

Спектроскопия
лазерных кристаллов

Спектроскопия

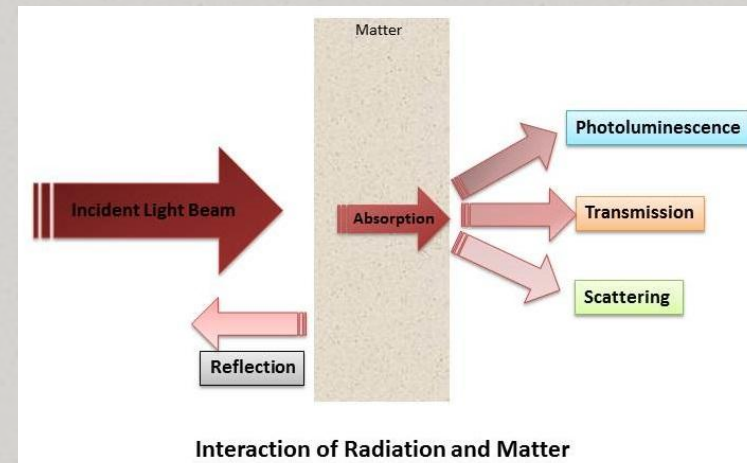
СПЕКТРОСКОПИЯ - область физики, посвящённая исследованию распределения интенсивности эл-магн. излучения по длинам волн или частотам.

Методами спектроскопии исследуют уровни энергии атомов, молекул и образованных из них макроскопических систем и квантовые переходы между уровнями энергии, что даёт важную информацию о строении и свойствах вещества.

Спектроскопия кристаллов, раздел спектроскопии, посвященный изучению квантовых переходов в системе уровней энергии кристаллических тел и сопутствующих им физических явлений.

Спектроскопия кристаллов

Аналогия с радиоэлектроникой



Спектроскопия

Прямая задача спектроскопии

Предсказание вида спектра вещества исходя из знаний о его строении, составе и прочего.

Обратная задача спектроскопии

Определение характеристик вещества (не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами) по свойствам его спектров (которые наблюдаются непосредственно и напрямую зависят как от определяемых характеристик, так и от внешних факторов).

Спектроскопия

Тип спектров

Эмиссионная С.

Абсорбционная С.

С. отражения

Рамановская С.

Характер взаимодействия

Линейная С.

Нелинейная С.

Объект исследования

Атомная С.

Молекулярная С.

С. плазмы

С. кристаллов

Метод возбуждения

Когерентная С.

Многофот-ая С.

Фемтосекун-ая С.

...

Диапазон длин волн

Радиоспектр-ия

Микроволновая С.

Субмиллим-ая С.

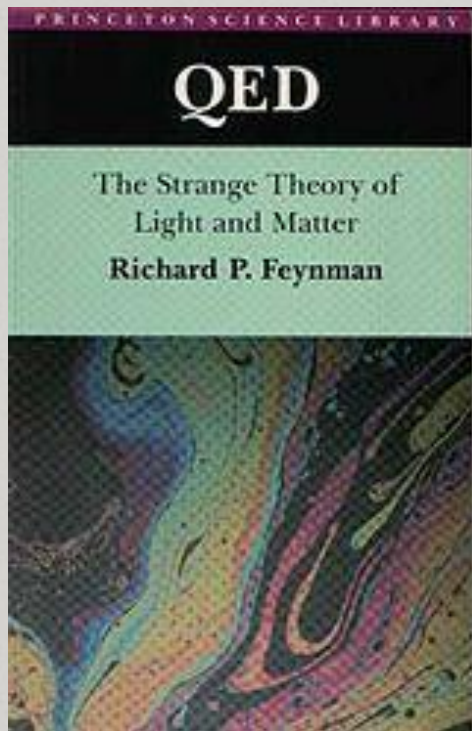
Инфракрасная С.

Оптическая С.

Ультрафиол-ая С.

Рентгеновская С.

Взаимодействие света с веществом



Р. Фейнман

КЭД. Странная теория света и вещества

Классическая теория света

PRINCIPLES OF OPTICS

Electromagnetic Theory of Propagation,
Interference and Diffraction of Light

by

MAX BORN

M. A., Dr. Phil., F. R. S.

Nobel Laureate

Professor Emeritus at the Universities of Göttingen and Edinburgh.

and

EMIL WOLF

Ph. D., D. Sc.

Professor of Physics, University of Rochester, N. Y.

with contributions by

A. B. Bhatia, P. C. Clemmow, D. Gabor, A. R. Stokes,
A. M. Taylor, P. A. Wayman and W. L. Wilcock

Волновая и геометрическая оптика:

- Принцип Ферма (принцип наименьшего времени)
- Закон прямолинейного распространения света
- Закон независимого распространения света
- Закон отражения света
- Закон преломления света
- Закон обратимости светового луча

Что будет при рассмотрении света как совокупности фотонов?

ФОТОН

Photon

Composition	Elementary particle
Statistics	Bosonic
Interactions	Electromagnetic
Symbol	γ
Theorized	Albert Einstein
Mass	0 < $1 \times 10^{-18} \text{ eV}/c^2$ [1]
Mean lifetime	Stable [1]
Electric charge	0 < $1 \times 10^{-35} \text{ e}$ [1]
Spin	1
Parity	-1 [1]
C parity	-1 [1]
Condensed	$I(J^{PC})=0,1(1^{--})$ [1]

Энергия и импульс фотона:

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

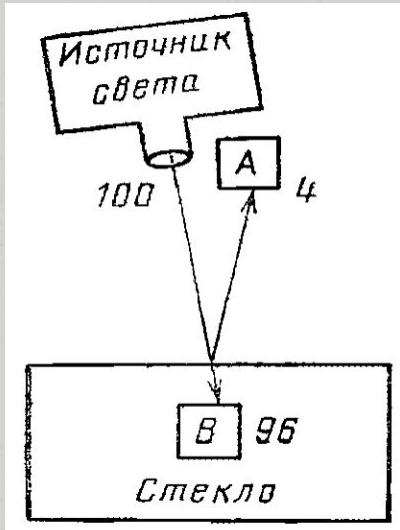
$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k},$$

