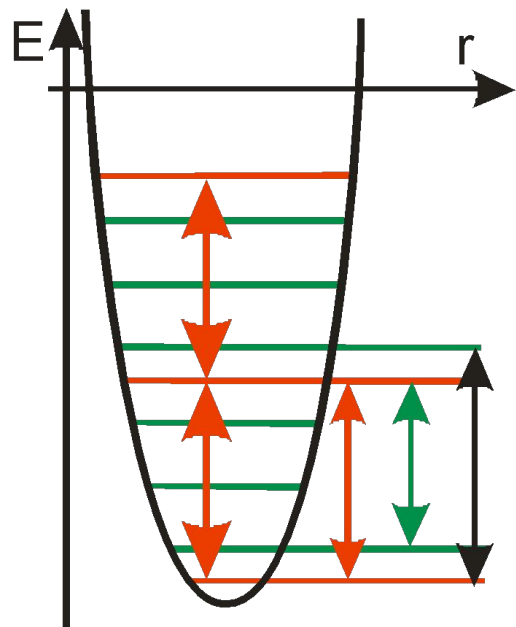
КР-спектроскопия. Приборы.



Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Физические основы.

Гармонический осцилятор.



$$E_v = h\nu(v + 1/2)$$

ν – частота колебания

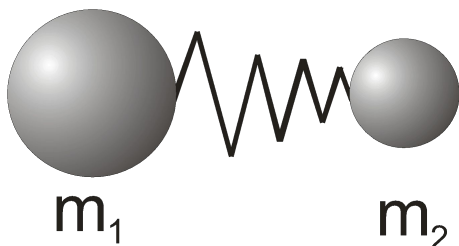
v – колебательное квантовое число

(0, 1, 2, ...) $\Delta v = \pm 1$

$$\nu = \frac{1}{2 \times \pi \times c} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{приведенная масса}$$

$$k(\text{C}\equiv\text{C}) > k(\text{C}=\text{C}) > k(\text{C}-\text{C})$$



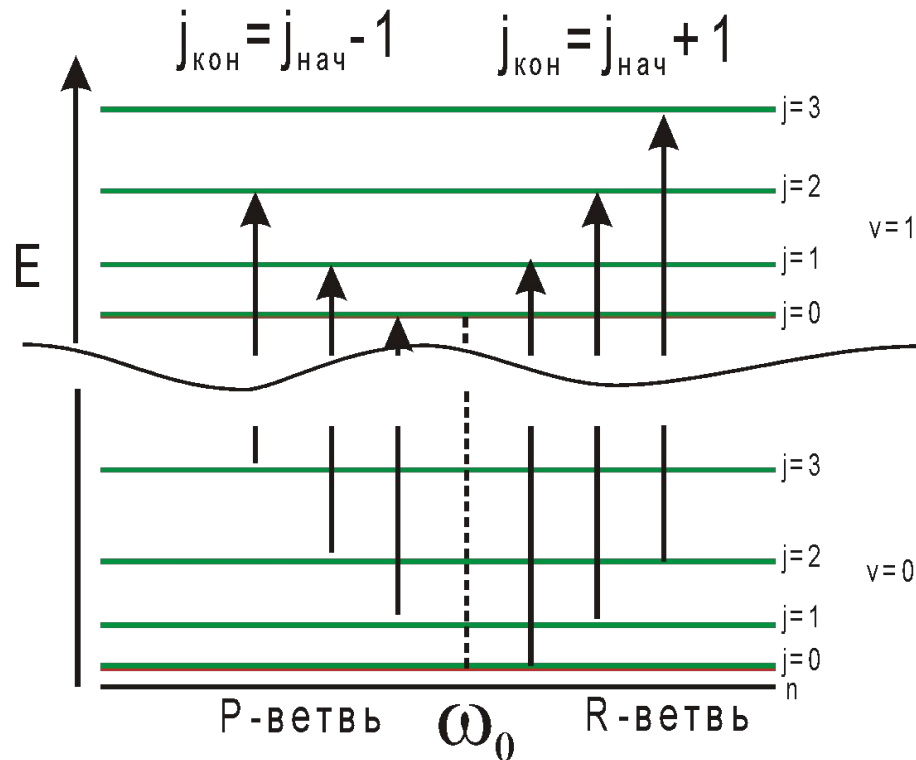
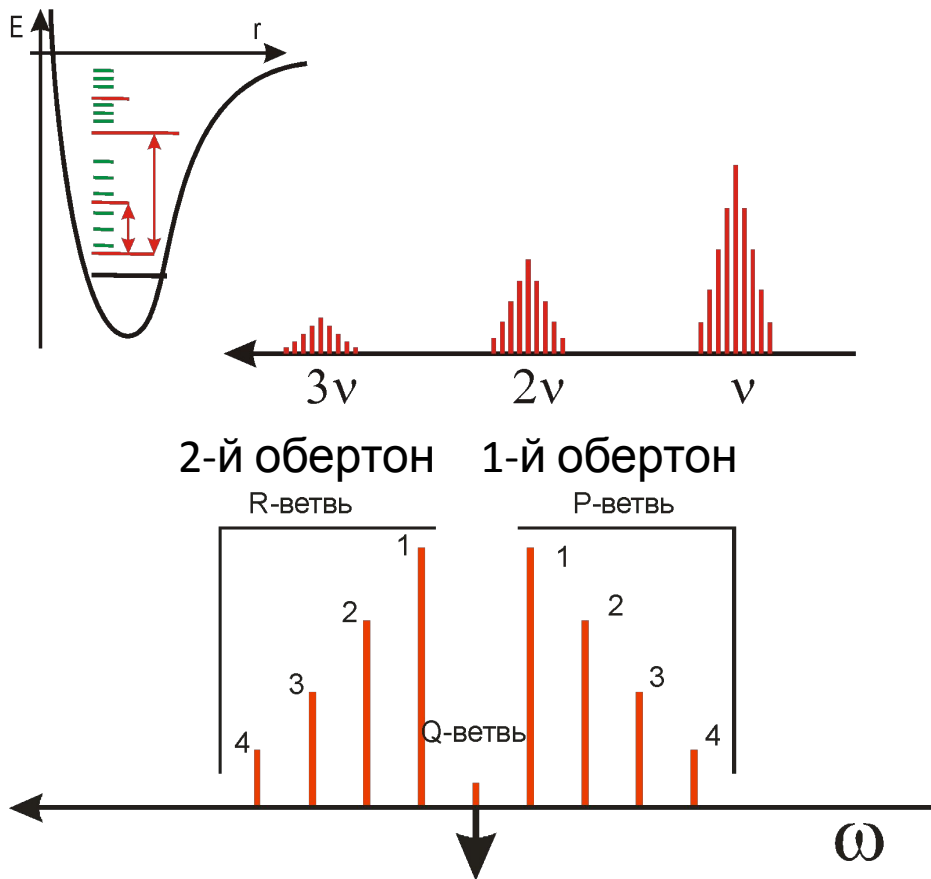
Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Физические основы.

Реальная система. Двухатомный газ.

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$$

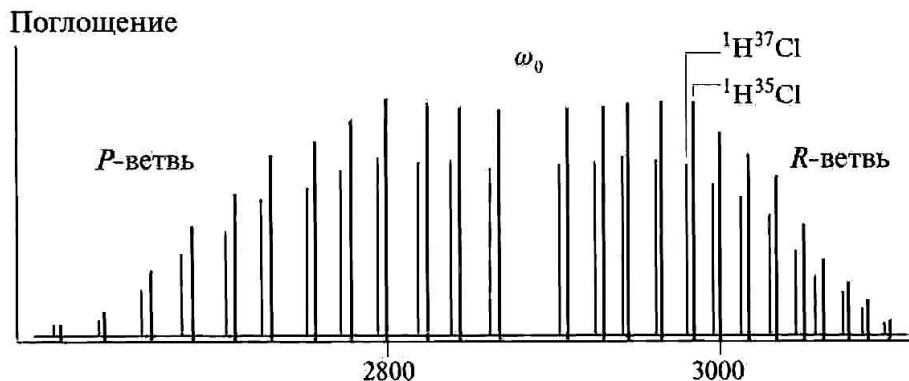
$$\Delta j = \pm 1$$



основная полоса поглощения
фундаментальная частота

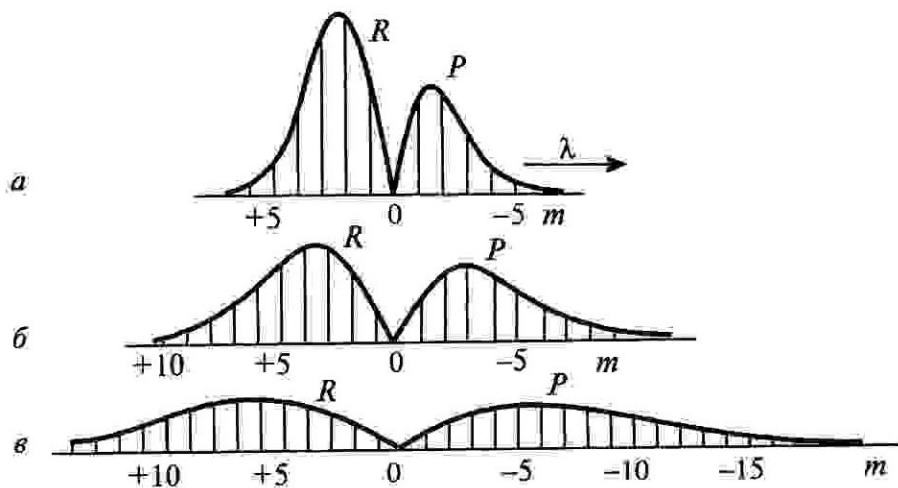
Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Спектры газов.



- Извлекаемая информация:
- Диаграмма энергетических уровней
 - Энергия диссоциации связи
 - Константа жесткости связи
 - Длина связи
 - Момент инерции молекулы (2-х атом.)

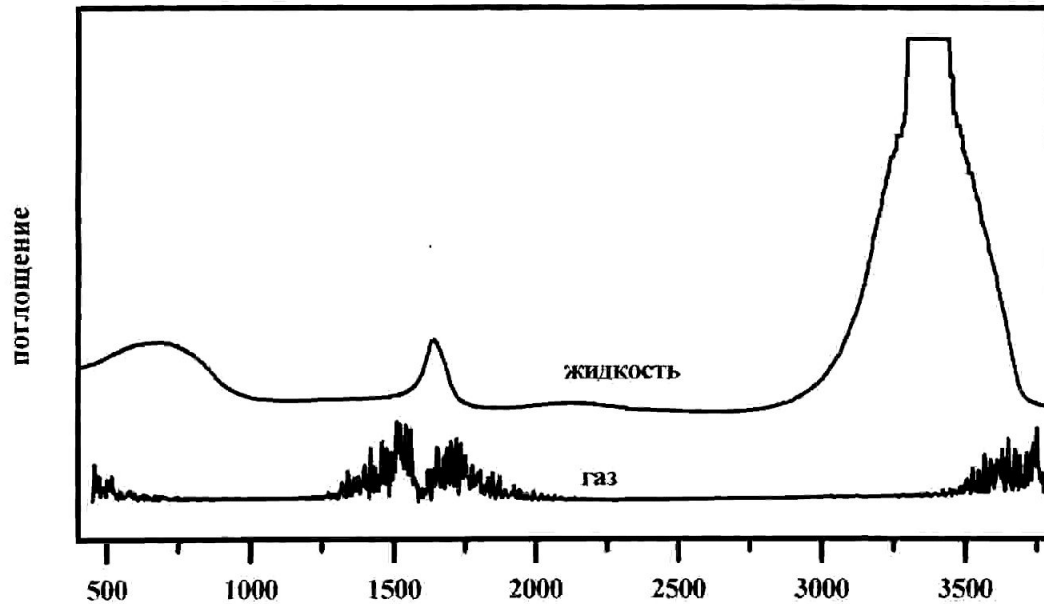
Инфракрасный спектр паров HCl (переход $(v = 0) \rightarrow (v = 1)$).



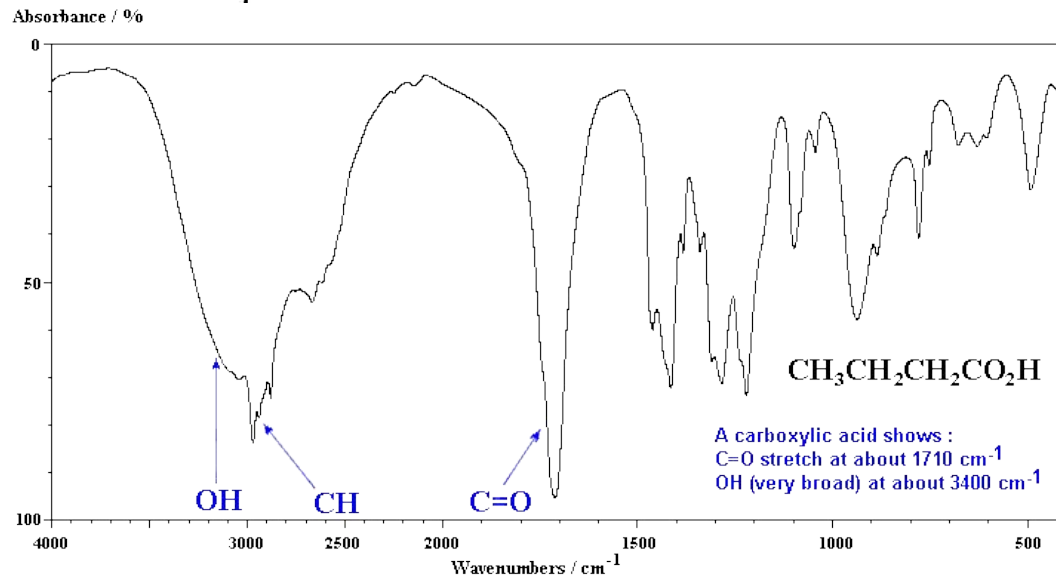
Распределение интенсивностей в колебательно-вращательном спектре HCl при разных температурах: *a* — 100 К, *b* — 300 К, *в* — 1000 К.

