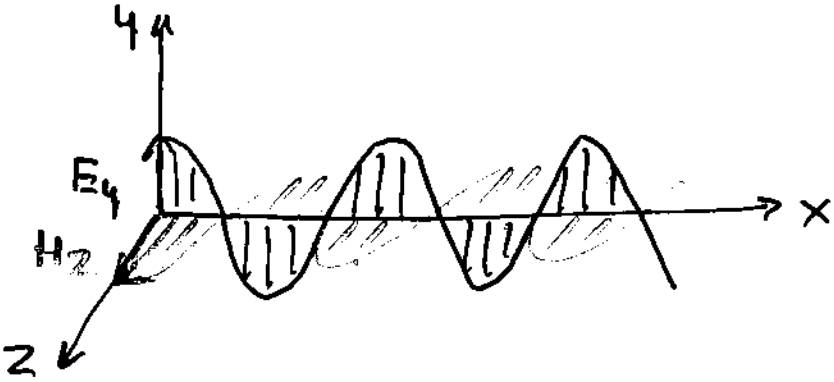
1. Podstawy spektroskopii

1.1. Promieniowanie e-m

$$E_y = E_0 \sin(\omega t - kx)$$
$$H_z = H_0 \sin(\omega t - kx)$$



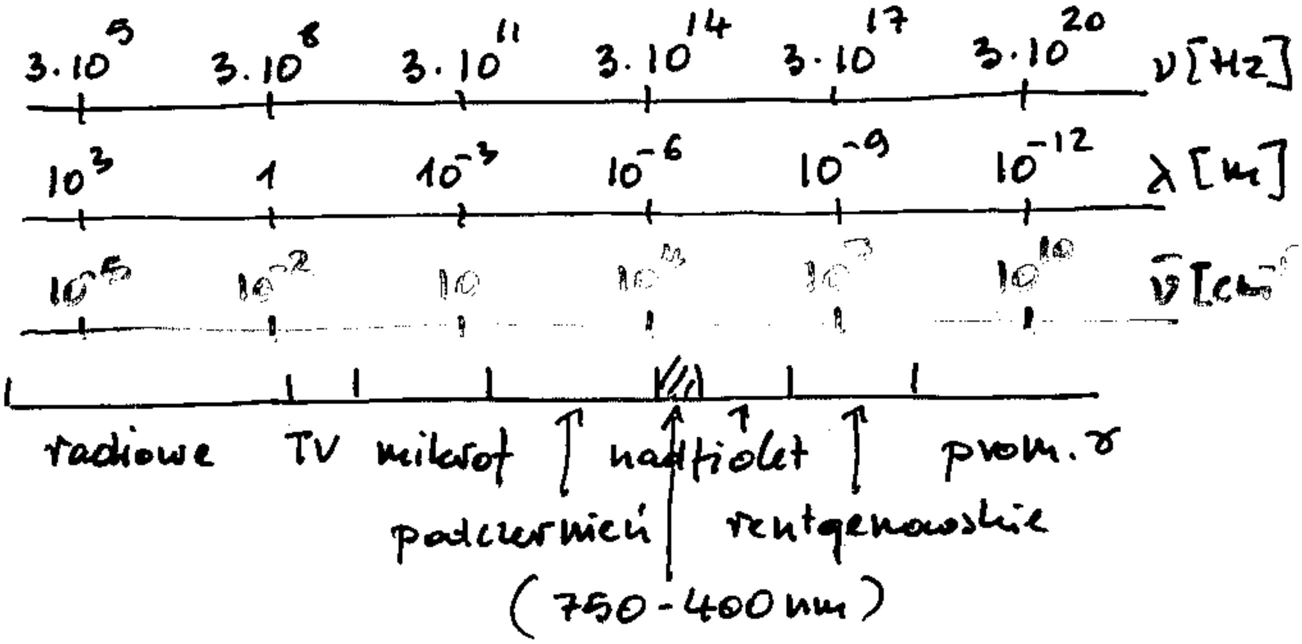
– liczba falowa

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad [cm^{-1}]$$

– gestość promieniowania

$$J = \rho \cdot c$$

– zakresy promieniowania e-m



1.2. Kwantowanie energii

– energia rotacyjna

10^{-2} m – 100 μm

– energia oscylacyjna

– liczba stopni swobody

$3n - 6$

$3n - 5$

100 μm – 1 μm

– energia elektronowa

1 μm – 10 nm

– jednostki energii

$1\,\mathrm{cm}^{-1} \rightarrow 1.24 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{eV}$