Принцип неопределенности:

$$\Delta x \Delta p \sim h$$

$$\Delta n \Delta \phi > 1$$

Отражение света



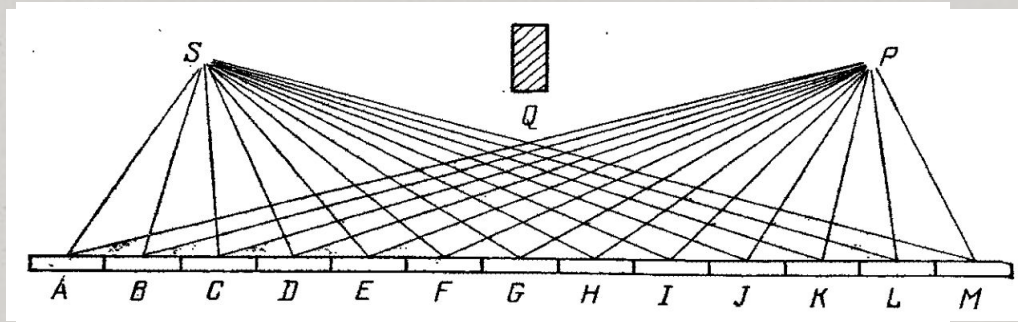
«КЭД «разрешает» вопрос о корпускулярно-волновом дуализме, утверждая, что свет состоит из частиц. Но ценой этого стало отступление физики на позицию, где признается возможным только вычисление *вероятности* того, что фотон попадет в детектор, и не предлагает хорошей модели того, как это в действительности происходит.»

Вероятность события получается как квадрат модуля комплексного числа, называемого «амплитудой».

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2.$$

$$P = |\varphi_1 + \varphi_2|^2.$$

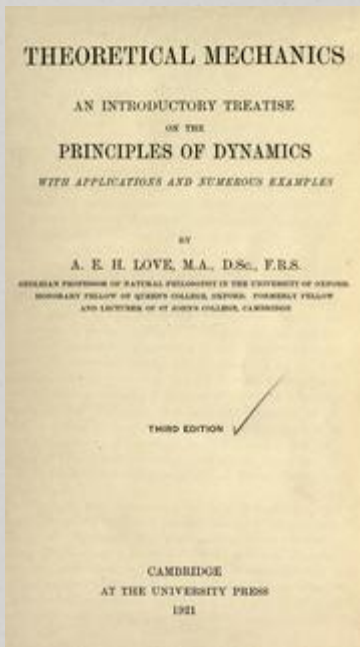
Отражение света



Необходимо учитывать вклады сразу от всех траекторий, а не только от той, которая соответствует экстремальному действию.

Пропадает понятие уравнения движения.

Интегралы по траектории



Действие в классической механике:

$$S = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt,$$

Лагранжиан системы (эволюция системы):

$$L = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x, t).$$

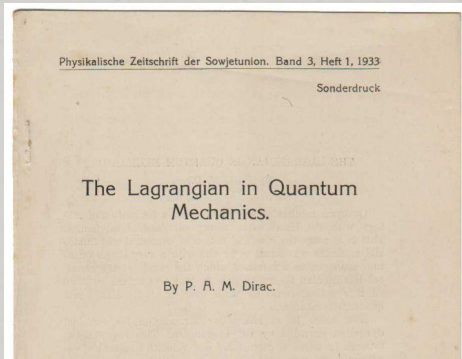
Принцип наименьшего действия
(уравнение движения):

$$\delta S = S[\bar{x} + \delta x] - S[\bar{x}] = 0$$

$$\delta S = \delta x \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \Big|_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} \delta x \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} \right] dt.$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0.$$

Интегралы по траектории



QUANTUM MECHANICS
AND
PATH INTEGRALS

by
R. P. FEYNMAN
*Tolman Professor of Physics
California Institute of Technology*

A. R. HIBBS
*Jet Propulsion Laboratory
California Institute of Technology*

McGRAW-HILL BOOK COMPANY
NEW YORK 1965

Квантовомеханическая
вероятности:

амплитуда

$$K(b, a) = \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{возможным} \\ \text{переходам} \\ \text{из } a \text{ в } b}} \varphi[x(t)],$$

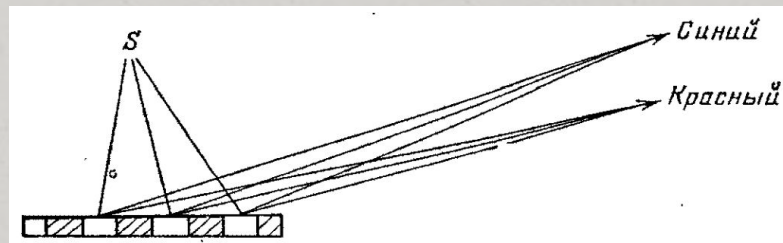
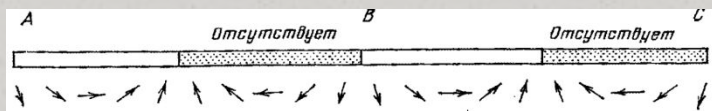
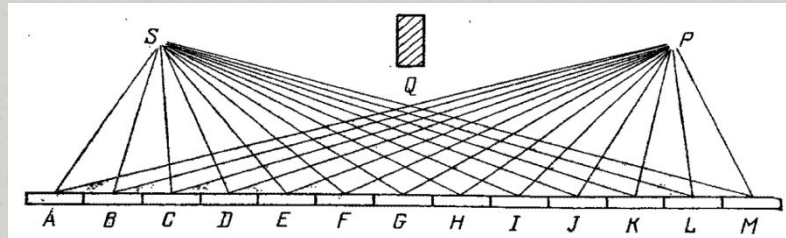
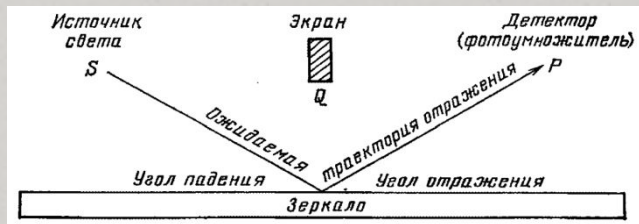
$$\varphi[x(t)] = \text{const} \cdot e^{(i/\hbar)S[x(t)]}.$$