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Спектры конденсированных состояний.



ИК спектры газообразной и жидкой воды



Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Многоатомная молекула.

Вырождение. Интенсивность сигнала.

$$E_v(v_1, v_2, v_3, \dots, v_n) = hc \sum_{k=1}^n \omega_{ek} \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right)$$

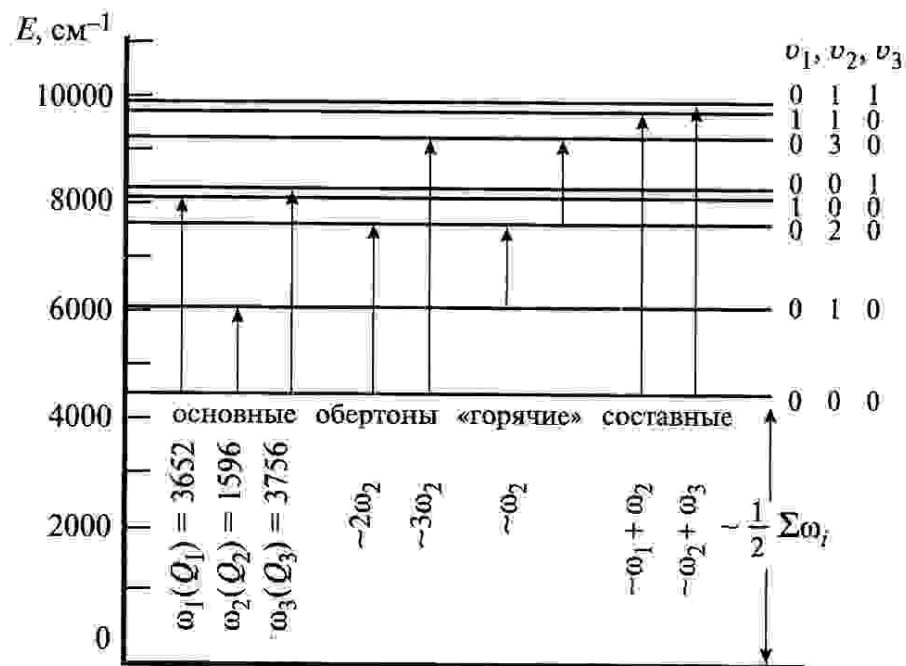
$$n = 3N - 6 \quad (5)$$

N – число атомов в молекуле

v_k – колебательное квантовое число

ω_k – колебательная постоянная (хар-ка колебания)

d_k – степень вырождения колебательного состояния



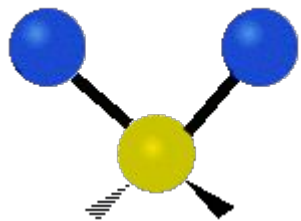
Нижние энергетические термы $E(v_1, v_2, v_3)/hc$ (в см^{-1}), типы возможных переходов и основные частоты ω_i молекулы H_2O (смещения ядер, описываемые нормальными координатами Q_k , показаны на рис. 4.4).

Колебательная спектроскопия

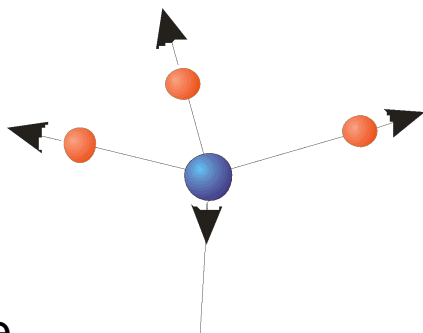
ИК-спектроскопия. Колебания.

Правило отбора:

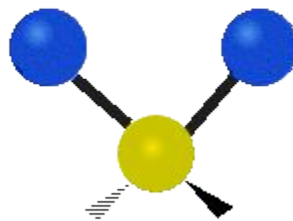
Проявляются колебания, приводящие к изменению дипольного момента молекулы.



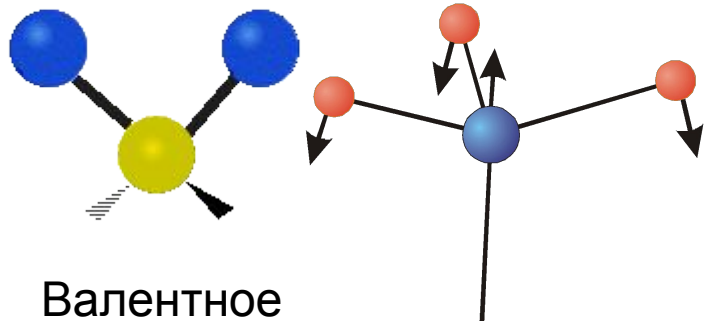
Валентное симметричное ($\nu(s)$)



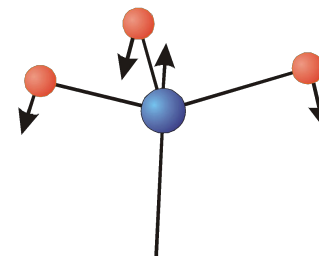
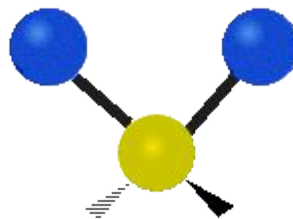
Деформационное симметричное ($\delta(s)$)



Валентное антисимметричное ($\nu(as)$, $\nu(a)$)

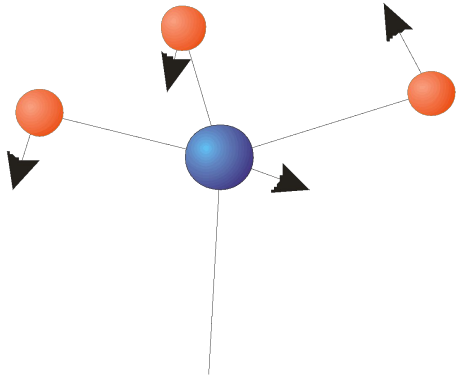


Деформационное антисимметричное ($\delta(as)$)

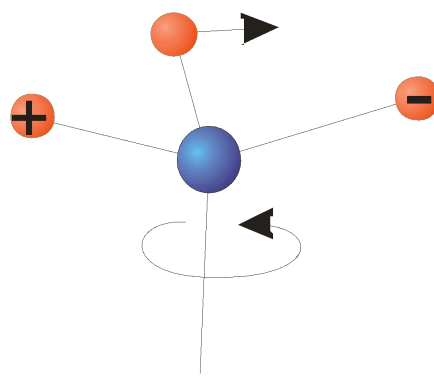


Колебательная спектроскопия

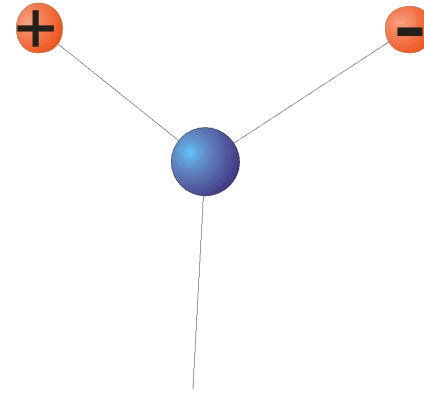
ИК-спектроскопия. Колебания.



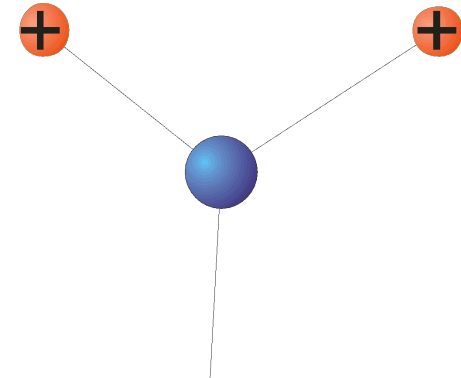
Маятниковое
(ρ)



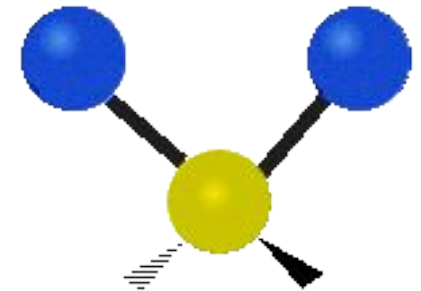
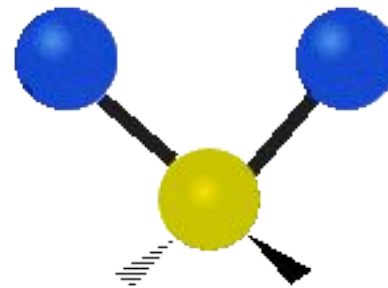
Крутильное
(τ)



Крутильно-
деформационное
(τ)



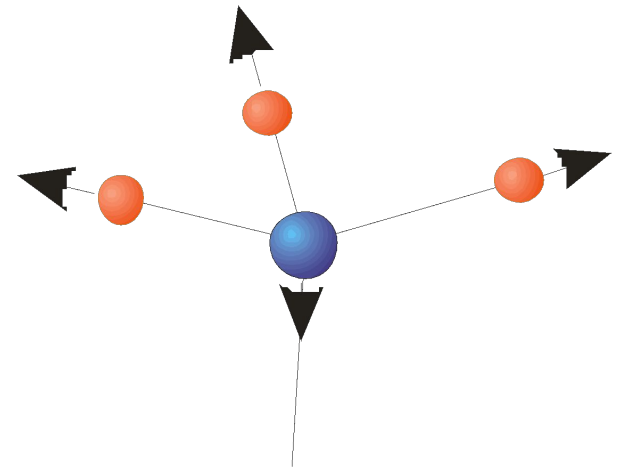
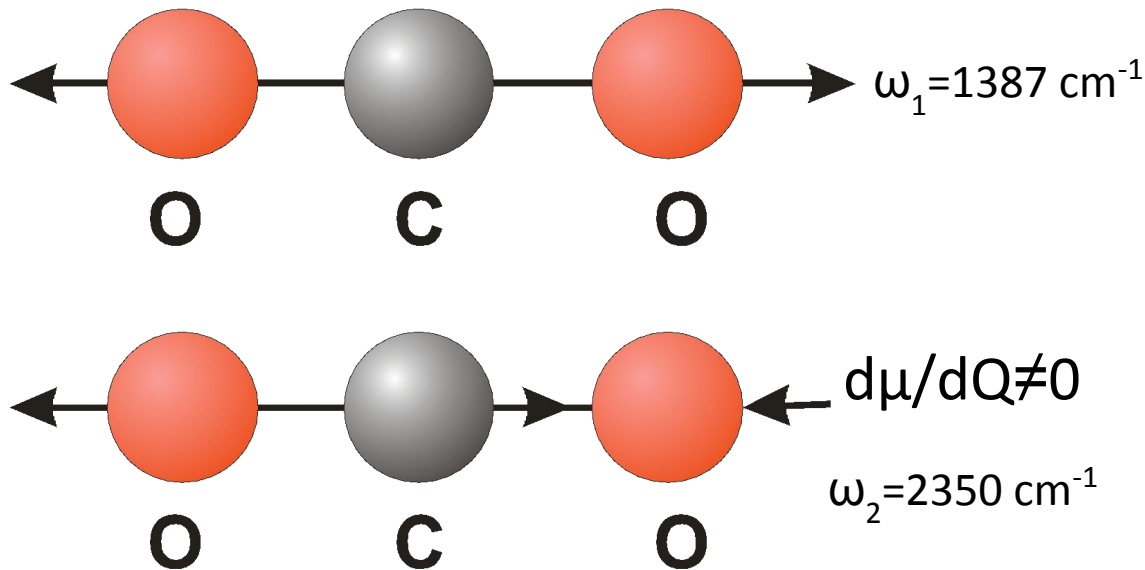
Деформационно-
веерное
(ω)



Колебательная спектроскопия

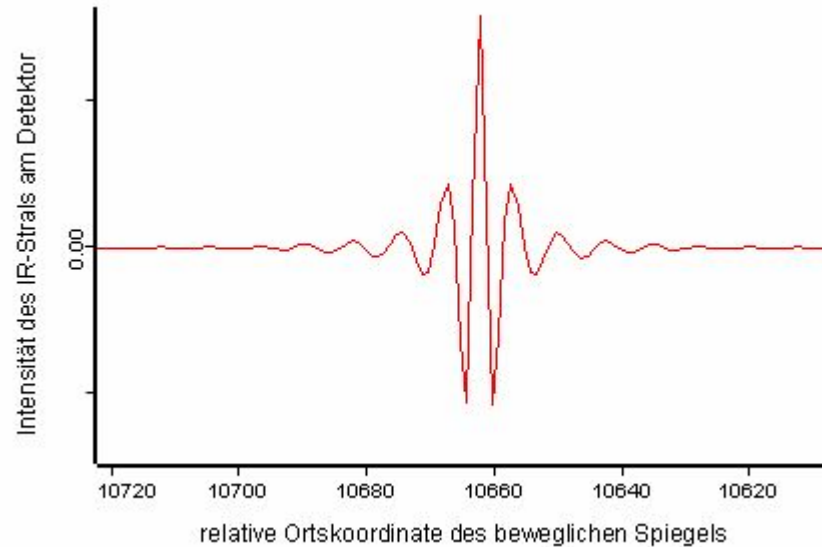
ИК-спектроскопия. Вырождение. Интенсивность сигнала.

