

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 волны	$h\nu$, эВ	ν , Гц	Волновое число, см^{-1}
γ -излучение	$<0.01 \text{ \AA}$	$>10^6$	$>10^{20}$	
Рентгеновское	100 \AA	$123.9 \cdot 10^6$	10^{16}	
УФ	400 нм	$3,09$	$7,5 \cdot 10^{14}$	
Видимый свет	750 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 см		10^8	$0,01$
Радио-излучение	1000 м		10^5	

Классификация методов по принципу регистрации

Спектральные

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

спектроскопия

фотометрия

спектрофотометрия

Дифракция

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

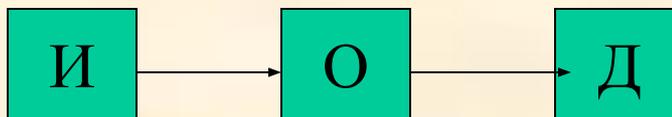
Микроскопия

Методика исследования

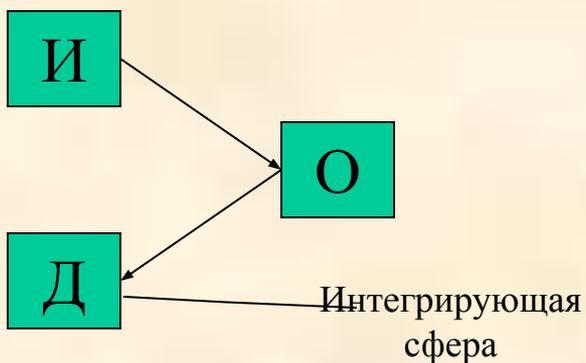
1. Геометрия исследования
2. Условия исследования (среда, давление/вакуум, температура, и т.д.)
3. Мощность источника возбуждения и чувствительность детектора
4. Степень разрушения и/или изменения свойств материала в процессе исследования
5. *Подготовка образца-пробы (пробоподготовка)*
6. *Надежность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

Геометрия исследования

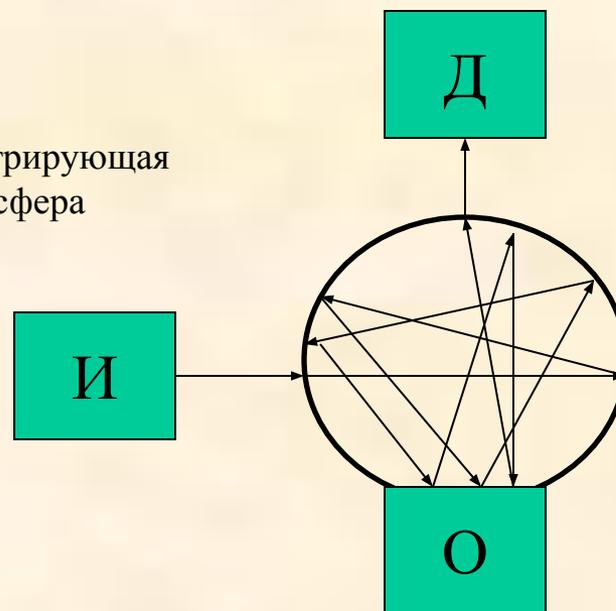
Пропускание



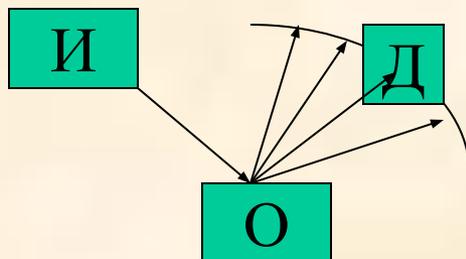
Зеркальное отражение



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	регистр.	метод	возб.	метод	
Гамма (γ) излучение	-	$h\nu$	радиационный анализ			
	$h\nu_1, n$	$h\nu_2$	активационный анализ			
	$h\nu_1$	$h\nu_2$	γ -резонанс (Мессбауэровская спектроскопия)			
Рентгеновское (X) излучение e	$h\nu_1$	$h\nu_1$	Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS); ТСКРП (XANES); 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) 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

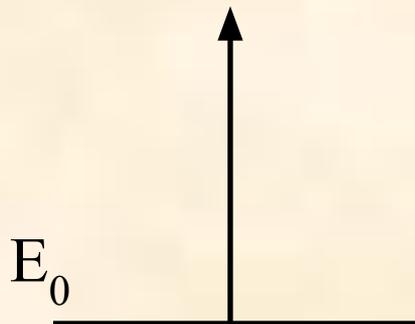
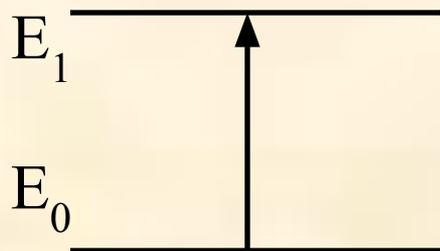
Форма спектра

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 ν 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