Вероятность перехода частицы из точки x_a , где она находилась в момент времени t_a , в точку x_b , соответствующую моменту времени t_b :

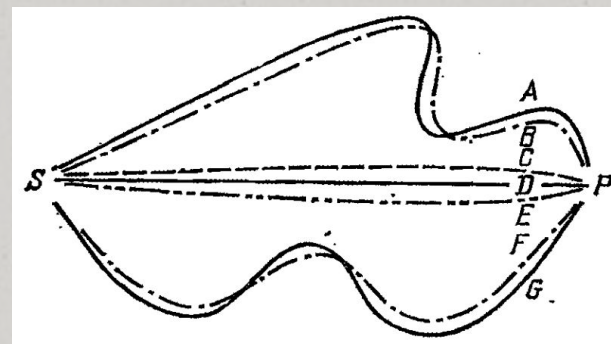
$$P(\check{b}, \check{a}) = |K(\check{b}, \check{a})|^2.$$

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x.$$

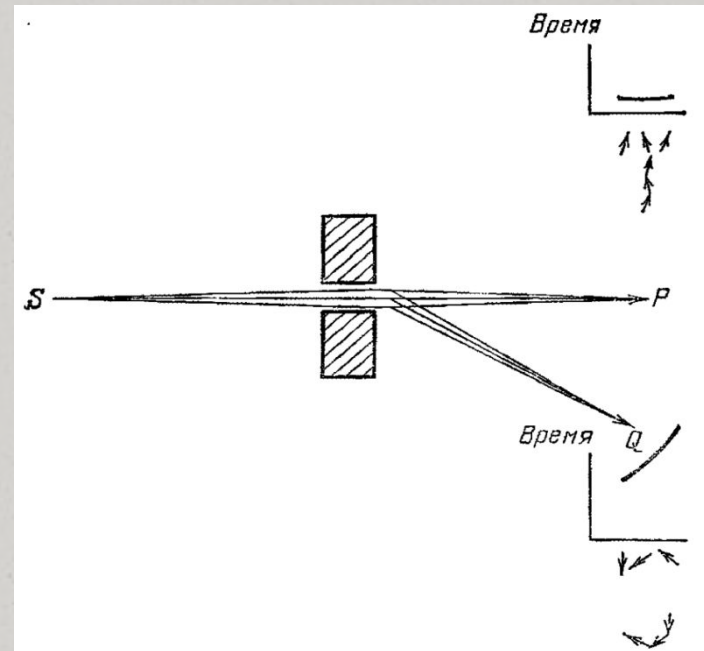
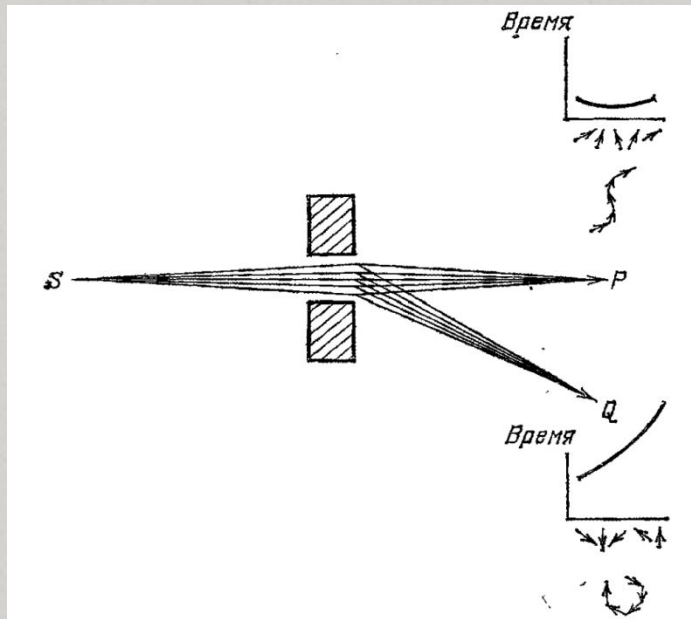
Отражение света



«Вблизи пути наименьшей длительности имеется достаточно путей, чтобы усилить друг друга, и достаточно путей, чтобы погасить друг друга»

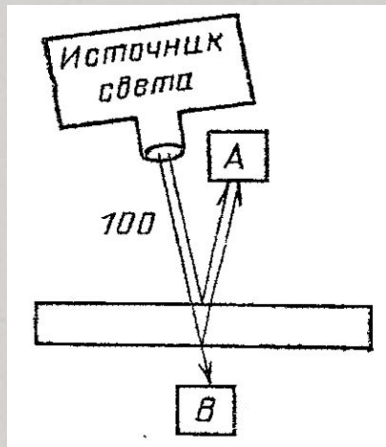


Отражение света



«Представление о том, что свет распространяется прямолинейно, - это приближенное представление, которым удобно пользоваться при описании явлений знакомого нам мира»

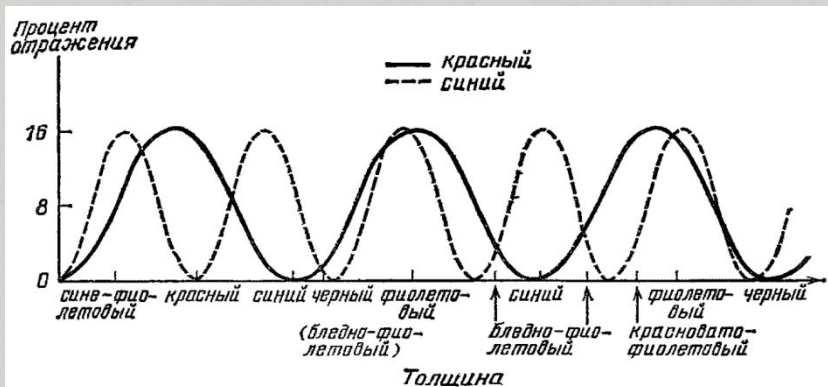
Отражение света



Взаимодействие света с веществом



Взаимодействие фотонов с электронами



Отражение и пропускание света являются результатом того, что электрон поглощает фотон, а затем излучается новый фотон

Рассеяние света

«На больших расстояниях электроны движутся как частицы, по определенным траекториям. Но на малых расстояниях, например внутри атома, ... не существует основного пути, не существует «орбиты»; электроны могут распространяться по множеству путей, каждый из которых характеризуется амплитудой.»