Правило отбора:
Проявляются колебания,
приводящие к **изменению**
дипольного момента молекулы.



Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Техника эксперимента



Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Особенности метода.

- Это неразрушающий метод
- Метод обеспечивает точные измерения, не требующие внешней калибровки
- Можно увеличить скорость, получая сканирование каждую секунду
- Можно увеличить чувствительность – быстрые сканирования суммируются, чтобы уменьшить долю случайных шумов
- Спектрометр имеет большое оптическое пропускание
- Прибор механически прост, имеется только одна подвижная часть.

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Частоты колебаний.

<u>колебание</u>	<u>частотный диапазон (см⁻¹)</u>
------------------	---

карбонил (C=O), растяжение	1870 - 1650
----------------------------	-------------

Спирты

O-H, растяжение	3640 - 3250
-----------------	-------------

C-OH, растяжение	1160 - 1030
------------------	-------------

C-OH, сгибание в плоскости	1440 - 1260
----------------------------	-------------

C-OH изгиб (wag)	700 - 600
------------------	-----------

Алканы

C-H, растяжение	2980 - 2850
-----------------	-------------

CH ₂ изгиб (wag)	1470 - 1450
-----------------------------	-------------

CH ₂ качание	740 - 720
-------------------------	-----------

CH ₃ изгиб (wag)	1390 - 1370
-----------------------------	-------------

CH ₃ скручивание	1470 - 1440
-----------------------------	-------------

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Частоты колебаний.

колебание

частотный диапазон (см⁻¹)

Алкены

=CH₂, растяжение

3040 - 3010

=CH₂ изгиб (wag)

950 - 900

C=C, растяжение (цис-изомер)

1665 - 1635

C=C, растяжение (транс-изомер)

1675 - 1665

Амины

N-H, растяжение

3460 - 3280

NH₂ изгиб (wag)

1650 - 1590

C-N, растяжение

1190 - 1130

C-N-C, ножницы

510 - 480

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Частоты колебаний.

<u>колебание</u>	<u>частотный диапазон (см⁻¹)</u>
<i>Сложные эфиры</i>	
С-О-С, асимметричное растяжение	1290 - 1180
О-С-О, ножницы	645 - 575
<i>Соединения азота</i>	
NO ₂ , симметричное растяжение	1570 - 1550
NO ₂ , асимметричное растяжение	1380 - 1360
NO ₂ , ножницы	650 - 600
NO ₂ качание (rock)	530 - 470
<i>Соединения серы</i>	
SO ₂ , симметричное растяжение	1170 - 1120
SO ₂ , асимметричное растяжение	1360 - 1290
SO ₂ , ножницы	610 - 545

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Частоты колебаний.

650 1300 1500 1800 2000 2300 2800 4000

Деформационные колебания

Скелетн.
Валентн.
Колебания
C-C,
C-O,
C-N,...

Колебания
C=C,
C=O,
C=N,...

Колебания
C≡C,
C≡N,...

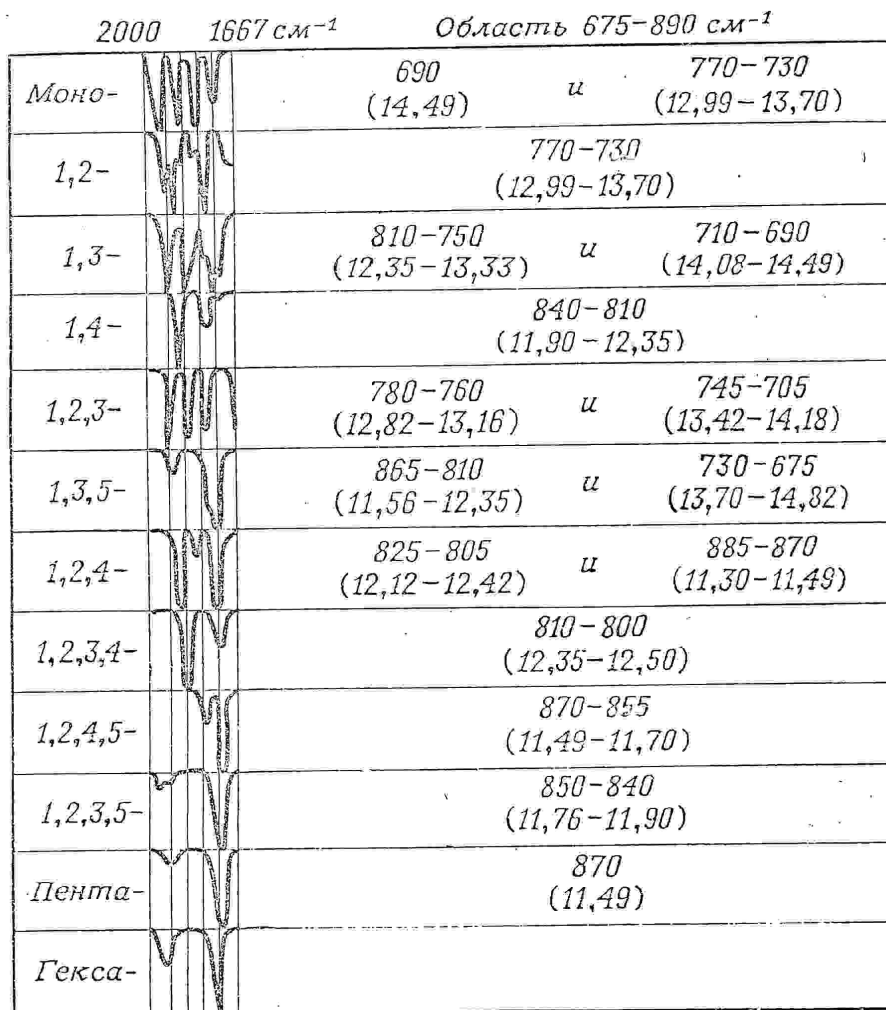
Колебания
C-H,
O-H,
N-H,...

Отпечатки
пальцев

Область колебаний функциональных групп

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Частоты колебаний.

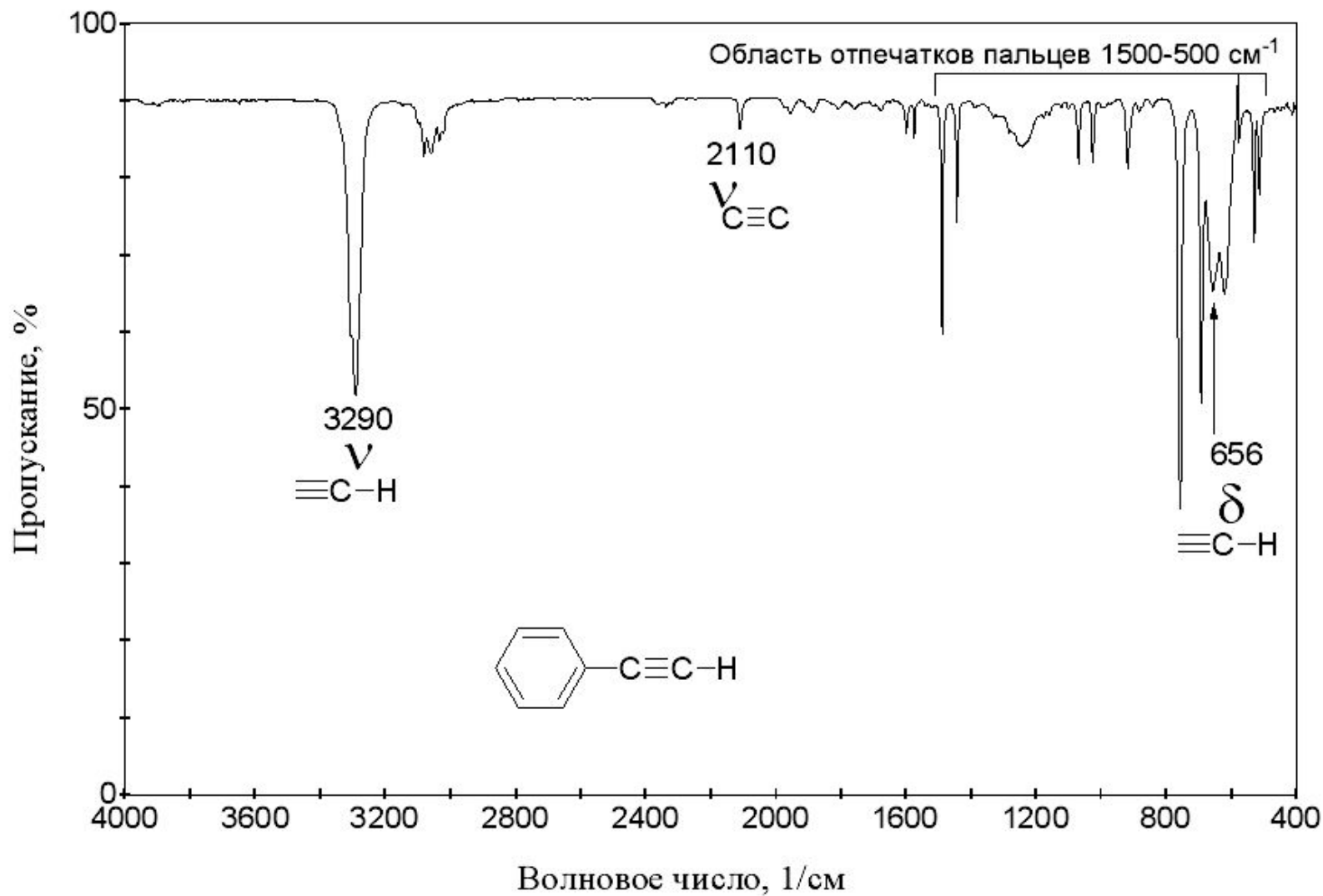


5,0 6,0 мкм

Характеристическое ИК-поглощение замещенных бензолов.

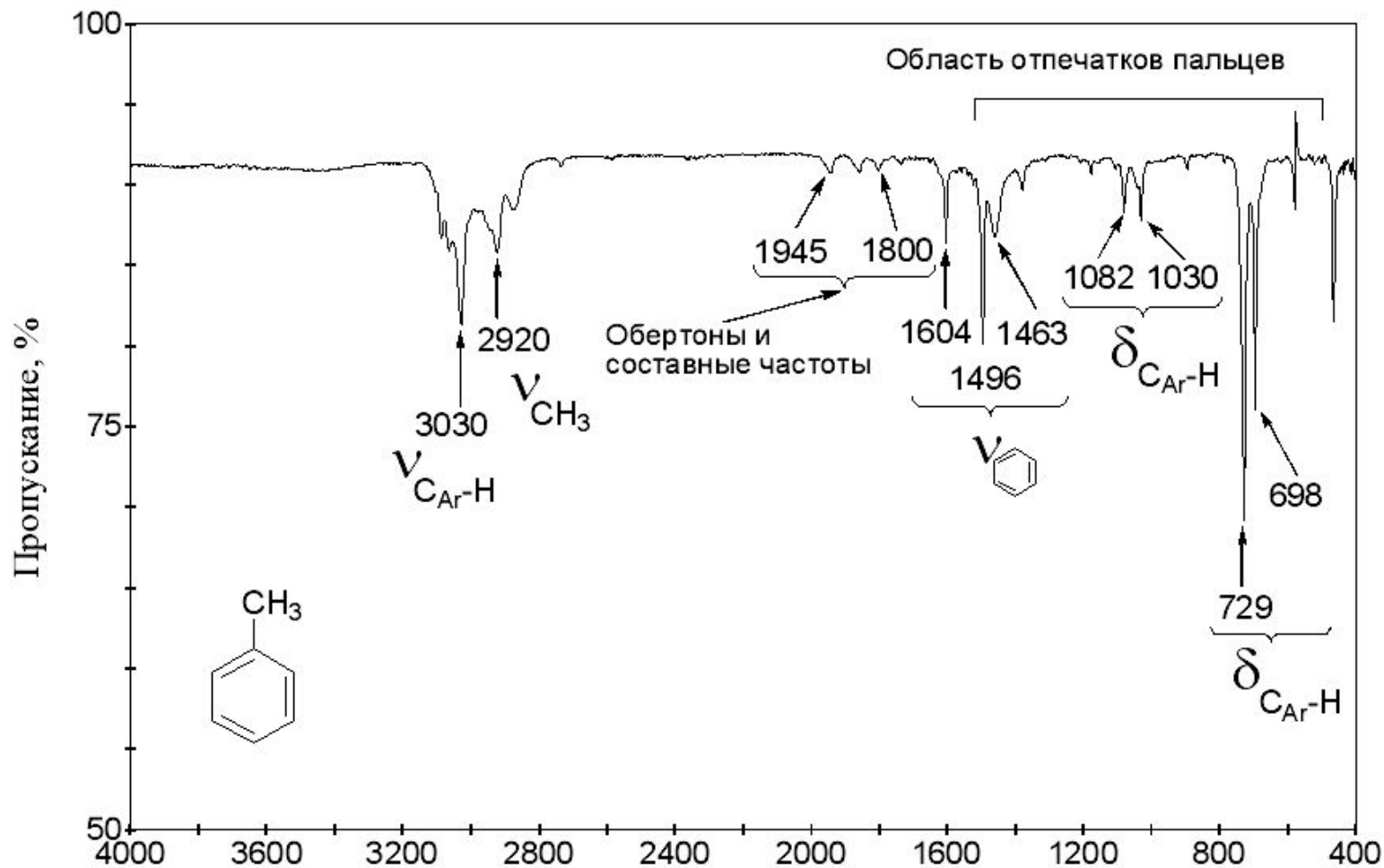
Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Спектры..