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

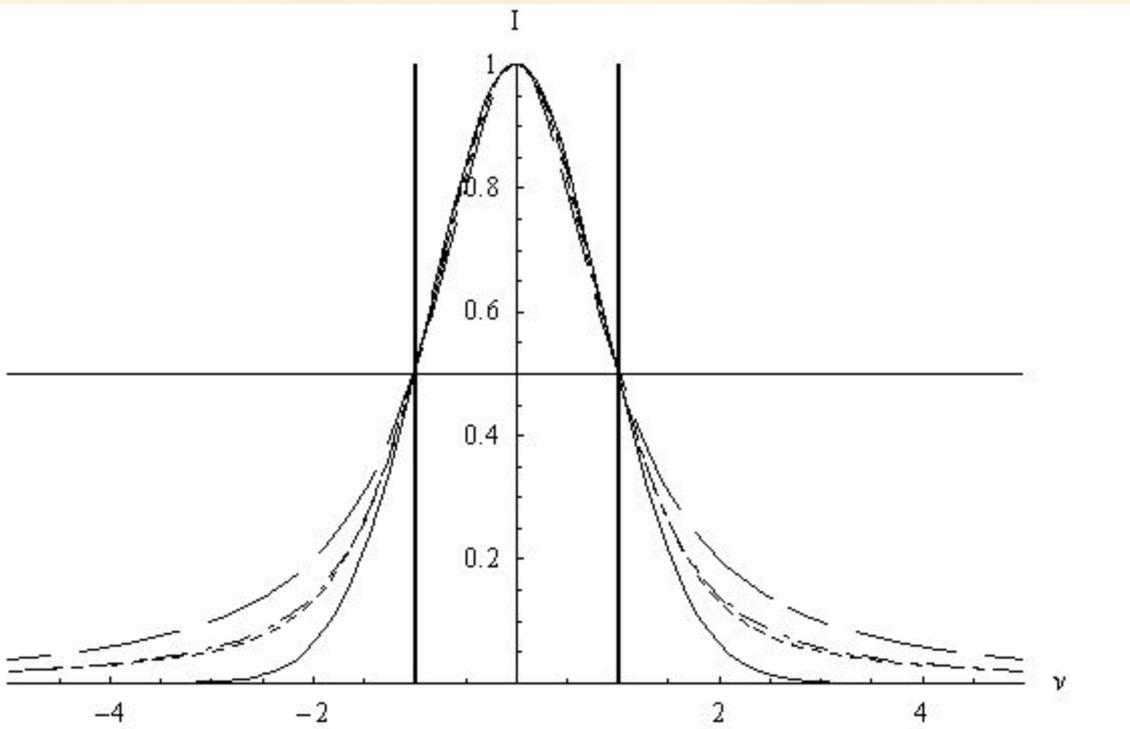
Гауссовский спектральный контур

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

A – интегральная интенсивность

Псевдофохтовский контур

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



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