$1\,\mathrm{Hz} \rightarrow 4.13 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{eV}$

$1\,\mathrm{eV} = 1.60 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J}$

$1\,\mathrm{eV} \rightarrow 8065\,\mathrm{cm}^{-1}$

1.3. Kształt linii widmowej

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau}$$

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi \tau} = \frac{\gamma}{2\pi}$$

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi}(\gamma_1 + \gamma_2) = \frac{1}{2\pi}\gamma$$

$$J(\omega) = J_0 \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{(\omega-\omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \qquad \omega = 2\pi\nu$$

wzór Lorentza

<u>Np.</u>

Na 3^2P $\quad \tau = 16\,\mathrm{ns}$ $\quad \lambda = 589\,\mathrm{nm}$

3^2S

$$\Delta \nu = 10\,\mathrm{MHz}$$

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{c}\Delta \nu$$

$$\Delta \lambda = 10^{-5}\,\mathrm{nm}$$

1.4. Poszerzenie linii widmowych

- poszerzenie dopplerowskie

(niejednorodne)

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 - \frac{v}{c}} \cong \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

$$\Delta \nu_D = 2 \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}$$

$$J(\nu) = J_0 e^{-\frac{mc^2}{2kT}\left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2}$$ linia Gaussa przy ν_0

- poszerzenie ciśnieniowe

(jednorodne)

= zderzenia II rodzaju

$$A^* + B \rightarrow B^* + A + \Delta E$$

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi \overline{\Delta t}}$$

= zderzenia sprężyste

linia Lorentza

2. Oddziaływanie promieniowania z atomami i cząsteczkami

$$\nu_{ki} = \frac{E_k - E_i}{h}$$

$n_{ik} = B_{ik} N_i \varrho(\nu_{ki})$ – absorpcja

$n_{ki} = A_{ki} N_k$ – emisja spontaniczna

$n'_{ki} = B_{ki} N_k \varrho(\nu_{ki})$ – emisja wymuszona

$$N_k \left[A_{ki} + B_{ki} \varrho(\nu_{ki}) \right] = N_i B_{ik} \varrho(\nu_{ki})$$

równ. termod.

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} e^{-\frac{E_k - E_i}{kT}} = \frac{g_k}{g_i} e^{-\frac{h\nu_{ki}}{kT}}$$

r. Boltzmanna

$$\varrho(\nu_{ki}) = \frac{A_{ki}}{\frac{g_i}{g_k} B_{ik} e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} - B_{ki}}$$

$$\varrho(\nu_{ki}) = \frac{8\pi h \nu_{ki}^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} - 1}$$

r. Plancka

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki}$$

$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{8\pi h \nu_{ki}^3}{c^3} B_{ik}$$

emisja spontaniczna

$$\frac{dN_k}{dt} = -A_{ki} N_k$$

$$\frac{dN_k}{N_k} = -A_{ki}\, dt$$

$$N_k = N_{k0}\, e^{-\frac{t}{\tau_k}} \qquad \tau_k = \frac{1}{A_{ki}}$$

$$\tau_k = \frac{1}{\sum_i A_{ki}}$$ średni czas życia

– pomiar czasu [illegible]