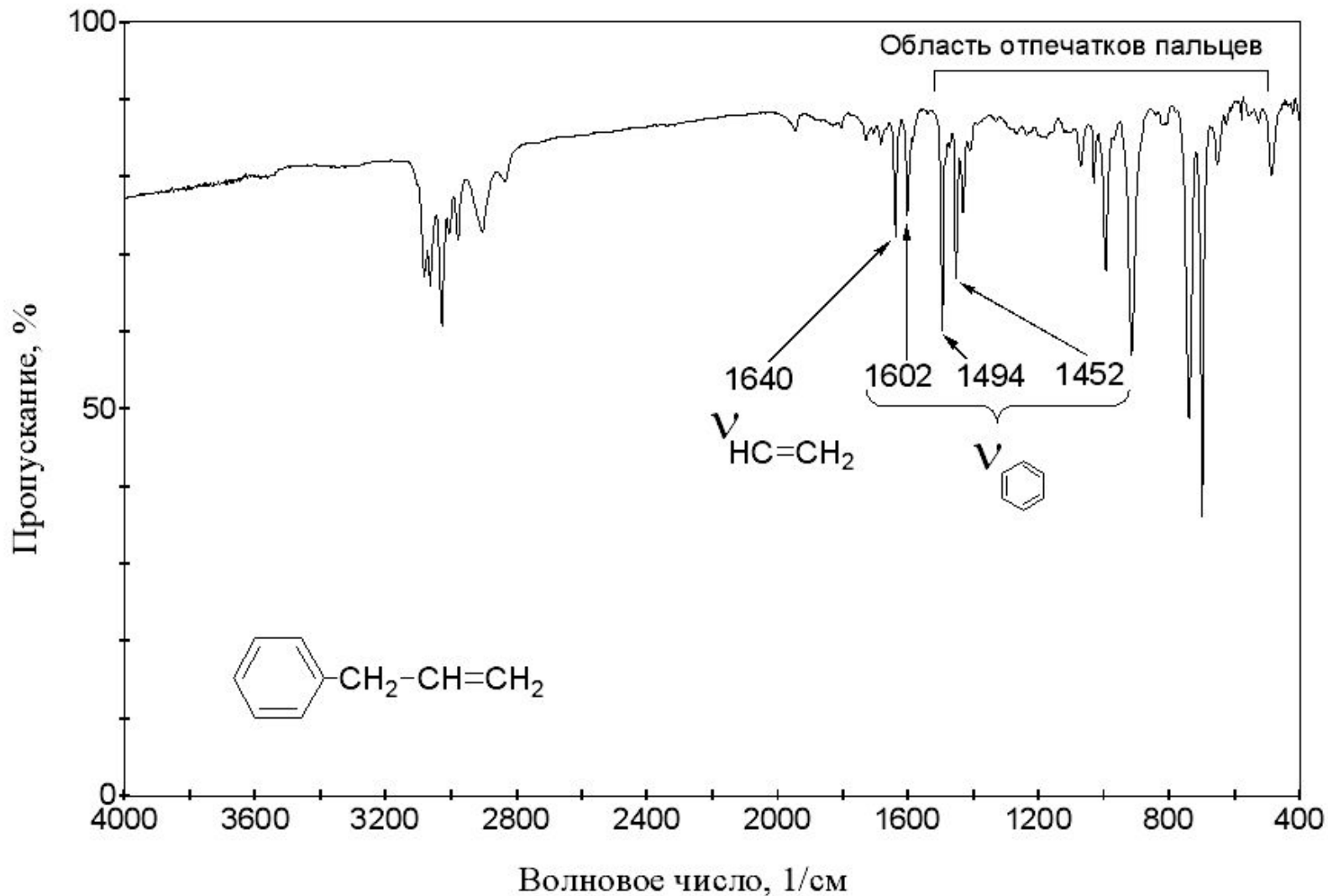
Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Спектры..



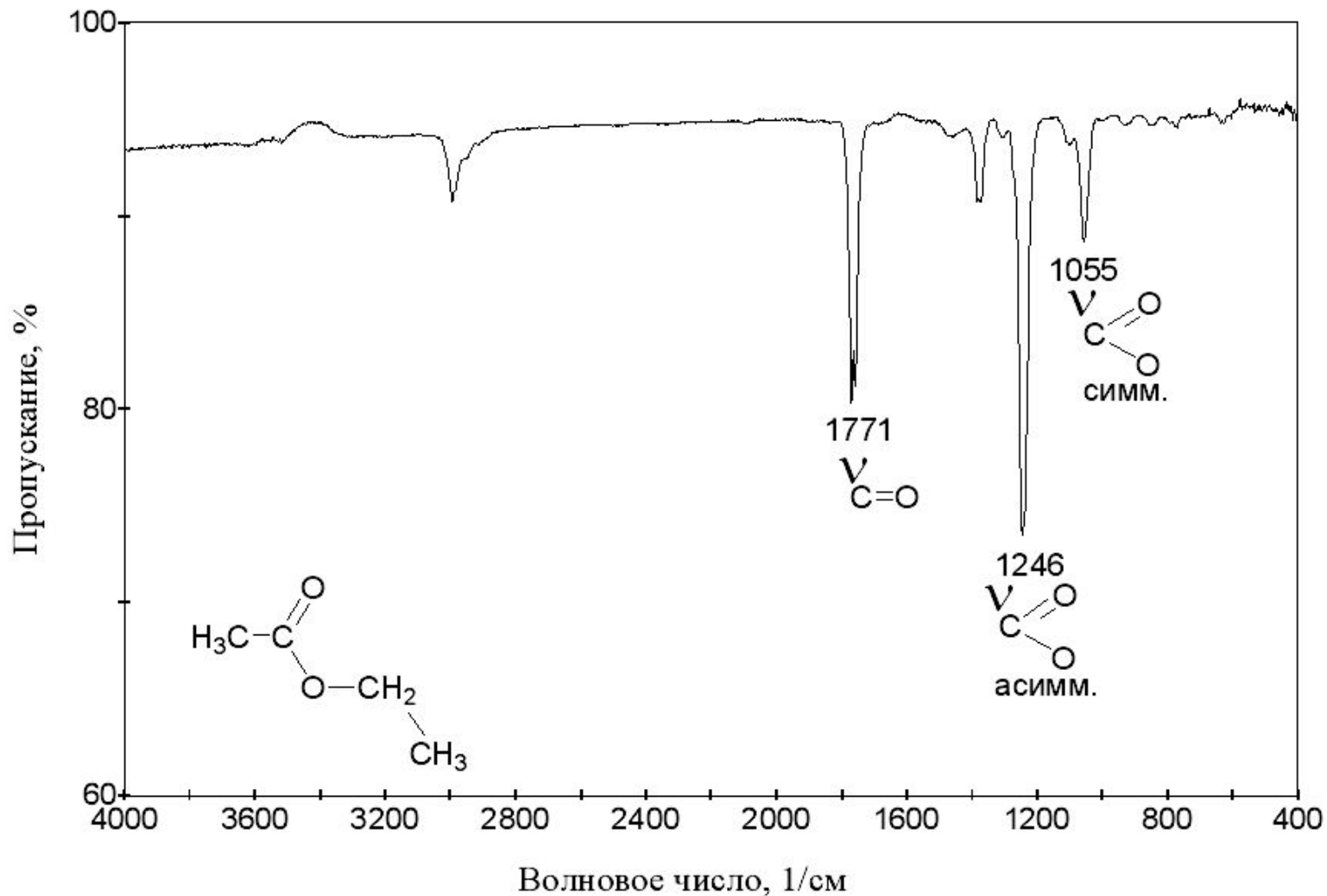
Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Спектры..



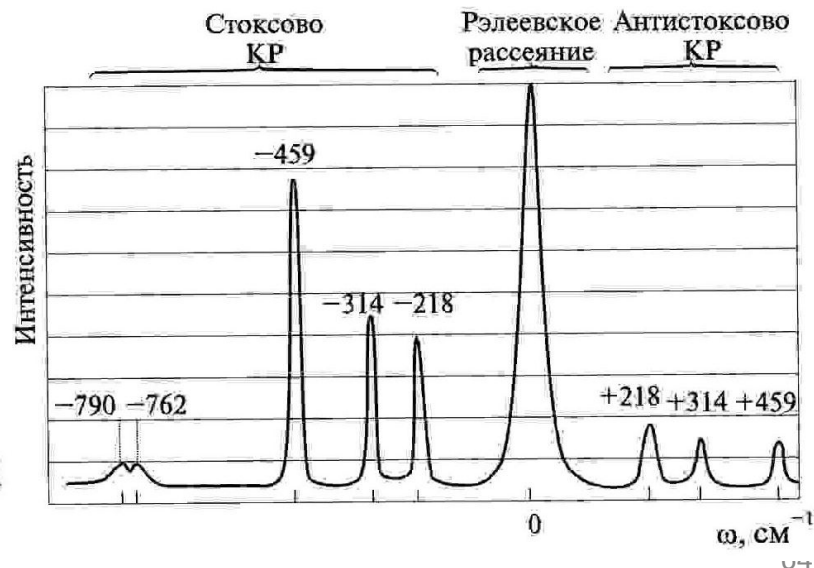
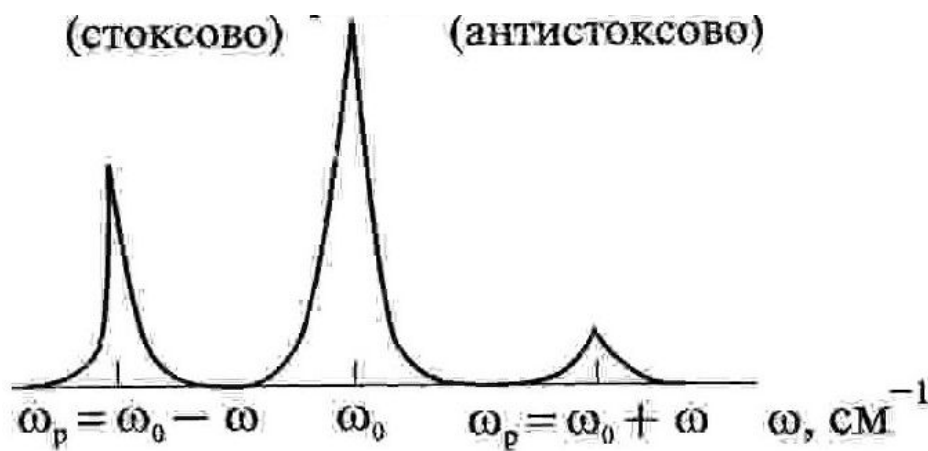
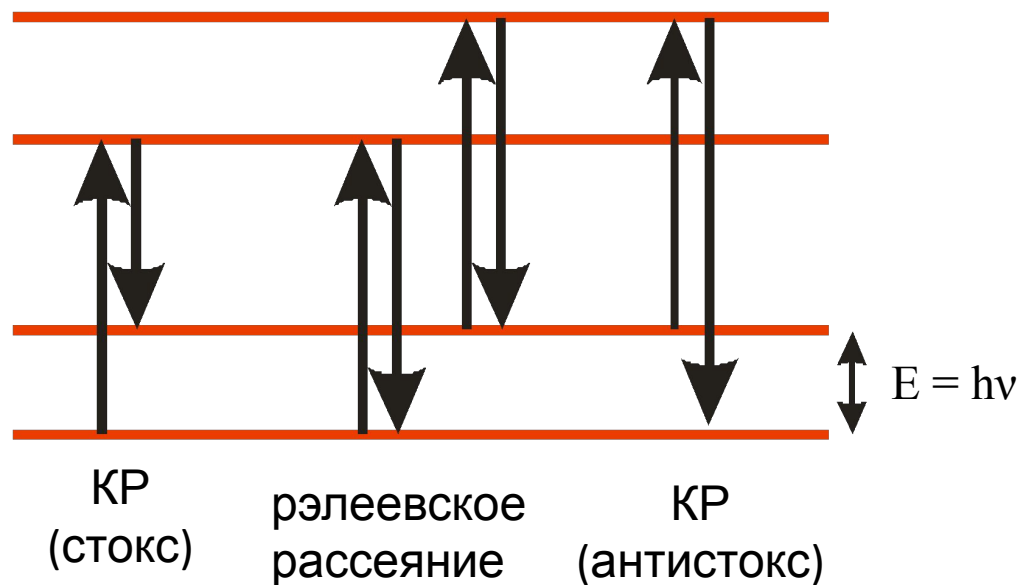
Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Спектры..



Колебательная спектроскопия

КР-спектроскопия. Физические основы.



Колебательная спектроскопия

КР-спектроскопия. Физические основы.

Рэлеевское рассеяние — рассеяние света без изменения длины волны (называемое также упругим рассеянием) на частицах, неоднородностях или других объектах, когда частота рассеиваемого света существенно меньше собственной частоты рассеивающего объекта или системы. Эквивалентная формулировка — рассеяние света на объектах, размеры которых меньше его длины волны.