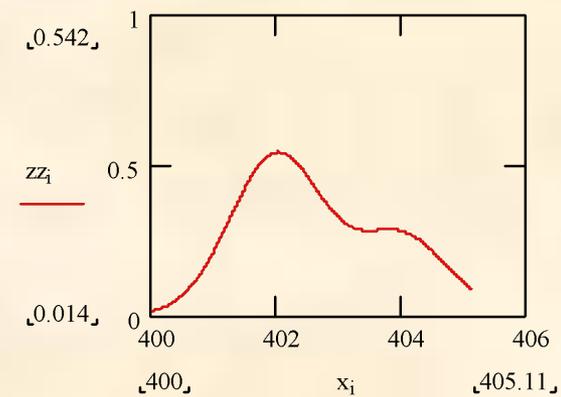
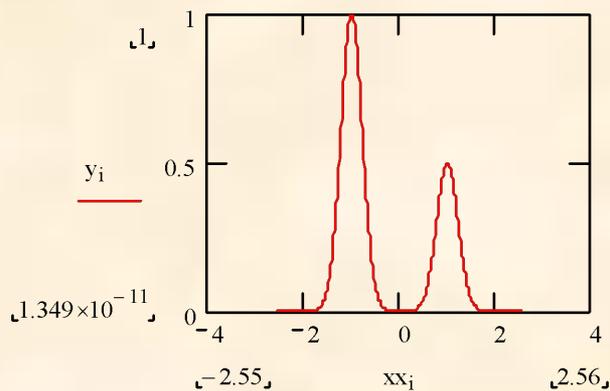
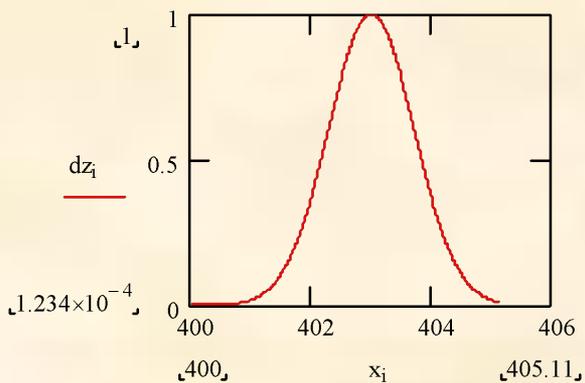
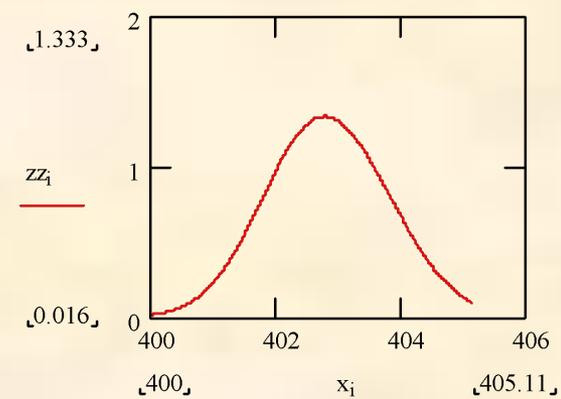
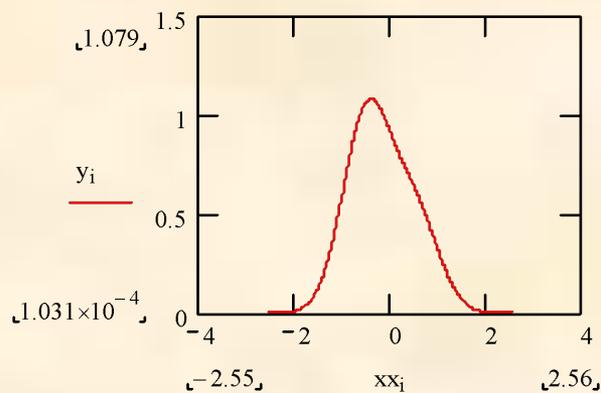
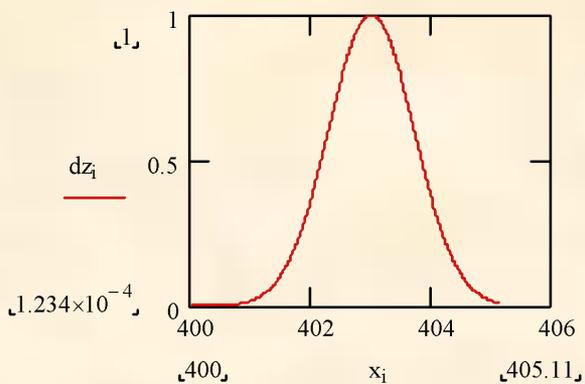
альтернативные эффекты взаимодействия возбуждающего воздействия с материалом (рассеяние, нагрев и т.п.)