Три основных действия:

1. Фотон летит из одного места в другое.
2. Электрон летит из одного места в другое.
3. Электрон испускает и поглощает фотон.

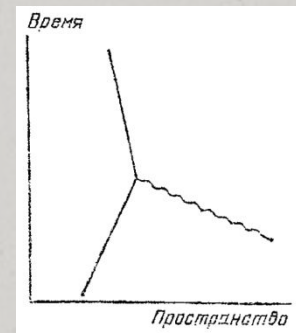
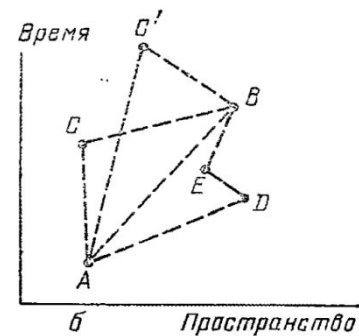
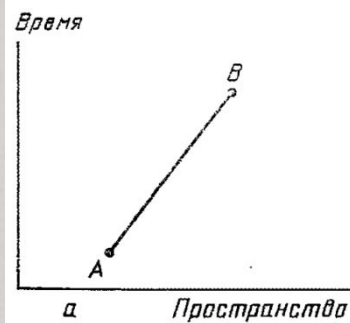
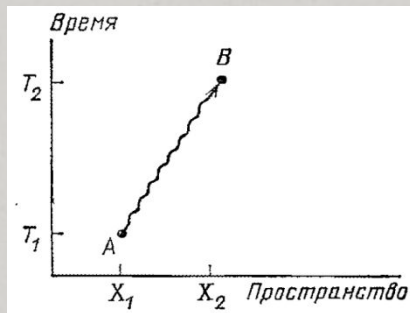
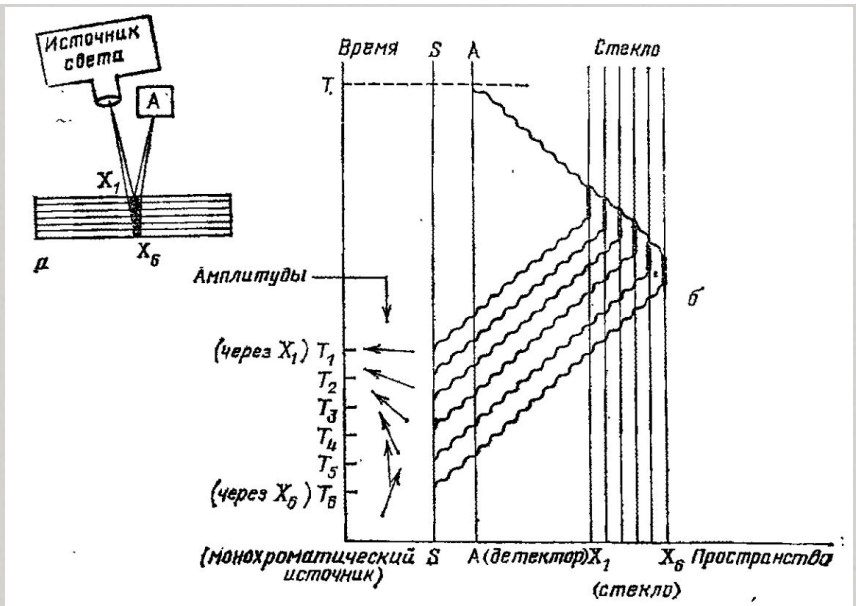
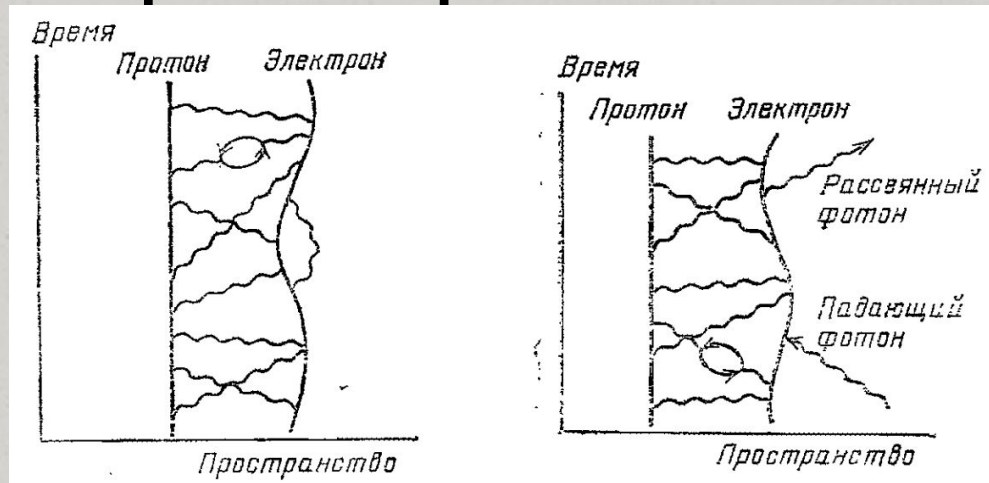


Диаграмма рассеяния света



Спектры поглощения, отражения и пропускания

Классический подход:

$$\varepsilon = n^2(1 - \kappa^2) = 1 + 4\pi \sum_i \frac{N_i \frac{e_i^2}{m_i} (\omega_i^2 - \omega^2)}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2},$$

$$n^2 \kappa = 2\pi \sum_i \frac{N_i \frac{e_i^2}{m_i} \gamma_i \omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2}.$$

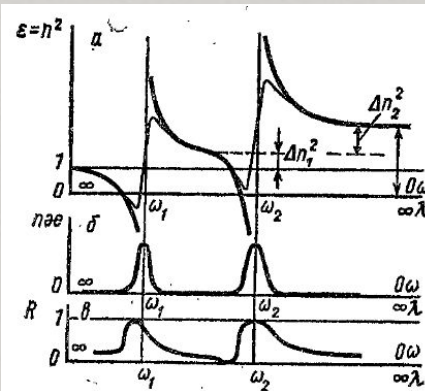


Рис. 1.2. Дисперсия в диэлектриках: кривые дисперсии (а), поглощения (б) и отражения (в) вещества с двумя резонансными частотами