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) — неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением его частоты.

Колебательная спектроскопия

КР-спектроскопия. Физические основы.



Схематическое представление вращательных и колебательно-вращательных переходов при КР: *а* — схема переходов; *б* — вращательный и колебательно-вращательный спектры КР.

Колебательная спектроскопия

КР-спектроскопия. Физические основы.

Свет – ЭМИ – электронная поляризация вещества – переменный дипольный момент – изменение дипольного момента – излучение.

$$I = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^2} |\vec{P}|^2$$

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} + \frac{1}{2} \beta \vec{E}^2 + \frac{1}{6} \gamma \vec{E}^3 + \dots$$

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

I – интенсивность излучения

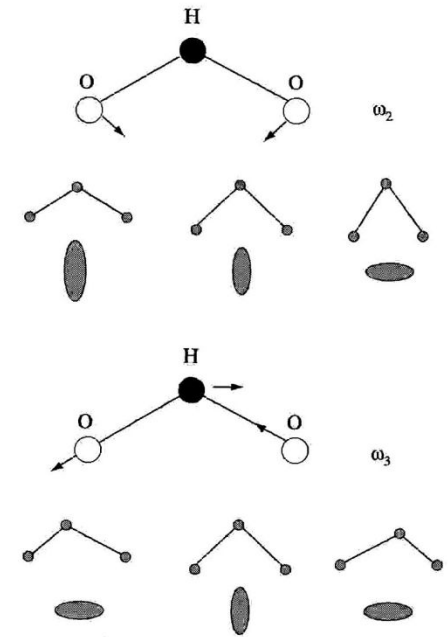
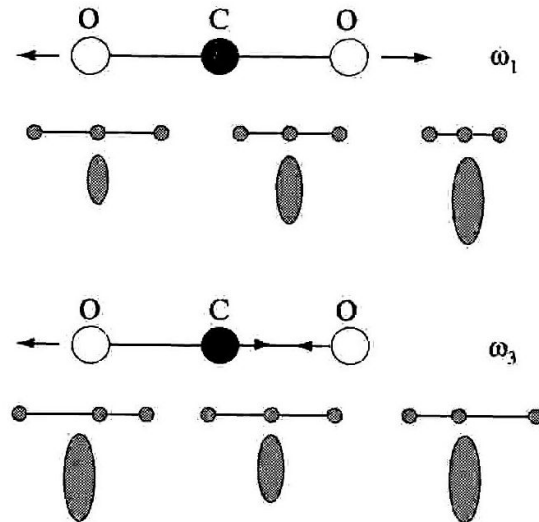
P – индуцированный дипольный момент

α – поляризуемость молекулы

ν_0 – частота ЭМИ возбуждающего света

E_0 – амплитуда ЭМ

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$



Колебательная спектроскопия

КР-спектроскопия. Правила отбора.

Правило отбора:

Проявляются колебания, приводящие к **изменению поляризуемости** молекулы.

$$\Delta v = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 2$$

Правило альтернативного запрета:

если молекула имеет центр симметрии, то колебания, активные в ИК-спектре, неактивны в КР-спектре, и наоборот

ИК: колебания полярных групп (CO, NH₂, OH)

КР: колебания неполярных групп (сим. Ar, C=C, C≡C)

Колебательная спектроскопия

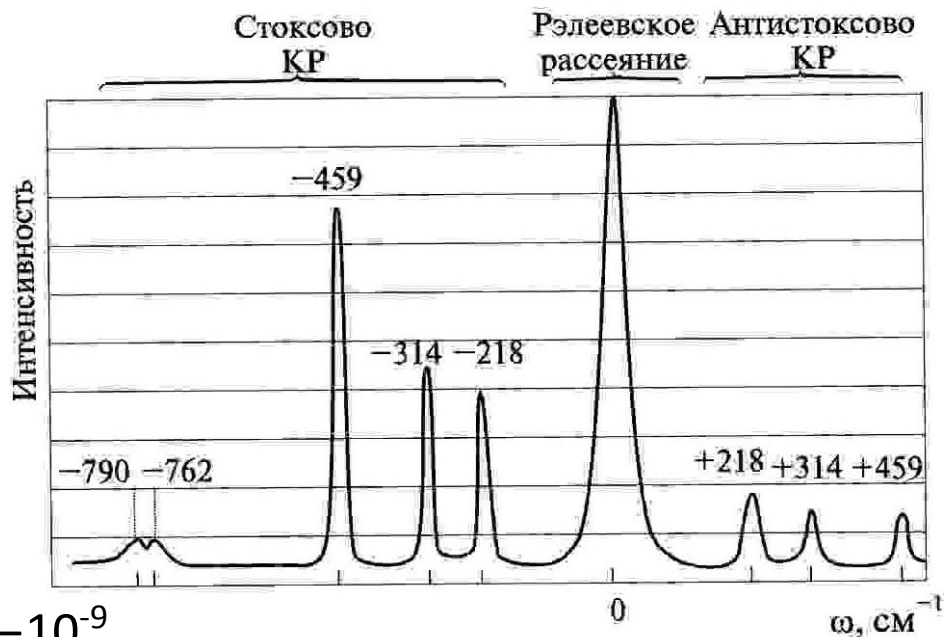
КР-спектроскопия. Интенсивность линий.

$$\frac{N_{i+1}}{N_i} = e^{\left(-\frac{\Delta E_{i,i+1}}{kT} \right)}$$

Влияние температуры.

КР/Рэлеевское рассеяние $\sim 10^{-10} - 10^{-9}$

Интенсивность стоксовых линий КР $\sim (\nu_0 - \nu_i)^4$
 при $\nu_0 \ll \nu_{эл}$ ($\nu_{эл}$ - частота электронного перехода), при $\nu_0 : \nu_{эл}$ резко возрастает (резонансное КР).



Колебательная спектроскопия

Люминесценция. Рассеяния света /поглощения.

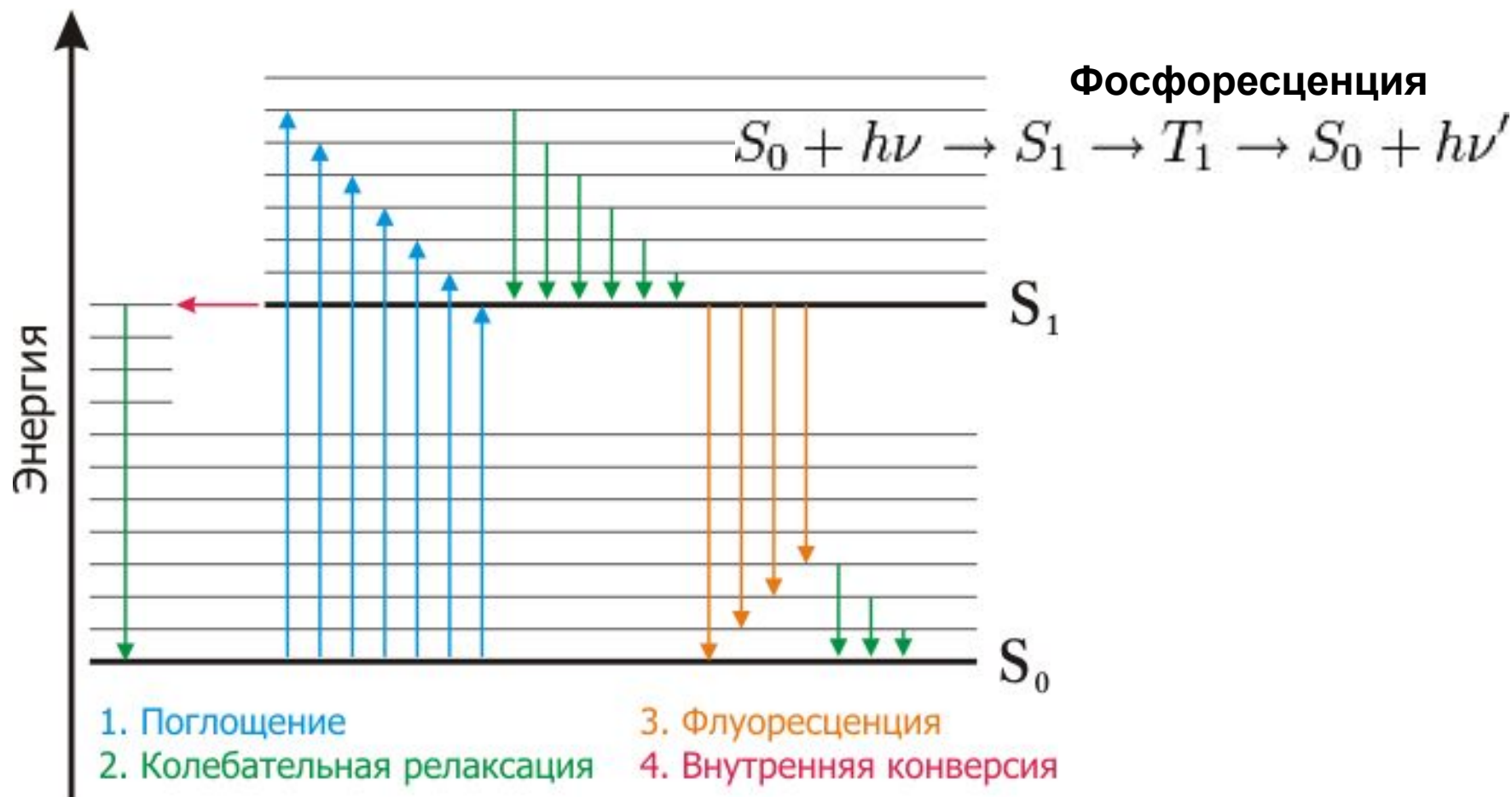
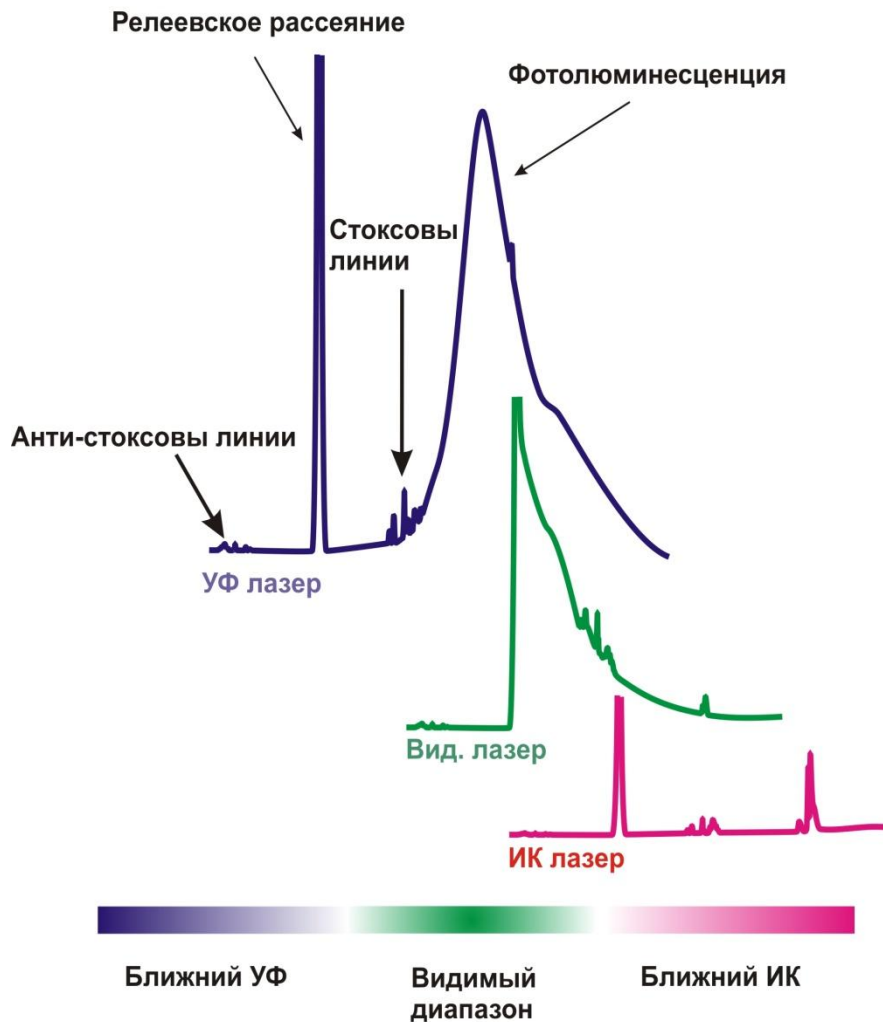


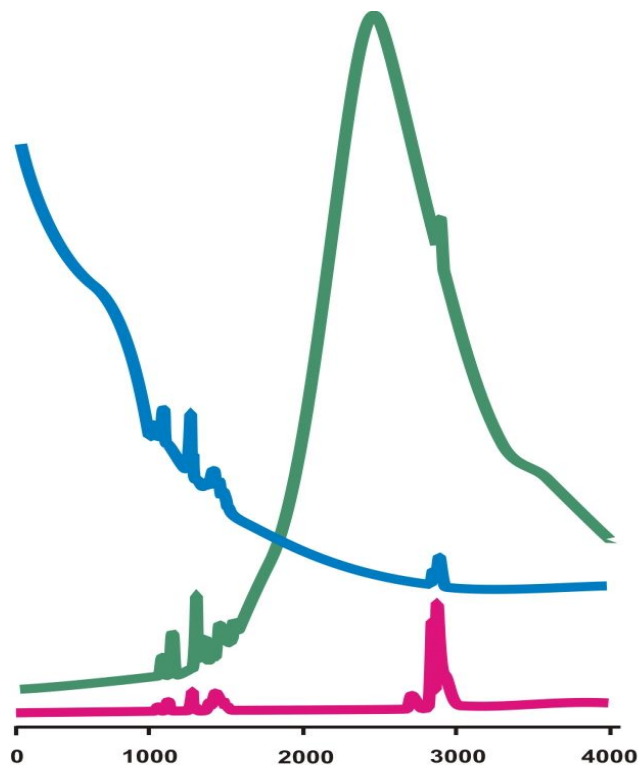
Диаграмма Яблонского

Колебательная спектроскопия

Спектр КР/фотолюминесценции.