Примеры действия аппаратной функции: смещение и артефакты

Физический сигнал

Апп.функция

Регистр.сигнал

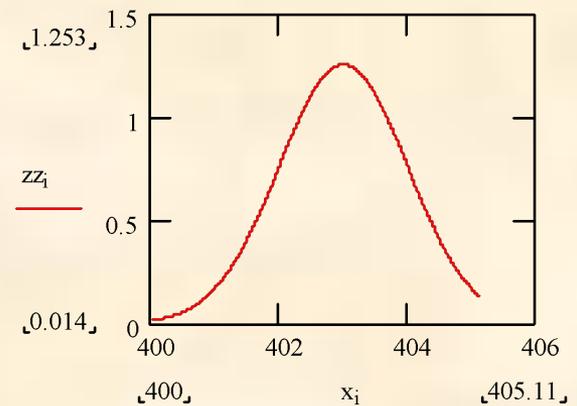
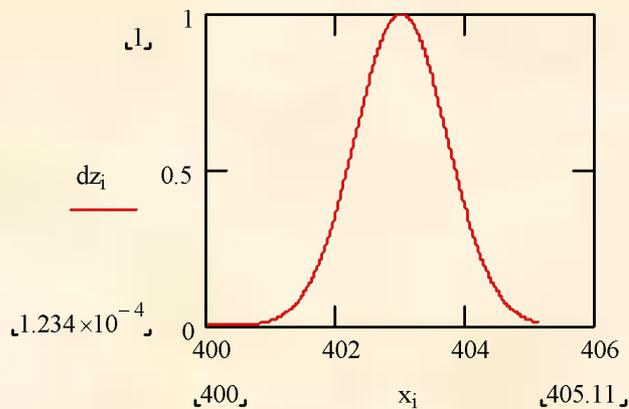
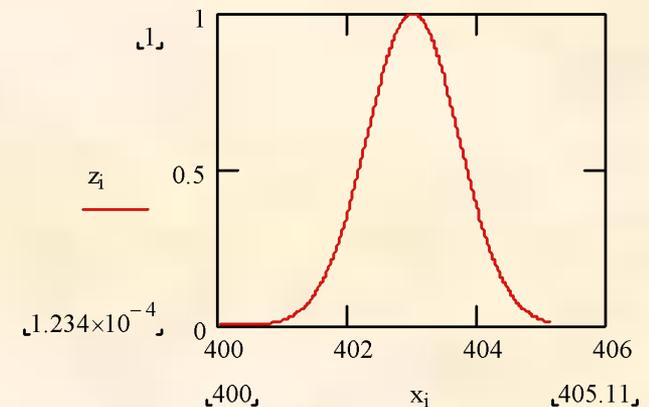
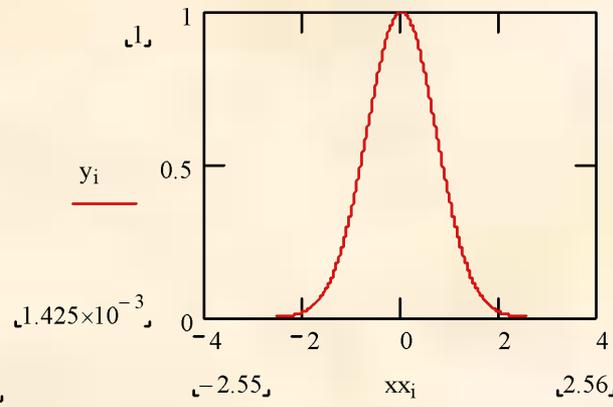
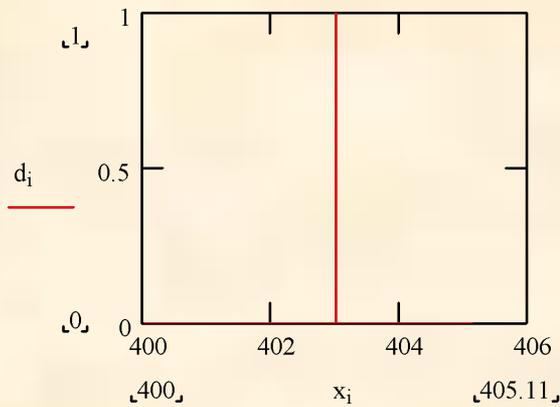