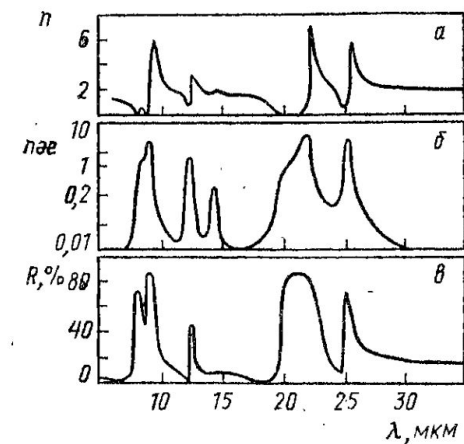


Рис. 1.3. Показатели преломления (а) и поглощения (б) кристаллического кварца для обыкновенного луча, полученные расчетным путем по измеренному спектру отражения (в)

Взаимодействие ЭМИ с веществом

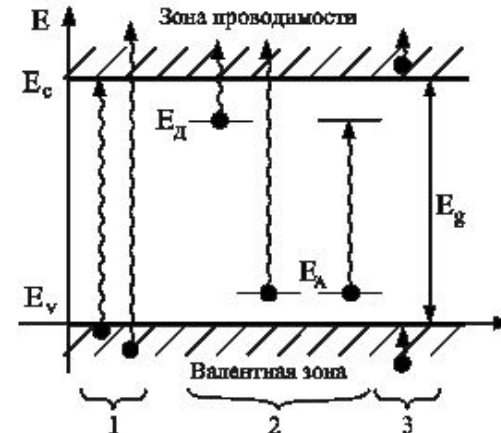
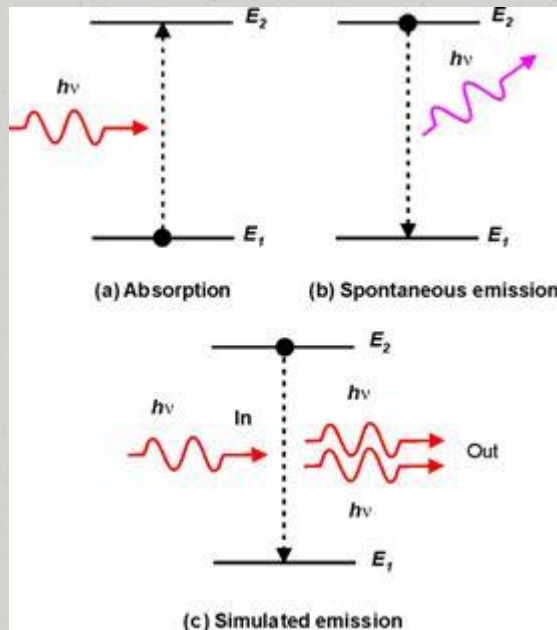


Рис. 4.2. Электронные переходы при оптическом поглощении в полупроводниках:
1 — фундаментальное поглощение; 2 — примесное поглощение; 3 — поглощение свободными носителями заряда

Методами спектроскопии исследуют уровни энергии и структуру атомов, молекул и образованных из них макроскопич. систем, изучают квантовые переходы между уровнями энергии, взаимодействия атомов и молекул, а также макроскопич. характеристики объектов - темп-ру, плотность, скорость макроскопич. движения и т. д.

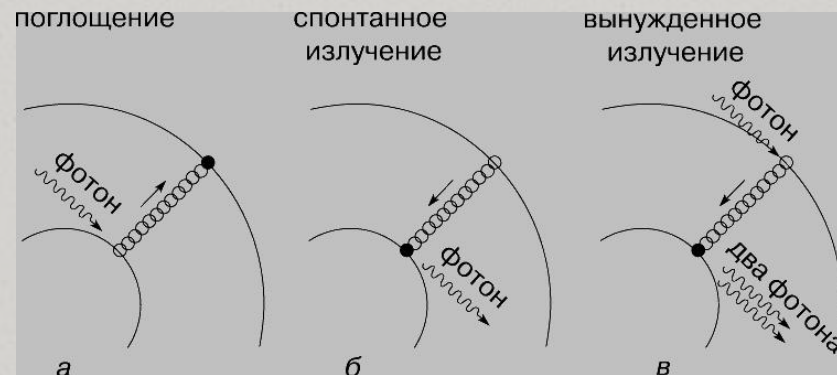
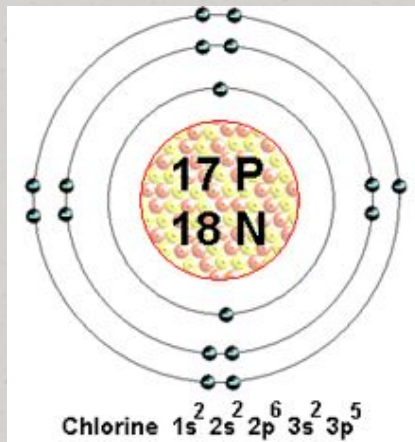
Строение атома

Постулаты Бора:

- Атом может находиться только в особенных стационарных или квантовых состояниях, каждому из которых отвечает определённая энергия. В стационарном состоянии атом не излучает электромагнитных волн.
- Излучение и поглощение энергии атомом происходит при скачкообразном переходе из одного стационарного состояния в другое, при этом имеют место два соотношения:

$$\varepsilon = E_{n2} - E_{n1}$$

$$mvr = n\hbar, \quad n=1,2,3\dots \text{(квантование момента импульса)}$$

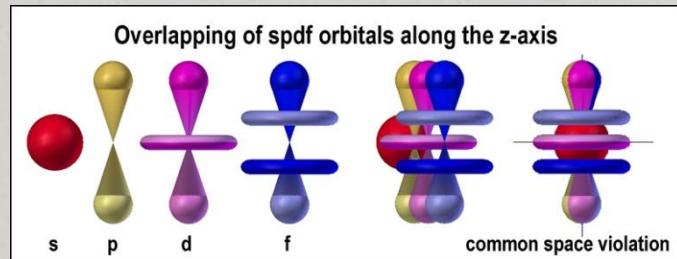
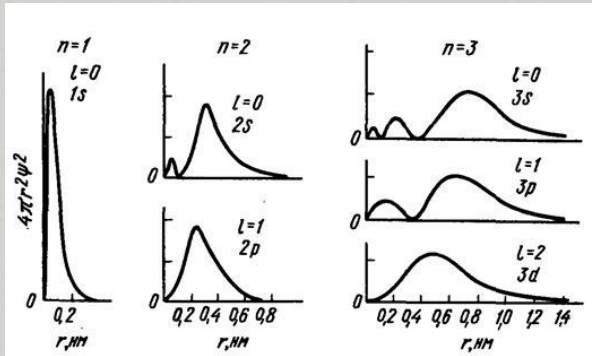