Hg $^3P_1 \longrightarrow {}^1S_0$ 2537 Å

$\tau = 77\,ns$ $A = 1.3 \cdot 10^7\, s^{-1}$

$g_i = 1$ $g_3 = 3$ $(2J+1)$

He $2^1P \longrightarrow {}^1S$ 584 Å

$A = 18.0 \cdot 10^8\, s^{-1}$

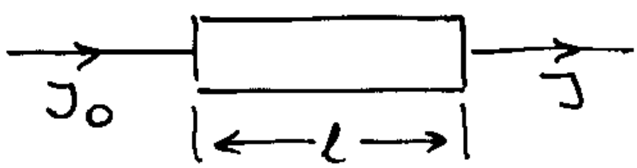
– pomiar natężenia promieniowania

$$J = A_{ki} N_k h \nu_{ki}$$

$$A_{ki} = \frac{J}{N_k h \nu_{ki}}$$

$$N_k = \frac{g_k}{g_0} N_0 e^{-\frac{E_k - E_0}{kT}}$$

– pomiar absorpcji



$$a(\nu) = \ln \frac{J_0}{J} = \varkappa(\nu) n l$$

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varkappa(\nu) d\nu = \frac{1}{c} N B_{ik} h \nu_{ki}$$

2.2. Promieniowanie dipolowe

$$\vec{P} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad \text{moment dipolowy}$$

$$J = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} |P_0|^2$$

$$\vec{P}^k = \int \Psi_k^* \hat{\vec{P}} \Psi_k \, d\tau$$

$$\vec{R}^{ki} = \int \Psi_k^* \hat{\vec{P}} \Psi_i \, d\tau \quad \text{elektryczny moment dipolowy przejścia}$$

$$J_{ki} = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{64\pi^4 \nu_{ki}^4}{3c^3} |R^{ki}|^2$$

$$A_{ki} = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{64\pi^4 \nu_{ki}^3}{3hc^3} |R^{ki}|^2$$

$$\vec{P} = e\vec{r}$$

2.3 Promieniowanie multipolowe

$Q = [\,Q\,]$ tensor II rzędu

$|Q|^2 = \sum_{ik} |Q_{ik}|^2$ 9 składowych

$|P|^2 = \sum_{i} |P_i|^2$ 3 składowe (x, y, z)

E1, E2 ...., M1, M2 ....

$$A_{ki}^{M1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{64\pi^4 \nu_{ki}^3}{3hc^3} |\mu^{ki}|^2$$

$\mu^{ki} = \int \Psi_k^* \vec{\mu}\, \Psi_i \, d\tau$ magnetyczny moment przejścia

$$\frac{A_{ki}^{M1}}{A_{ki}^{E1}} \cong \frac{|\mu^{ki}|^2}{|R^{ki}|^2} \sim 10^{-6}$$

$$A_{ki}^{E2} = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{32\pi^6 \nu_{ki}^5}{5hc^5} |Q^{ki}|^2$$

moment p. kwadrup.

$$\frac{A_{ki}^{E2}}{A_{ki}^{E1}} \cong \left(\frac{\nu_{ki}}{c}\right)^2 \frac{|Q^{ki}|^2}{|R^{ki}|^2} \sim 10^{-7}$$

dla $\lambda = 5000$ Å

2.4. Reguły wyboru

$$R_n^{ki} = \int \Psi_k^* \hat{P}_n \Psi_i \, d\tau$$

$$\mu_n^{ki} = \int \Psi_k^* \hat{\mu}_n \Psi_i \, d\tau$$

$\searrow$ liczby kwantowe J, M

$$|\Delta J| = |J - J'| = n, n-1, \dots$$

$$J + J' \geq n$$

$$\Delta M = M - M' = n, n-1, \dots -n$$

$$\vec{J} = \vec{J}' + \vec{n}$$ zachowanie momentu pędu

E1, $n=1$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \qquad J=0 \not\to J'=0$$

E2, $n=2$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$J=0 \not\to J'=0, \; J=\tfrac{1}{2} \not\to J'=\tfrac{1}{2}, \; J=0 \not\to J'=1$$

$$(J + J' \geq 2)$$