

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Сибирский государственный медицинский университет»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации

Сибирское отделение Российской академии наук  
Институт оптики атмосферы  
Научно-образовательный центр  
«Лазерные технологии в медицинской диагностике»

**Б.Г. Агеев, Ю.В. Кистенев, Л.В. Капилевич,  
О.Ю. Никифорова, Ю.Н. Пономарев**

# **ВВЕДЕНИЕ В ЛАЗЕРНУЮ СПЕКТРОСКОПИЮ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

Учебное пособие  
2-е издание, стереотипное

Томск  
Издательство СибГМУ  
2017

УДК 616-073.584(075.8)  
ББК 53.433.6я73  
В 240

Авторы:  
Б.Г. Агеев, Ю.В. Кистенев,  
Л.В. Капилевич, О.Ю. Никифорова, Ю.Н. Пономарев

**Введение в лазерную спектроскопию медико-биологических объектов** : учебное пособие / Б. Г. Агеев [и др.] – 2-е изд., стереотипное. – Томск : Изд-во СибГМУ, 2017. – 62 с.

Учебное пособие посвящено анализу особенностей применения методов лазерной спектроскопии при исследовании медико-биологических объектов. В рамках данной темы представлен вводный теоретический материал по спектроскопии газовых сред, обсуждаются физические основы применения лазерной спектроскопии для задач медицинской диагностики.

Пособие составлено на основе материалов исследований Научно-образовательного центра «Лазерные технологии в медицинской диагностике», функционирующего на базе «Сибирского государственного медицинского университета» Минздрава России и Института оптики атмосферы Сибирского отделения Российской академии наук.

Предназначено для профессиональной адаптации студентов медицинских вузов, ориентированных на научную деятельность, связанную с разработкой новых методов медицинской диагностики на основе применения технических средств лазерной спектроскопии.

УДК 616-073.584(075.8)  
ББК 53.433.6я73

Рецензент:

**Шаповалов А.В.** – доктор физико-математических наук, профессор Томского государственного университета.

*Утверждено и рекомендовано к печати учебно-методической комиссией медико-биологического факультета ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России (протокол № 3 от 26.09.2017 г.).*

© Агеев Б.Г., Кистенев Ю.В., Капилевич, Л.В.,  
Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н., 2017  
© Издательство СибГМУ, 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ЛЕКЦИЯ 1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ</b> .....	5
1.1. Общие характеристики электромагнитного излучения .....	5
1.2. Поглощение (излучение) энергии классическим атомом .....	7
1.3. Квантование энергии атомов и молекул .....	11
1.4. Коэффициенты Эйнштейна .....	12
1.5. Взаимодействие электромагнитного излучения с квантовыми системами .....	14
1.6. Структура молекулярных спектров .....	18
1.7. Форма контура спектральных линий в газах .....	19
1.7.1. Естественная ширина линии.....	21
1.7.2. Столкновительное уширение и сдвиг спектральных линий .....	23
1.7.3. Доплеровское уширение, контур Фойгта, эффект Дике .....	27
Контрольные вопросы .....	31
Литература .....	31
<b>ЛЕКЦИЯ 2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ</b> .....	32
2.1. Вращение молекул .....	32
2.2. Вращательный спектр двухатомной молекулы .....	33
2.3. Вращательные спектры многоатомных молекул .....	36
2.3.1. Линейные молекулы .....	36
2.3.2. Молекулы типа симметричного волчка .....	36
2.3.3. Молекулы типа асимметричного волчка .....	38
2.4. Вращательный спектр $H_2O$ .....	38
Контрольные вопросы .....	40
Литература .....	40
<b>ЛЕКЦИЯ 3. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ</b> .....	41
3.1. Колебания двухатомной молекулы .....	41
3.2. Учет ангармоничности колебаний .....	43
3.3. Колебания многоатомных молекул .....	44
3.4. Структура колебательно-вращательных спектров .....	46
3.4.1. Колебательно-вращательный спектр двухатомной молекулы .....	46
3.4.2. Взаимодействие вращательного и колебательного движения .....	48
Контрольные вопросы .....	49
Литература .....	49
<b>ЛЕКЦИЯ 4. МОЛЕКУЛЫ-БИОМАРКЕРЫ</b> .....	50
4.1. Бронхиальная астма и NO как маркер аллергического воспаления дыхательных путей .....	50
4.2. Биомаркеры хронической обструктивной болезни легких .....	51
4.3. Биомаркеры инфекционных болезней легких .....	52
Контрольные вопросы .....	54
Литература .....	54
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. Измерение концентраций газов методом дифференциального поглощения</b> .....	56