Примеры действия аппаратной функции: уширение

Физический сигнал

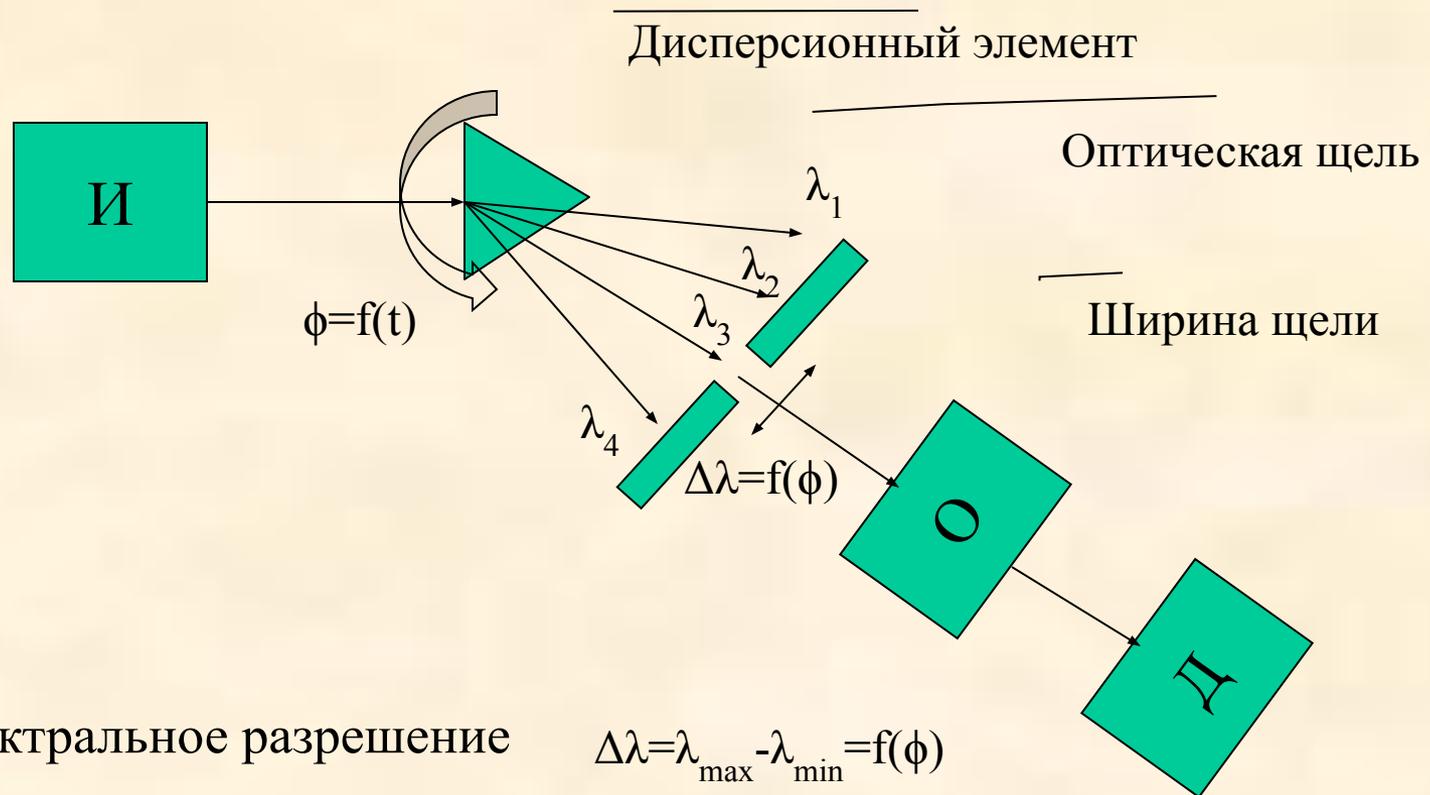
Апп. функция

Регистр. сигнал



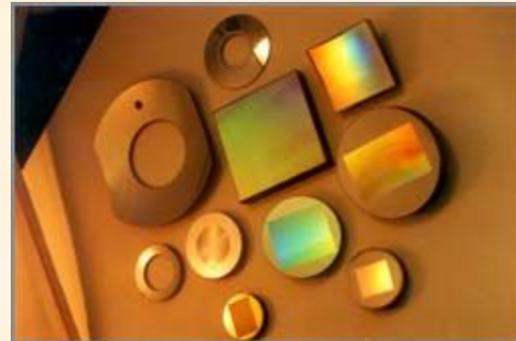
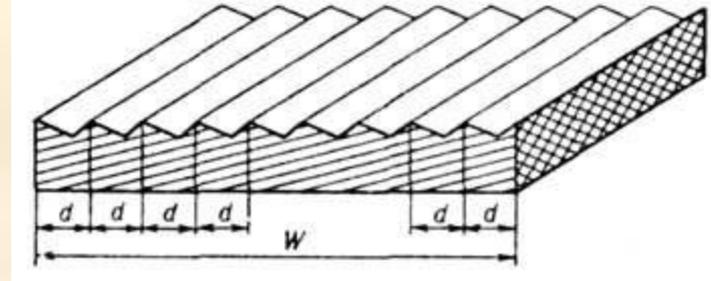
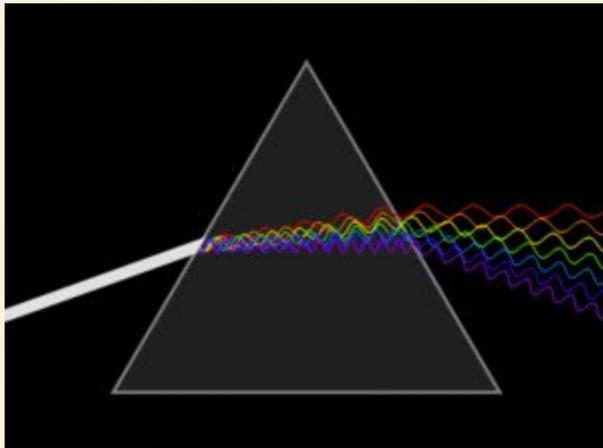
Спектральная развертка