Строение атома

Электронная конфигурация (квантовая механика) — это полный перечень одноэлектронных волновых функций, из которых с достаточной степенью точности можно составить полную волновую функцию атома (в приближении самосогласованного

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)] \psi = 0$$

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$



Joel M Williams ©2013
JWW
11=11

THE spdf ORBITALS (An artistic rendition)

TYPE	SET	INDIVIDUAL ORBITALS						COLLECTIVE	
f	Cubic								
	General								
d	Common								
	"Tri-torus"								
p									
s									

Электронная конфигурация

Определение электронной конфигурации элемента:

- **Принцип заполнения.** Согласно принципу заполнения, электроны в основном состоянии атома заполняют орбитали в последовательности повышения орбитальных энергетических уровней. Низшие по энергии орбитали всегда заполняются первыми.
- **Принцип запрета Паули.** Согласно этому принципу, на любой орбитали может находиться не более двух электронов и то лишь в том случае, если они имеют противоположные спины (неодинаковые спиновые числа).
- **Правило Хунда.** Согласно этому правилу, заполнение орбиталей одной подоболочки начинается одиночными электронами с параллельными (одинаковыми по знаку) спинами, и лишь после того, как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить окончательное заполнение орбиталей парами электронов с противоположными спинами.

Электронная конфигурация

Когда число электронов в атоме становится большим, эффекты экранирования и взаимопроникновения орбиталей могут приводить к сближению уровней энергии состояний с различными главными квантовыми числами.

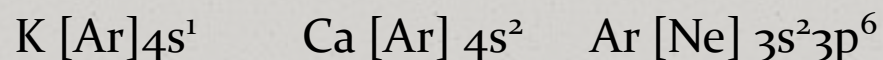


Таблица 4.3.

<i>d</i> -элементы (переходные металлы) 4-ого периода									
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
[Ar]3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²

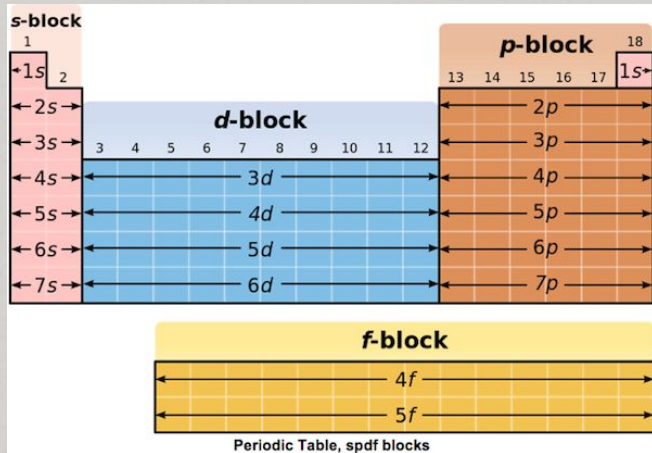
Таблица 4.5.

<i>f</i> -элементы (лантаниды)						
58	59	60	61	62	63	64
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ³ 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²

Таблица 4.5 (продолжение).

<i>f</i> -элементы (лантаниды)						
65	66	67	68	69	70	71
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Электронная конфигурация



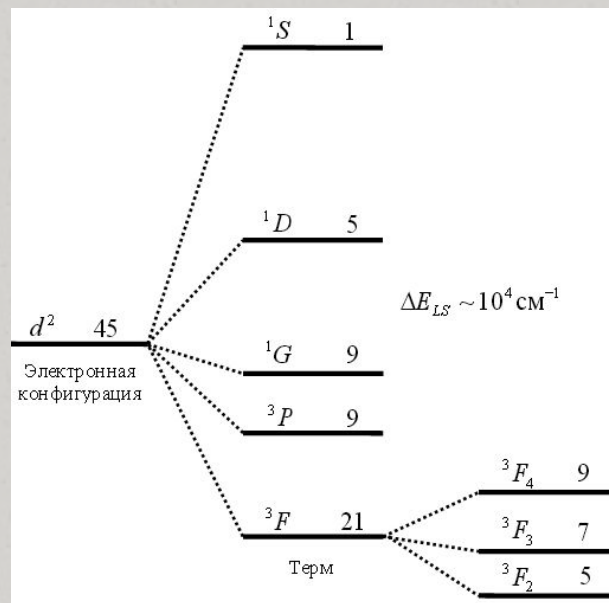
Полностью заполненные оболочки не влияют на характер атомных термов.

В случае неполного заполнения оболочек при заданной электронной конфигурации имеется целый набор термов, отличающихся значениями квантовых чисел L или S .

Конфигурация	Термы						
p, p^5	2P						
p^2, p^4	1S	1D					
p^3	2P	2D					
d, d^9	2D						
d^2, d^8	1S	1D	1G				
d^3, d^7	2P	$^2D \times 2$	2F	2G	2H		
d^4, d^6	$^1S \times 2$	$^1D \times 2$	1F	$^1G \times 2$	1I		
	$^3P \times 2$	3D	$^3F \times 2$	3G	3H		
	5D						
d^5	2S	2P	$^2D \times 3$	$^2F \times 2$	$^2G \times 2$	2H	2I
	4P	4D	4F	4G			
	6S						

Расщепление уровней

- Кулоновское взаимодействие между электронами и ядерным зарядом и электростатическое отталкивание электронов друг от друга.
- Магнитное взаимодействие между спинами электронов и их орбитальными моментами (спин-орбитальное взаимодействие).
- Спин-спиновое взаимодействие (единицы см^{-1}).