## ВВЕДЕНИЕ

Возможности современной клинической диагностики зачастую сводятся к выявлению болезней на тех этапах, когда изменения в органах приняли необратимый характер. В то же время обеспечение высокого качества жизни требует раннего выявления патологии на уровне клеток и тканей, когда можно фиксировать первую фазу биохимических, биофизических, иммунологических и других изменений организма в периоде обратимого характера этих нарушений.

В настоящее время идет интенсивная наработка опыта внедрения современных физических методов исследований для решения различных прикладных задач биологии и медицины. Особую роль здесь играют методы лазерного анализа, в первую очередь методы лазерной спектроскопии. Одним из перспективных направлений применения лазерной спектроскопии в медицине является использование выдыхаемого воздуха в качестве исследуемого материала. Выдыхаемый воздух – среда, которая отражает варианты биохимической индивидуальности в норме и при патологии. Существенной особенностью выдыхаемого воздуха является то, что наряду с основными компонентами в нем содержатся молекулы-биомаркеры эндогенного происхождения, специфика выделения которых определяется патологическими процессами в организме.

Для реализации потенциала методов лазерного анализа в биомедицинских приложениях необходимо теоретическое обоснование взаимосвязи особенностей протекания различных процессов в биомедицинских объектах с составом выделений этих объектов (кожные испарения, выдыхаемый воздух, продукты газообмена растений и т.п.), проведение экспериментальных исследований для проверки различных гипотез и методик.

Данное пособие предназначено для профессиональной адаптации студентов медицинских вузов, ориентированных на научную деятельность, связанную с разработкой новых методов медицинской диагностики на основе применения технических средств лазерной спектроскопии.

Учебное пособие написано творческим коллективом сотрудников Научно-образовательного центра «Лазерные технологии в медицинской диагностике», созданного на базе Сибирского государственного медицинского университета и Института оптики атмосферы СО РАН.

# ЛЕКЦИЯ 1

## ПРОИСХОЖДЕНИЕ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ

Предметом молекулярной спектроскопии является изучение структуры и характеристик молекул по их спектрам поглощения, излучения или рассеяния, которые возникают в результате взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

### 1.1. Общие характеристики электромагнитного излучения

В простейшем случае электромагнитное излучение можно описать как гармоническую волну с заданной длиной волны  $\lambda$  или частотой  $\omega$ , распространяющуюся в исследуемой среде без преломления или отражения.

Простая электромагнитная гармоническая волна создает электрическое и магнитное поля, которые в каждой точке среды со временем меняются по гармоническому закону:

$$y = A \sin \omega t = A \sin (2\pi \nu t), \quad (1.1.1)$$

где  $\omega$  – круговая, а  $\nu$  – линейная частоты, связанные соотношением  $\nu = \omega/2\pi$  и измеряемые (в системе СИ) в Гц или  $\text{с}^{-1}$ . Уравнение (1.1.1) является основным уравнением волнового движения.

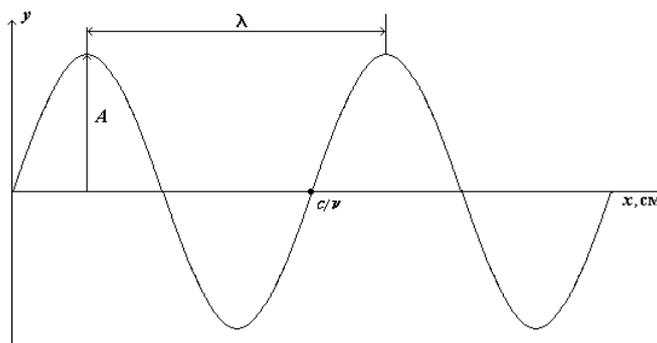
Пусть волна распространяется вдоль оси  $Ox$  декартовой системы координат. Тогда расстояние, пройденное такой волной за время  $t$ , определяется как  $x = ct$ , где  $c$  – скорость света в среде. С учетом того, что гармонические колебания на удалении от источника волны пропорциональны пройденному волной расстоянию, пространственно-временная структура поля гармонической волны будет иметь вид:

$$y = A \sin \left( 2\pi \nu \left( t - \frac{x}{c} \right) \right). \quad (1.1.2)$$