Принципиальная схема дисперсионного монохроматора



Диспергирующие элементы: призмы, дифракционные решетки

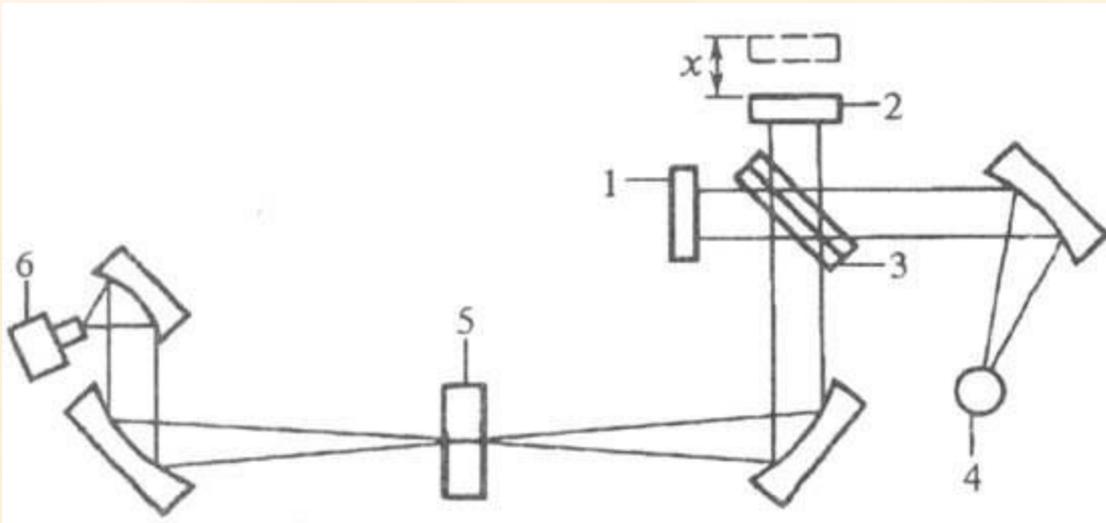
Дисперсионные элементы



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

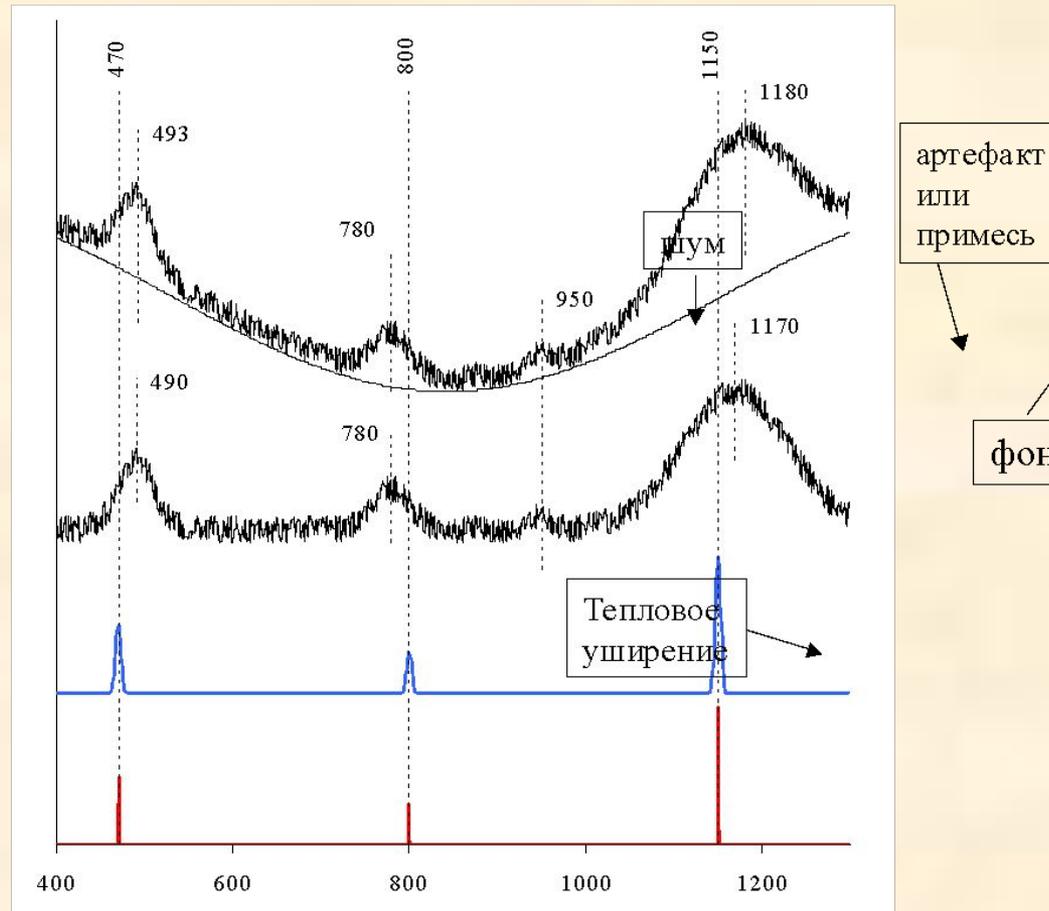
Различные искажения идеального линейчатого спектра

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

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

ν - частота, длина волны или волновое число излучения

C – мольная концентрация, моль/м³

l – оптическая длина, м

$\varepsilon(\nu)$ – коэффициент экстинкции, м²/моль

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

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

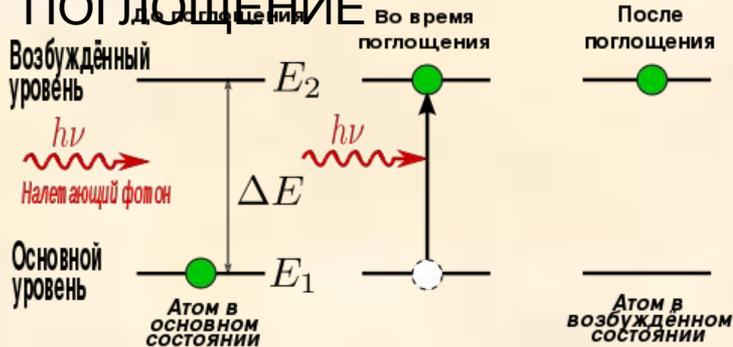
$$\varepsilon(\nu) = D(\nu)/C l$$

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



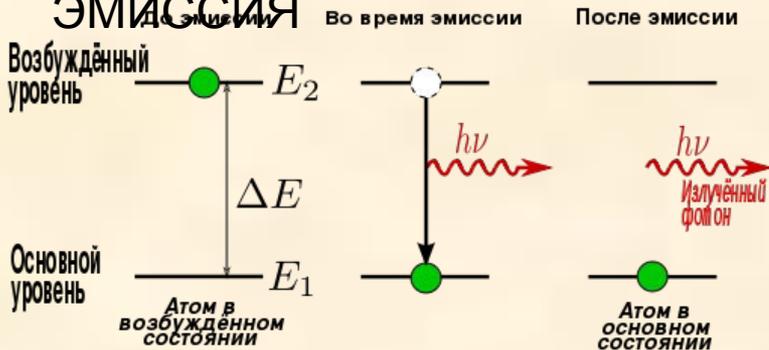
$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu$$