Условные спектры КР/фотолюминесценции окрашенного полимера, сильно флуоресцирующего в видимой и ближней ИК области при облучении светом в УФ и видимом диапазонах.



Колебательная спектроскопия

КР-спектроскопия. Техника эксперимента.

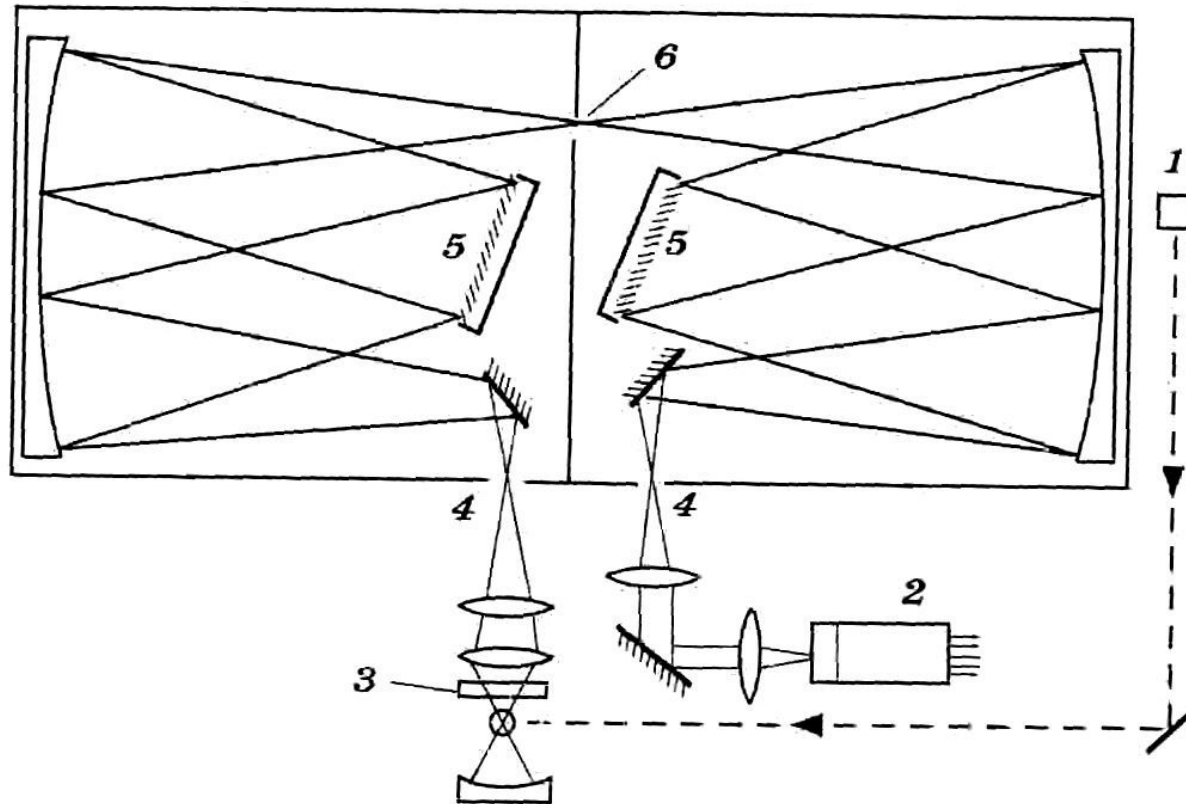


Схема дифракционного спектрометра КР с двойным монохроматором: 1 — лазер; 2 — фотоумножитель; 3 — анализатор; 4 — щель; 5 — дифракционные решетки; 6 — средняя щель.

Колебательная спектроскопия

КР-спектроскопия. Техника эксперимента.

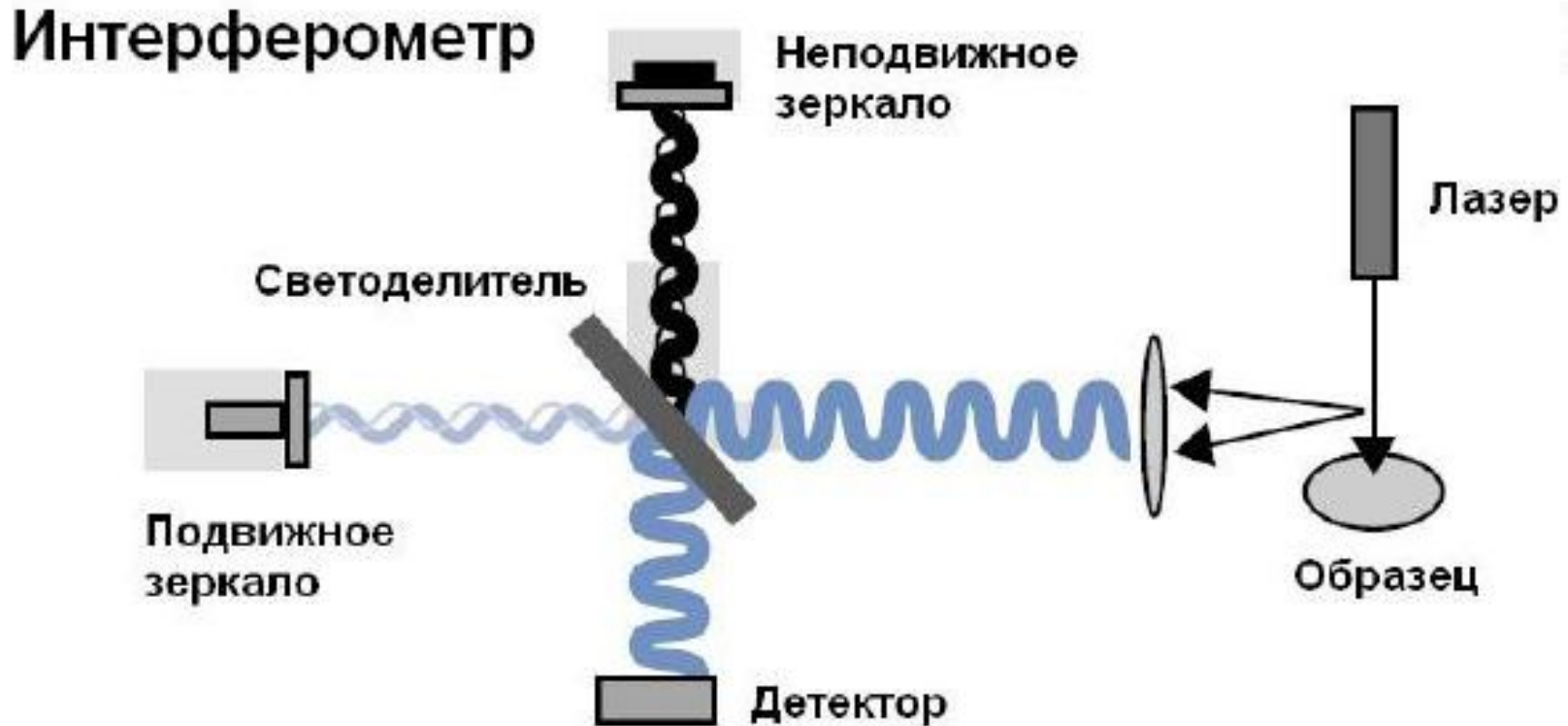


Схема Фурье-Раман спектрометра.

Колебательная спектроскопия

КР-спектроскопия. Варианты реализации. $\vec{P} = \alpha \vec{E} + \frac{1}{2} \beta \vec{E}^2 + \frac{1}{6} \gamma \vec{E}^3 + \dots$

Название	Условия	Описание
Гипер – КР (β)	$\Delta\nu=2(\nu_0 \pm \nu_i)$	Видны: ν_i , запр. и в КР, и в ИК спектрах; все ИК –колебания.
Когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) (γ)	облучение двумя лазерами с ν_1 и ν_2 , если $\nu_1 - \nu_2 = \nu_i$, на частоте $2(\nu_1 - \nu_2)$ возникает лазероподобное излучение	Этот метод может быть использован для анализа веществ при высокой температуре.
вынужденное КР	Под действием мощных лазеров	Интенсивность отдельных линий резко возрастает и делается сравнимой с интенсивностью возбуждающего света.
спектр кругового дихроизма КР	разность спектров, полученных при возбуждении КР излучением, поляризованным по кругу вправо и влево	Обнаружение резкого усиления (до 10^6 раз) интенсивности КР молекул на поверхности некоторых металлов (Ag, Au, Cu), так называемое гигантское КР, позволяет исследовать процессы адсорбции и гетерогенного катализа.

Колебательная спектроскопия

КР-спектроскопия. Особенности метода.

Может использоваться для исследования твердых, жидких и газообразных образцов

Не требуется пробоподготовка

Не разрушающий метод анализа

Не требует вакуумирования

Быстрый метод, спектр регистрируется достаточно быстро

Можно работать с водными растворами (в отличие от ИК-спектроскопии)

Можно работать в стеклянной посуде

Можно использовать волоконную оптику для удаленной регистрации спектра

Можно изучать объекты от 1 мкм и менее (микроскопия)

недостатки

Не может работать с металлами и сплавами

Трудности при работе с малыми концентрациями

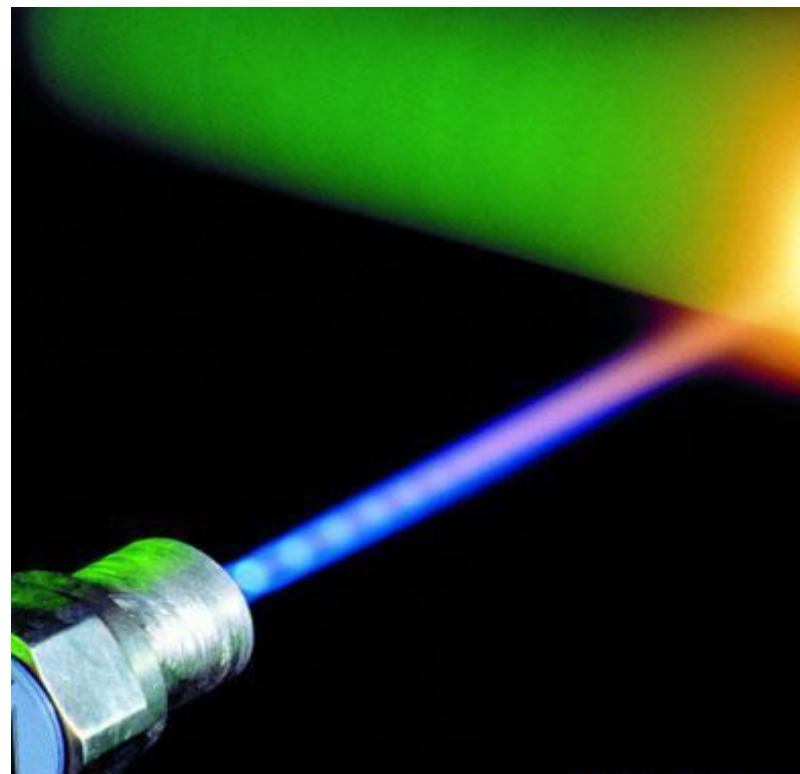
Влияние флуоресценции

Лазеры. Применение лазеров в медицине

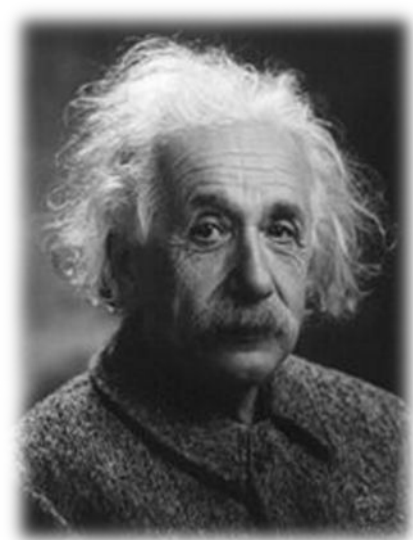


Что такое лазер?

ЛАЗЕР (оптический квантовый генератор) –устройство, преобразующее энергию накачки (световую, электрическую, тепловую, химическую и др.) в энергию когерентного, монохроматического, поляризованного и узконаправленного потока излучения. Слово «лазер» – аббревиатура слов английской фразы «Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation» – усиление света вынужденным излучением.