Такая волна при фиксированном времени наблюдения  $t = \text{const}$  будет иметь пространственное распределение, показанное на рисунке 1.1.1.

Для характеристики волны мы можем ввести кроме частоты  $\nu$  и другую, связанную с ней величину – длину волны  $\lambda$ , определяемую как расстояние, пробегаемое волной за полный период:

$$\nu \cdot \lambda = c; \quad \lambda = \frac{c}{\nu}; \quad [\lambda] = \frac{[c]}{[\nu]} = \frac{cm \cdot c^{-1}}{c^{-1}} = cm; \quad (1.1.3)$$



**Рис. 1.1.1.** Гармоническая волна синусоидальной формы

Вся совокупность длин волн электромагнитного излучения подразделяется на несколько спектральных диапазонов (или областей). Каждой области соответствуют частоты, характерные для определенного типа молекулярных процессов. Классификация спектральных областей в порядке увеличения частоты  $\nu$  дана ниже:

1. Радиочастотная область:  $3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^{10}$  Гц, длина волны 10 м – 1 см. Спектроскопия ядерного магнитного (ЯМР) и электронного (парамагнитного) спинового (ЭПР) резонансов. Изменение энергии происходит при перевороте спина ядра или электрона и имеет величину порядка 0,001 – 10 Дж/моль.
2. Микроволновая область:  $3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{12}$  Гц, длина волны 1 см – 100 мкм. Вращательная спектроскопия. Расстояние между вращательными уровнями молекул порядка сотен джоулей на моль.
3. Инфракрасная область:  $3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$  Гц, длина волны 100 мкм – 1 мкм. Колебательная спектроскопия. Одна из самых информативных для химии спектральных областей. Расстояние между уровнями около  $10^4$  Дж/моль.
4. Видимая и ультрафиолетовая области:  $3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$  Гц, длина волны 1 мкм – 10 нм. Спектроскопия электронных переходов. Характерные энергии валентных электронов – сотни килоджоулей на моль.
5. Рентгеновская область:  $3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18}$  Гц, длина волны 10 нм – 100 пм. Переходы происходят между уровнями, отвечающими внутренним электронам в атомах или молекулах. Характерные энергии порядка десяти тысяч килоджоулей.
6. Гамма-лучевая область:  $3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20}$  Гц, длина волны 100 пм – 1 пм. Изменения энергии связаны с перестройками ядер и имеют величины  $10^9 - 10^{11}$  джоулей на грамм-атом.

В спектроскопии длины волн выражаются в различных единицах. Выбор единицы измерения длины волны определяется для каждого спектрального диапазона из соображений удобства или традиционно.

Длины волн  $\lambda$  спектральных линий в инфракрасной области измеряются в микронах ( $1 \mu = 10^{-6}$  м), в видимой и ультрафиолетовой спектральных областях –

в ангстремах ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{м} = 10^{-8}\text{см}$ ). В теоретических рассуждениях гораздо более важную роль, чем длина волны, играет обратная ей величина, называемая волновым числом:  $\nu = 1/\lambda$ . Волновые числа измеряются в  $\text{см}^{-1}$ . Частота света  $\nu'$  с волновым числом  $\nu$  равна  $\nu' = c \cdot \nu$ .

Частота  $\nu'$  и волновое число  $\nu$  связаны с энергией  $E$ , согласно основному соотношению Планка, следующим образом:  $E = h\nu' = h\nu c$ , где  $h$  – постоянная Планка. Поэтому мы можем принять волновое число за меру энергии, как это очень часто делается в спектроскопии.