Скорость

$$\frac{dn_1}{dt} = g_1 B_{12} n_1 u$$

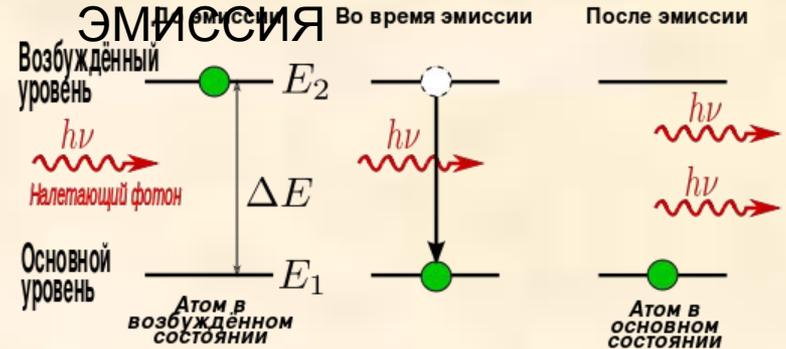
$$[B_{12}] \text{ м}^3/(\text{Дж с})$$

СПОНТАННАЯ ЭМИССИЯ



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

ВЫНУЖДЕННАЯ ЭМИССИЯ



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

Скорость эмиссии

$$\frac{dn_2}{dt} = g_2 A_{21} n_2$$

[A] 1/c

Скорость эмиссии

$$\frac{dn_2}{dt} = g_2 B_{21} n_2 u$$

$[B_{21}] \text{ м}^3/(\text{Дж с})$

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

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

μ - 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

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

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

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

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

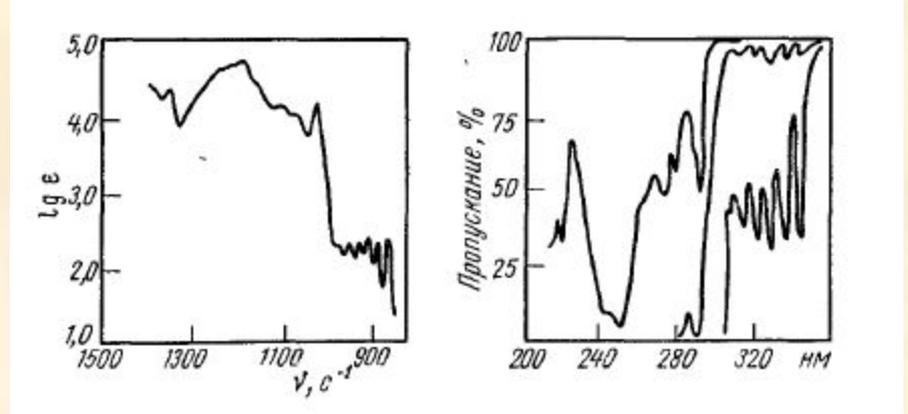
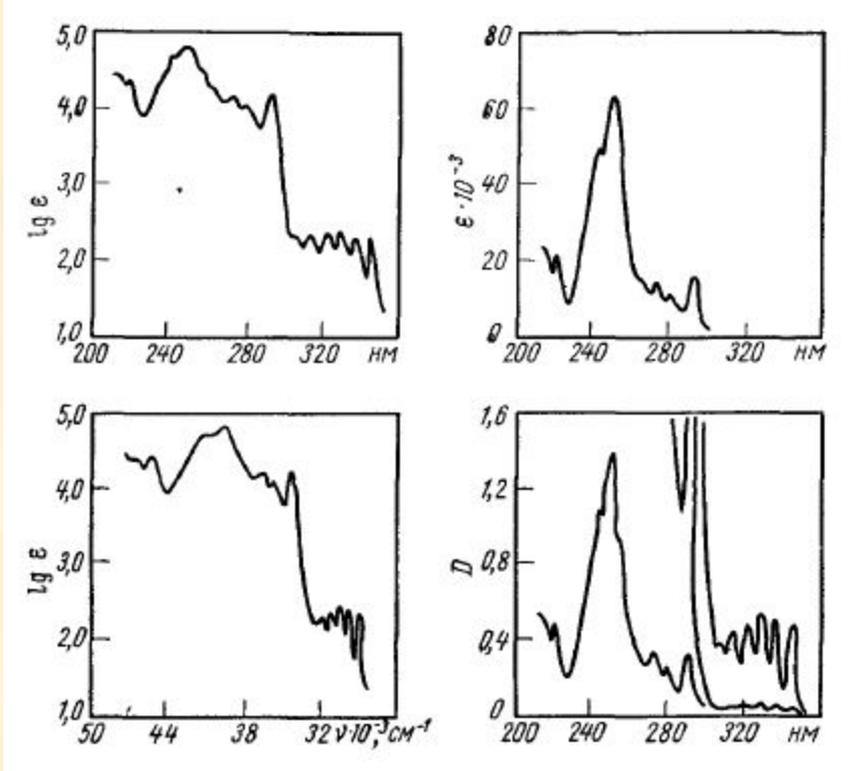
Отсюда