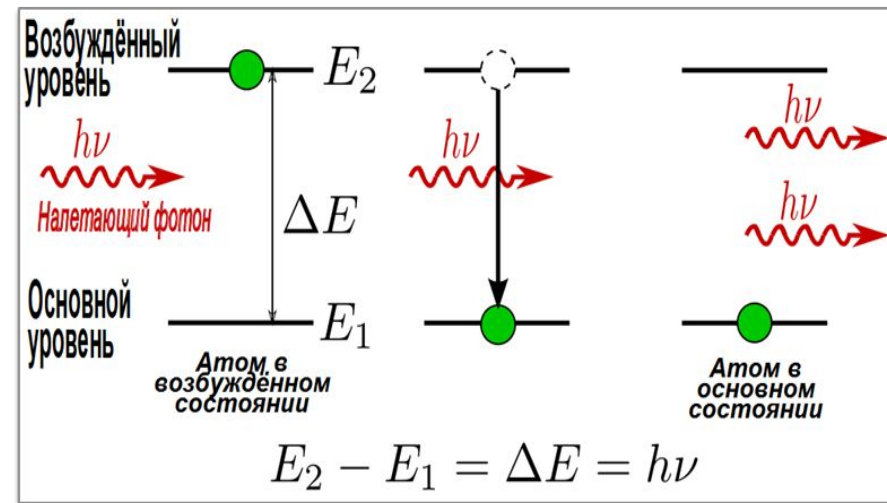
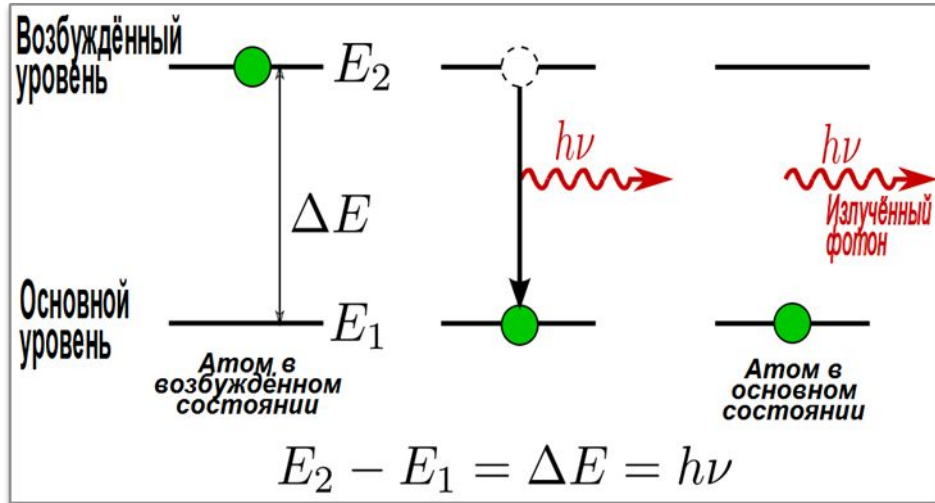
Спонтанное и вынужденное излучение



1917 г. А. Эйнштейн:
Механизмы испускания света веществом

Спонтанное (некогерентное)

Вынужденное (когерентное)



Лазеры



А.М.
Прохоров

В 1954 г. Впервые создали генераторы электромагнитного излучения, использующие механизм вынужденного перехода.



Н.Г. Басов



Ч. Таунс



В 1960 г. создал лазер в оптическом диапазоне работающий на рубине.

Т. Мейман

Принцип действия лазера

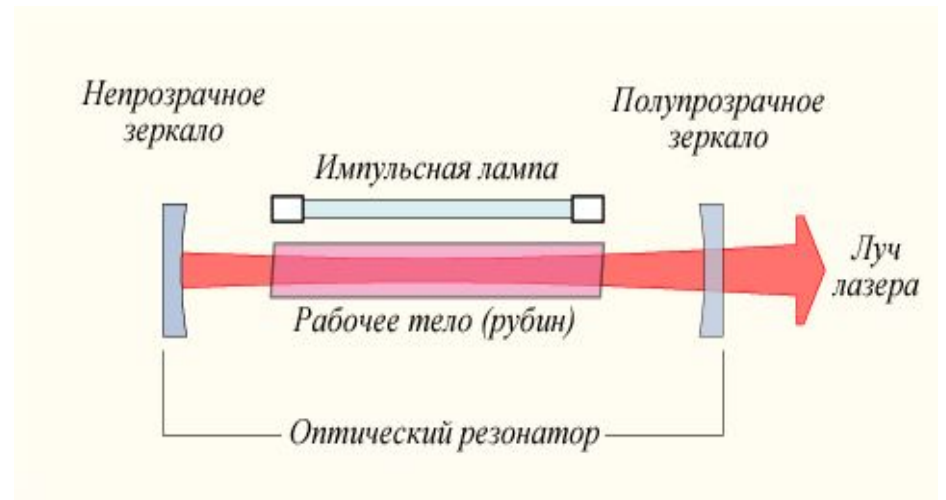
- 1) Понятие вынужденного (индуцированного) излучения.
- 2) Понятие инверсии населенностей.
- 3) Понятие положительной обратной связи.



Устройство лазера

Все лазеры состоят из 3 элементов:

- 1) Активная (рабочая) среда.
- 2) Механизм накачки (источник энергии).
- 3) Система зеркал (оптический резонатор).



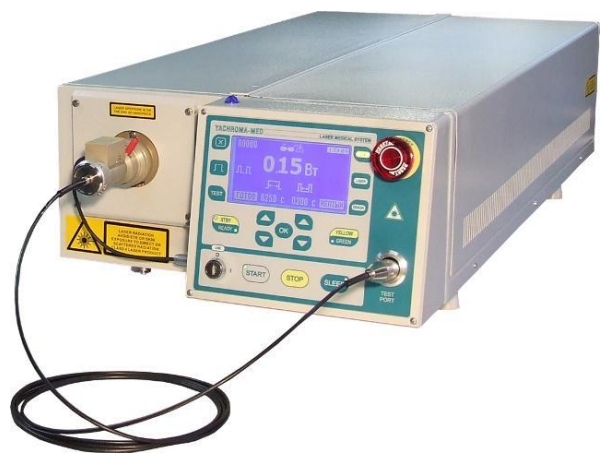
Изучение механизмов воздействия лазерного излучения различных длин волн и уровней энергии на биологические ткани позволяет создавать лазерные медицинские многофункциональные приборы, диапазон применения которых в клинической практике стал очень широким. Развитие лазерной медицины идет по трем основным ветвям: лазерная хирургия, лазерная терапия, лазерная косметология .

- Хирургические лазерные системы обеспечивают: эффективную контактную и бесконтактную вапоризацию и деструкцию биоткани; сухое операционное поле; минимальное повреждение окружающих тканей; эффективный гемо- и аэростаз; купирование лимфатических протоков; высокую стерильность и абластичность; совместимость с эндоскопическими и лапароскопическими инструментами. Это дает возможность эффективно использовать хирургические лазеры для выполнения самых разнообразных оперативных вмешательств в урологии, гинекологии, оториноларингологии, ортопедии, нейрохирургии

- Особое место среди нелекарственных методов лечения занимает лазерная терапия, или лазеротерапия. В основе биостимулирующего воздействия лазерной терапии на организм человека — влияние направленного светового потока (лазера) на живую ткань. Поглощая свет, ферменты активизируют в организме важнейшие биохимические процессы, и клетки обновляются, восстанавливают свою жизнедеятельность, включаются механизмы саморегуляции, естественные силы организма мобилизуются. Под воздействием лазерной терапии расширяются капилляры, улучшается микроциркуляция крови, питание тканей, а все это вместе приводит к тому, что ускоряются процессы заживления в пораженных местах.

лазерная терапия
благоприятно влияет на
иммунитет, уменьшает
вязкость крови, усиливает
лимфоотток, снижает
холестерин, обезболивает,
обладает антимикробным,
антивирусным и
противоаллергическим
эффектом.

Применение лазера в медицине



**Понятие о фотобиологических
процессах. Избирательность
действия света, спектры действия
фотобиологических процессов.
Медицинские эффекты видимого и
ультрафиолетового излучения.**

Фотобиологические процессы

Фотосинтез - синтез органических молекул за счет энергии солнечного света;

Фототаксис - движение организмов, например бактерий, к свету или от света;

Фототропизм - поворот листьев или стеблей растений к свету или от света;

Зрение - превращение световой энергии в энергию нервного импульса в сетчатке глаза или в аналогичных фоторецепторах;

Действие интенсивного видимого света (лазеротерапия)

Действие ультрафиолетовых лучей

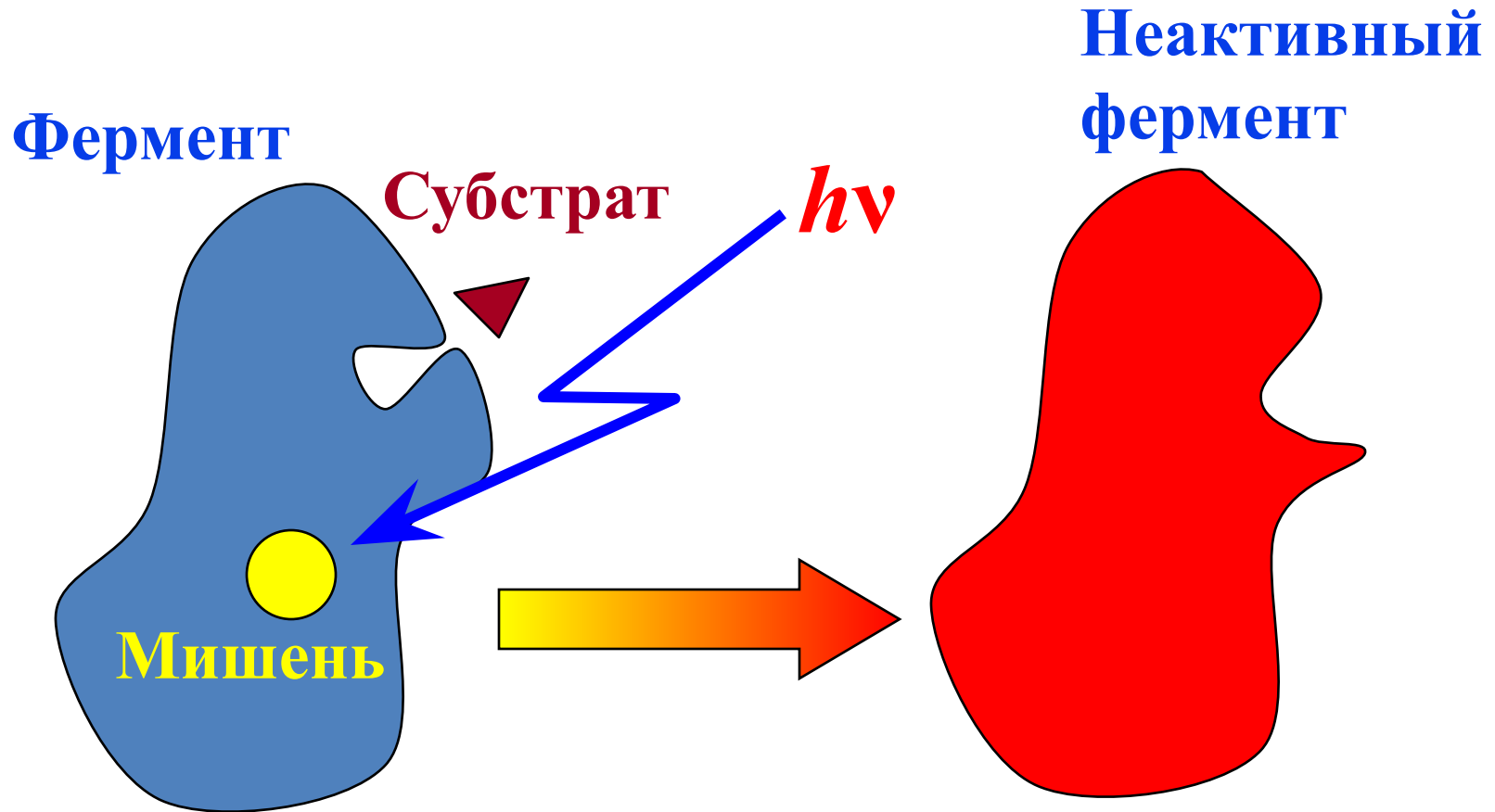
- Бактерицидное или бактериостатическое действие на микроорганизмы
 - Мутагенное действие
 - Канцерогенное действие
 - Образование витамина D из провитаминов
 - Эритемное действие на кожу
 - Образование загара
 - Терапевтические эффекты