Формирование зон

Внутренние электрические поля в атомах достигают напряженности порядка $10^8 \dots 10^9$ В/м и потому при сближении атомов в процессе формирования конденсированной структуры их взаимное влияние существенным образом определяет результирующее энергетическое распределение электронов и ионов, составляющих кристалл или аморфное тело.

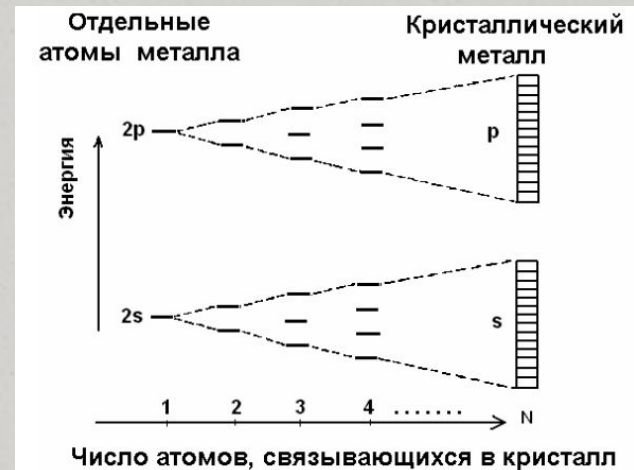
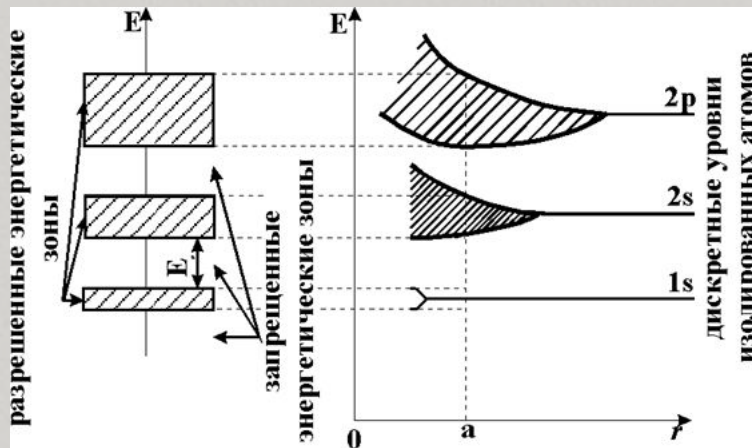
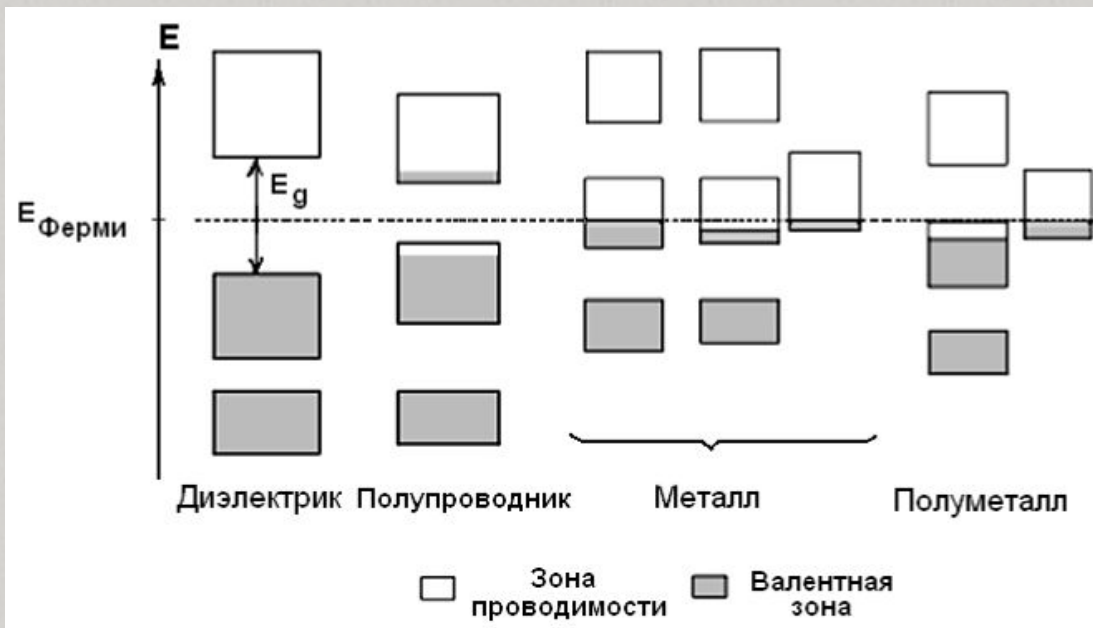


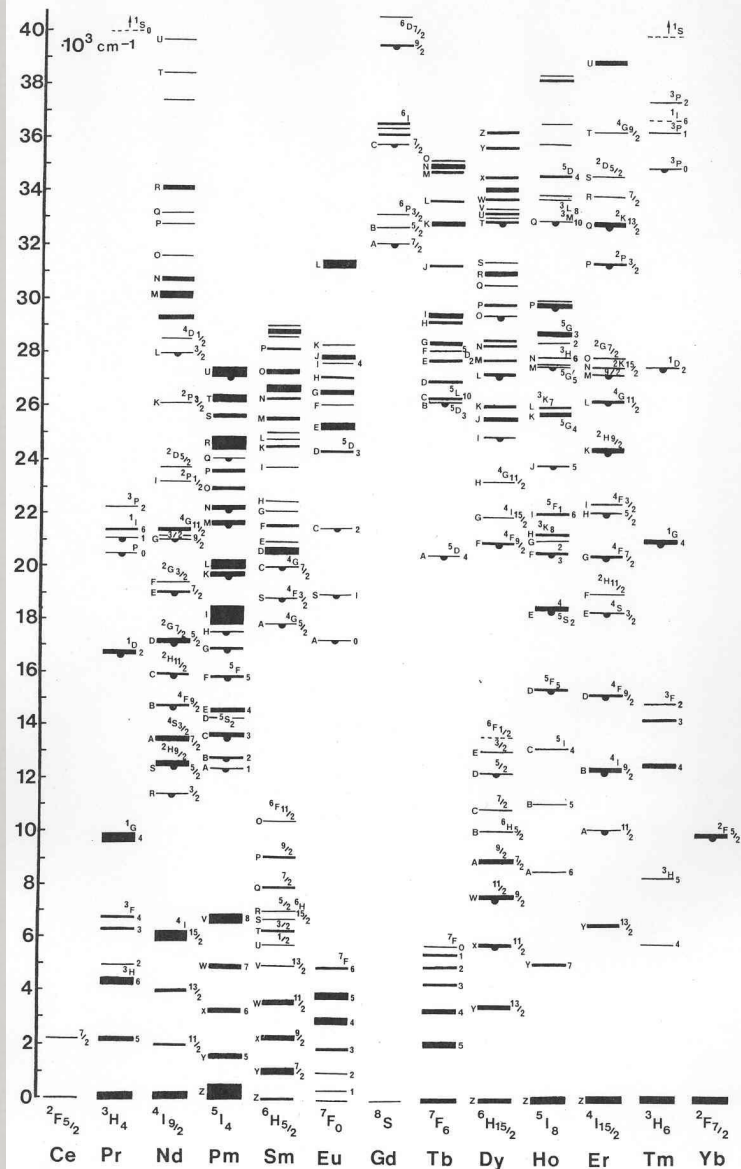
Рис. 54. Схема образования s - и p -зон в щелочных металлах