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

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

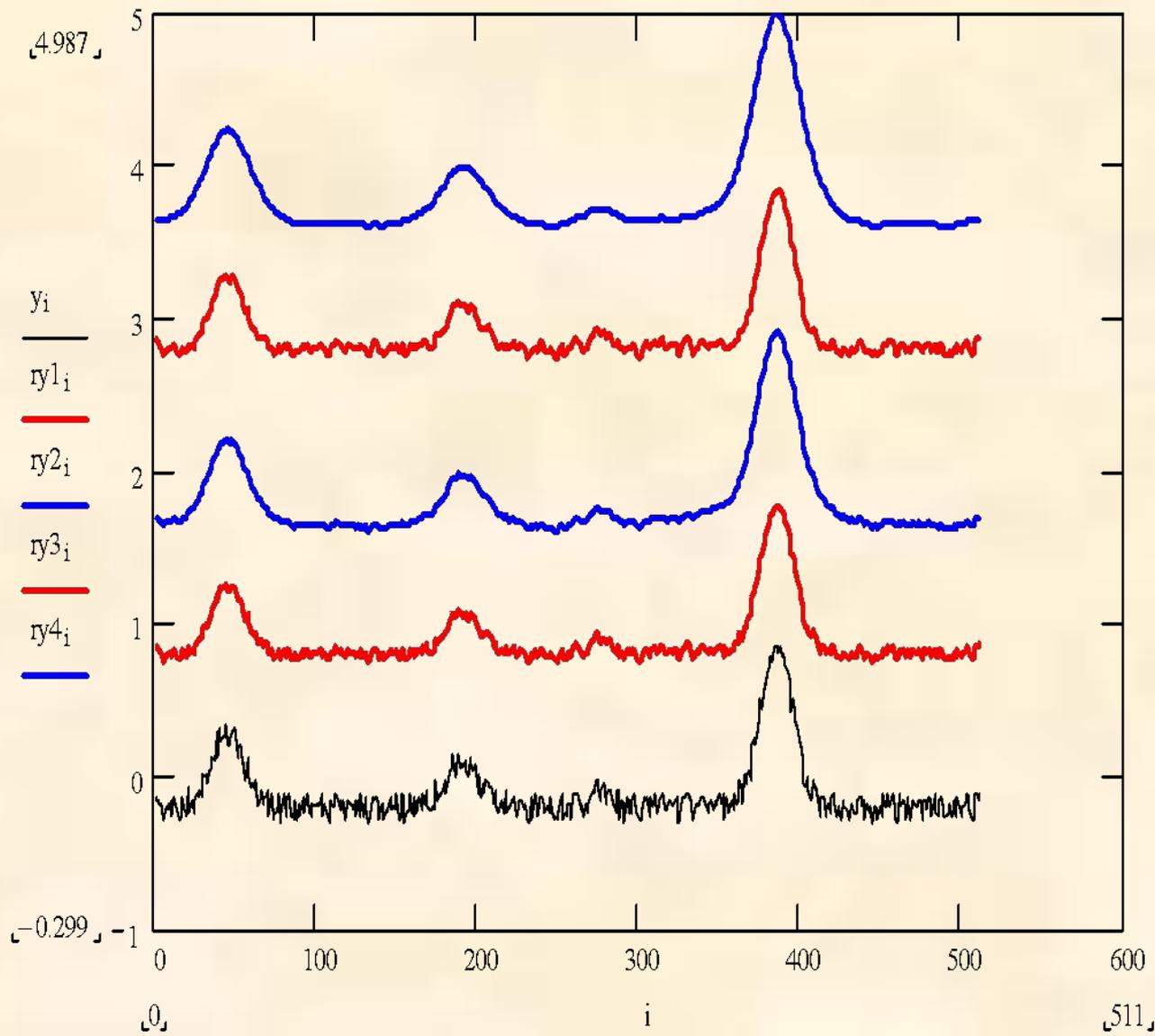
Регуляризация,
 $a=0.01, n=2$

Регуляризация,
 $a=0.0001, n=2$

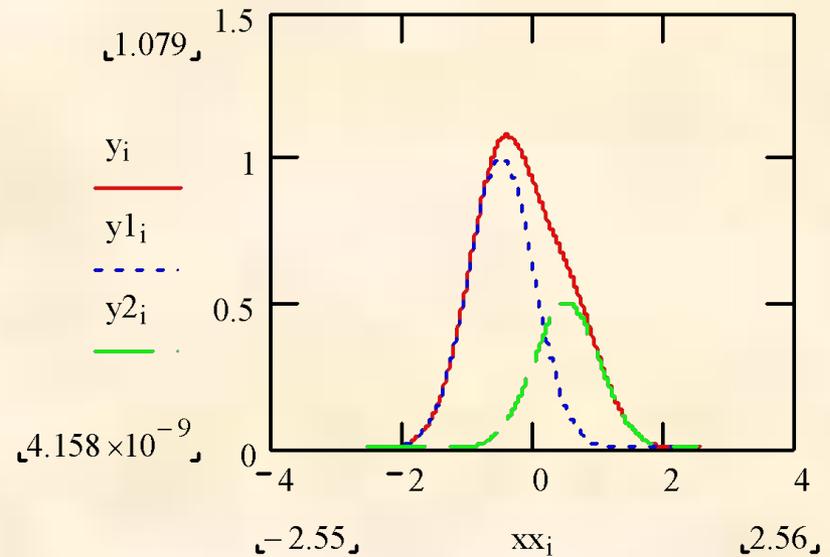
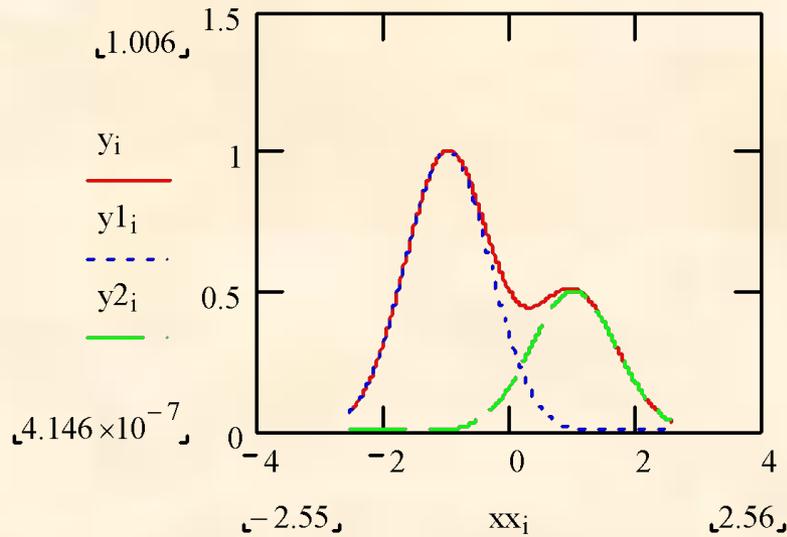
Регуляризация,
 $a=0.01, n=1$

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: $x0_i, \sigma_i, A_i$