Основные стадии фотобиологического

процесса

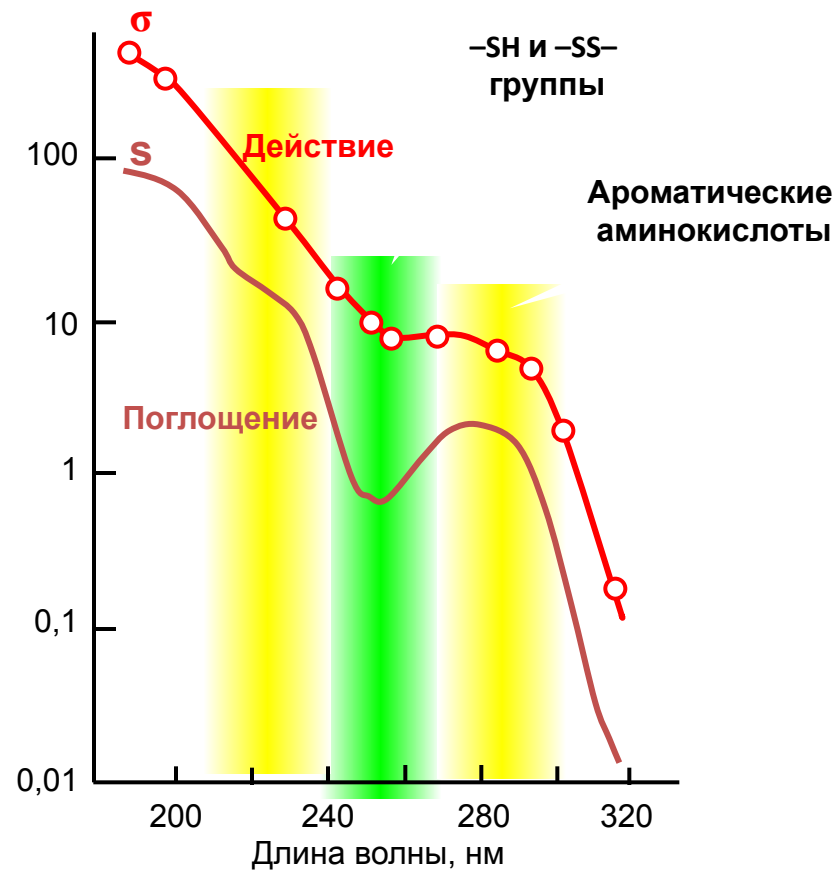
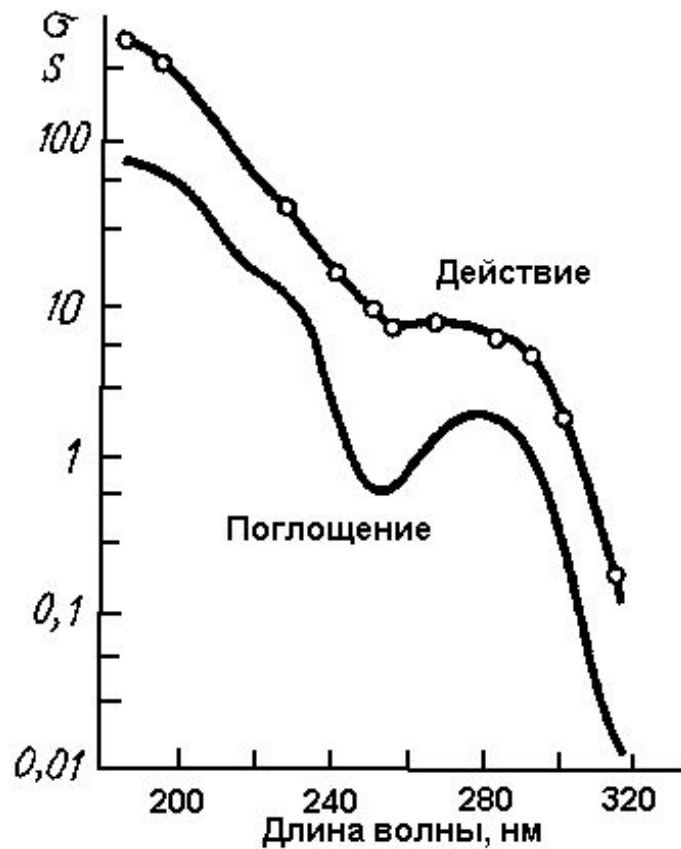
- 1) Поглощение кванта света.
- 2) Внутримолекулярные процессы размена энергией (фотофизические процессы).
- 3) Межмолекулярные процессы переноса энергии возбужденного состояния (миграция энергии).
- 4) Первичный фотохимический акт.
- 5) Темновые реакции, заканчивающиеся образованием стабильных продуктов.
- 6) Биохимические реакции с участием фотопродуктов.
- 7) Физиологический ответ на действие света.

Мишени для фотонов



Как узнать, что такое мишень?

Спектры поглощения и спектры действия инактивации трипсина под действием УФ-облучения



Инактивации трипсина под действием УФ-облучения

Инфракрасное излучение

- Инфракрасное излучение — электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между красным концом видимого света (с длиной волны [1] $\lambda = 0,74$ мкм) и микроволновым излучением ($\lambda \sim 1—2$ мм).
- Инфракрасное излучение было открыто в 1800 г. английским учёным У. Гершелем.
- Сейчас весь диапазон инфракрасного излучения делят на три составляющих:
- коротковолновая область: $\lambda = 0,74—2,5$ мкм;
- средневолновая область: $\lambda = 2,5—50$ мкм;
- длинноволновая область: $\lambda = 50—2000$ мкм;

Опасность здоровью

- Сильное инфракрасное излучение в местах высокого нагрева может вызывать опасность для глаз. Наиболее опасно, когда излучение не сопровождается видимым светом. В таких местах необходимо надевать специальные защитные очки для глаз.

Ультрафиолетовое излучение

- Ультрафиолетовое излучение (ультрафиолет, УФ, UV) — электромагнитное излучение, занимающее диапазон между фиолетовым концом видимого излучения и рентгеновским излучением (380 — 10 нм, $7,9 \times 10^{14}$ — 3×10^{16} Гц). Диапазон условно делят на ближний (380—200 нм) и дальний, или вакуумный (200—10 нм) ультрафиолет, последний так назван, поскольку интенсивно поглощается атмосферой и исследуется только вакуумными приборами.

Виды ультрафиолетового излучения

Наименование	Аббревиатура	Длина волны в нанометрах	Количество энергии на фотон
Ближний	NUV	400 нм — 300 нм	3.10 — 4.13 эВ
Средний	MUV	300 нм — 200 нм	4.13 — 6.20 эВ
Дальний	FUV	200 нм — 122 нм	6.20 — 10.2 эВ
Экстремальный	EUV, XUV	121 нм — 10 нм	10.2 — 124 эВ
Вакуумный	VUV	200 нм — 10 нм	6.20 — 124 эВ
Ультрафиолет А	UVA	400 нм — 315 нм	3.10 — 3.94 эВ
Ультрафиолет В	UVB	315 нм — 280 нм	3.94 — 4.43 эВ
Ультрафиолет С	UVC	280 нм — 100 нм	4.43 — 12.4 эВ

Воздействие на здоровье человека

- Биологические эффекты ультрафиолетового излучения в трёх спектральных участках существенно различны, поэтому биологи иногда выделяют, как наиболее важные в их работе, следующие диапазоны:
- Ближний ультрафиолет, УФ-А лучи (UVA, 315—400 нм)
- УФ-В лучи (UVB, 280—315 нм)
- Дальний ультрафиолет, УФ-С лучи (UVC, 100—280 нм)

Положительные эффекты

Излучение в УФ области спектра повышает тонус **центральной нервной системы**, симпатико-адреналиновой системы, активирует защитные механизмы, повышает уровень неспецифического иммунитета, а также увеличивает секрецию ряда гормонов, **улучшается обмен веществ и состав крови**, **активизируется деятельность желез внутренней секреции.**

-УФИ способствует выздоровлению при: рахите, псориазе, экземе, желтухе, бронхите.

Особенно значительна роль УФ излучения в образовании в организме витамина Д, укрепляющего костно-мышечную систему и обладающего антирахитным действием.

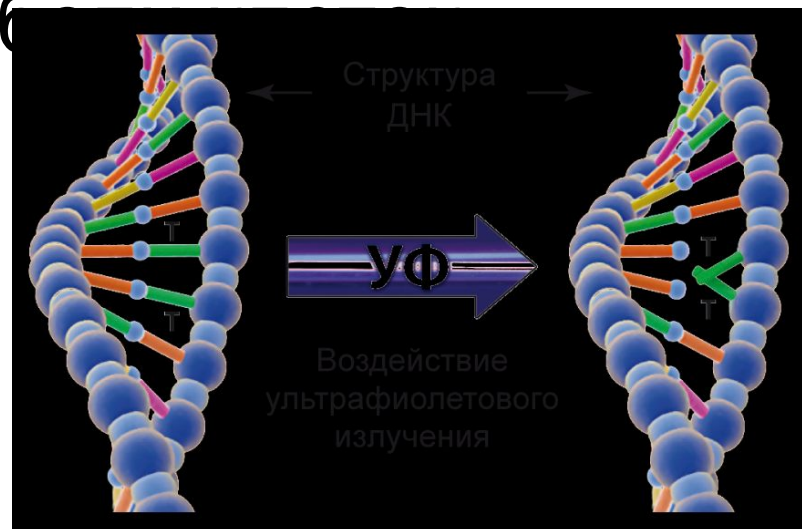
Положительное влияние ультрафиолетовых лучей

Следует отметить, что длительная недостаточность УФИ может иметь неблагоприятные последствия для человеческого организма, называемые «световым голоданием». Наиболее частым проявлением этого заболевания является нарушение минерального обмена веществ, снижение иммунитета, быстрая утомляемость и т. п.

-Наиболее короткие UV-C ультрафиолетовые лучи оказывают бактерицидное действие

Отрицательное влияние ультрафиолетовых лучей на организм человека

- Отрицательное влияние ультрафиолетового излучения обусловлено химическими изменениями поглощающих его молекул живых клеток, главным образом молекул нуклеиновых кислот и белков, и выражается в нарушениях деления, возникновении мутаций и гибели



- При определённых дозировках искусственный загар позволяет улучшить состояние и внешний вид кожи человека, способствует образованию витамина D. В настоящее время популярны солярии.

Негативное действие ультрафиолета

- Быстрая утомляемость, головные боли, сонливость, ухудшение памяти, раздражительность, сердцебиение, понижение аппетита
- Может вызвать гиперкальциемию, гемолиз, задержку роста и понижение сопротивляемости инфекциям.
- Ожоги и дерматиты
- Острый ретинит

Действие на кожу

- Действие ультрафиолетового облучения на кожу, превышающее естественную защитную способность кожи (загар) приводит к ожогам.
- Длительное действие ультрафиолета способствует развитию меланомы, различных видов рака кожи, ускоряет старение и появление морщин.
- При контролируемом воздействии на кожу ультрафиолетовых лучей, одним из основных положительных факторов считается образование на коже витамина D, при условии, что на ней сохраняется естественная жировая пленка.

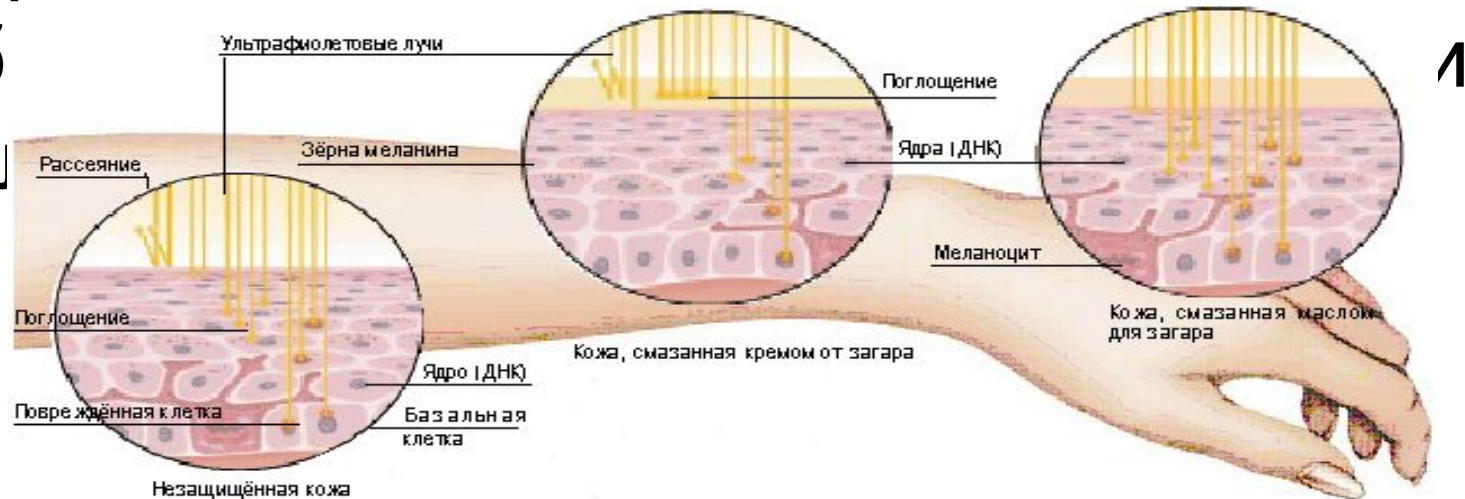
Негативное влияние УФ

На кожу

- Поглощение УФ-В излучения клетками кожи может привести к разрушению химических связей в ДНК. Поврежденная ДНК может стать "спусковым механизмом" развития рака. УФ излучение ослабляет иммунитет организма, и кожа не в состоянии

б

К



Влияние ультрафиолетовых лучей на глаза человека

Глаза страдают от сильного солнца:

- **фотокератит** (воспаление роговицы)
- **фотоконъюнктивит** (воспалению соединительной оболочке глаза)
- **ретинит**

По оценкам Всемирной организации здравоохранения **причиной катаракты в 20% случаев является чрезмерное облучение глаз ультрафиолетовыми лучами.**



Действие на сетчатку глаза

- Ультрафиолетовое излучение неощутимо для глаз человека, но при интенсивном облучении вызывает типично радиационное поражение (ожог сетчатки). Тем не менее, ультрафиолет чрезвычайно нужен для глаз человека, о чем свидетельствуют большинство офтальмологов. Солнечный свет оказывает расслабляющее воздействие на окологлазные мышцы, стимулирует радужную оболочку и нервы глаз, увеличивает циркуляцию крови.
- Защита глаз: Для защиты глаз от вредного воздействия ультрафиолетового излучения используются специальные защитные очки, задерживающие до 100% ультрафиолетового излучения и прозрачные в видимом спектре.