Формирование зон

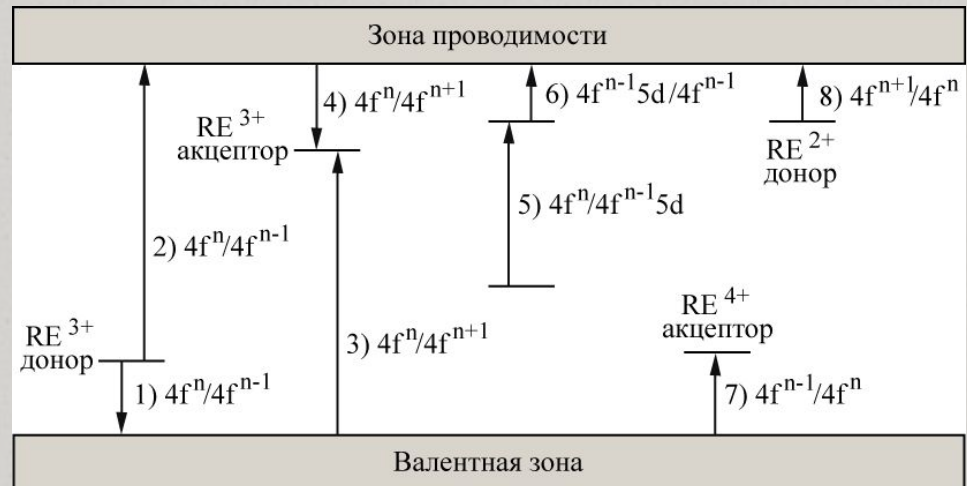
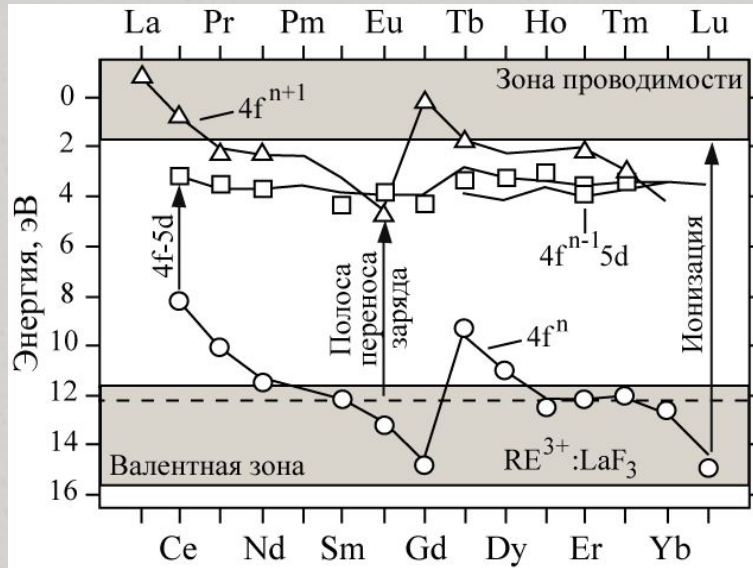
Образование зонного энергетического спектра в кристалле является квантово-механическим эффектом и вытекает из соотношения неопределенностей. В кристалле валентные электроны атомов, связанные слабее с ядрами, чем внутренние электроны, могут переходить от атома к атому сквозь потенциальные барьеры, разделяющие атомы, т. е. перемещаться без изменений полной энергии



Внутренние оптически активные 4- и 5f-оболочки ионов группы редких земель и актинидов экранированы от непосредственного действия окружающих ионов в кристалле пятью или шестью s-, p- и d-внешними электронными оболочками.



Примесной ион в кристалле



Спектроскопия

Тип спектров

Эмиссионная С.

Абсорбционная С.

С. отражения

Raman spectr.

Характер взаимодействия

Линейная С.

Нелинейная С.

Объект исследования

Атомная С.

Молекулярная С.

С. плазмы

С. кристаллов

Метод возбуждения

Когерентная С.

Многофот-ая С.

Фемтосекун-ая С.

...

Диапазон длин волн

Радиоспектр-ия

Микроволновая С.

Субмиллим-ая С.

Инфракрасная С.

Оптическая С.

Ультрафиол-ая С.

Рентгеновская С.

Литература

- Каминский А.А. Лазерные кристаллы // М.: Наука, 1975
- Матвеев А.Н. Атомная физика // М.: Высшая школа, 1989.
- Осико В.В. Лазерные материалы // М.:Наука, 2002. - 496 с.
- Качмарек Ф. Введение в физику лазеров // М.: Мир, 1981. - 541 с.
- Демтредер В. Лазерная спектроскопия. - М.: Наука, 1985.
- Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. - М.: Мир, 1986.
- Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптическая спектроскопия переходных металлов в кристаллах. - М.: Наука, 1976.
- Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. - М.: ГИТТЛ, 1953.