Если мы хотим отнести энергию не к одному атому или молекуле, а к одному молю, мы должны умножить эту величину на число молекул в 1 моле.

## 1.2. Поглощение (излучение) энергии классическим атомом

Простейшей классической моделью излучающей или поглощающей квантовой системы является ядро, вокруг которого вращается электрон с собственной угловой частотой  $\omega_0$ , имеющий массу  $m_e$ , заряд  $e$ . Поскольку центры положительного и отрицательного зарядов атома не совпадают, то с точки зрения электрических свойств атом подобен диполю и, соответственно, обладает дипольным моментом

$$\mathbf{p} = e\mathbf{r}, \quad (1.2.1)$$

где  $\mathbf{r}$  – амплитуда движения электрона.

*Замечание.* Диполь – система двух зарядов одинаковых по величине и противоположных по знаку, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Дипольный момент диполя связан с его параметрами следующим образом (см. рис. 1.2.1):  $\mathbf{p} = q\bar{\mathbf{r}}$ .

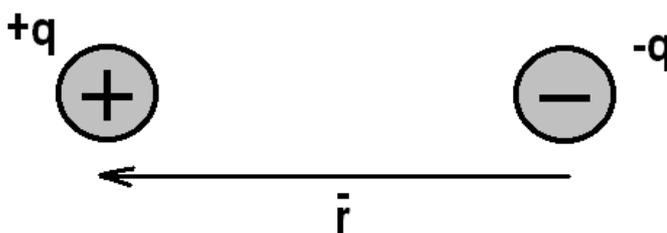


Рис. 1.2.1. Диполь

Вращение электрона вокруг ядра приводит к периодическому изменению дипольного момента атома, при этом говорят, что атом представляет собой осциллятор.

Поскольку заряд, движущийся с ускорением, должен излучать, а движение по окружности – движение с ускорением (нормальным), атом – осциллятор должен излучать энергию. Потери энергии в единицу времени (мощность) определяется следующим выражением:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{1}{12\pi\epsilon_0 \cdot c^3} \langle \ddot{p}^2 \rangle, \quad (1.2.2)$$

где  $W$  – энергия излучения,  $t$  – время,  $c$  – скорость света,  $\langle \ddot{p}^2 \rangle$  – среднее значение второй производной от дипольного момента по времени,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная (служит для согласования размерности в системе СИ).

Движение электрона по орбите является гармоническим, поэтому смещение электрона от положения равновесия также меняется по гармоническому закону  $r \sim r_0 \cdot e^{i\omega_0 t}$ , поэтому  $\ddot{p} = -\omega_0^2 \cdot p$ ,  $\langle \ddot{p}^2 \rangle = \frac{1}{2} \ddot{p}^2 = \frac{1}{2} \omega_0^4 \cdot p^2$ , т. е.

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\omega_0^4 \cdot e^2 r_0^2}{12\pi\epsilon_0 \cdot c^3}. \quad (1.2.3)$$

Если учесть, что энергия осциллятора

$$W = \frac{1}{2} m_e \omega_0^2 \cdot r_0^2, \quad (1.2.4)$$

то из (1.2.3) получим:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\omega_0^2 \cdot e^2}{6\pi\epsilon_0 \cdot c^3 m_e} W. \quad (1.2.5)$$

Решение (1.2.5) имеет вид

$$W(t) = W_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1.2.6)$$

где

$$\tau = \frac{6\pi\epsilon_0 \cdot c^3 m_e}{\omega_0^2 \cdot e^2} \quad (1.2.7)$$

– постоянная времени затухания излучения свободного атома.

Если такой атом помещен во внешнее электромагнитное поле  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ , где  $\vec{E}_0$  – амплитуда,  $\omega$  – частота электромагнитного поля, то его электрон будет совершать вынужденные колебания под действием силы  $\vec{E}$ . Пусть вектор  $\vec{E}$  направлен по оси  $x$ , тогда смещение электрона будет происходить по закону

$$x = x_0 e^{i\omega t},$$

где

$$x_0 = e E_0 / m_e \left[ (\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega \right], \quad (1.2.8)$$

а  $\gamma$  – коэффициент затухания (возникает за счет эффектов, тормозящих движение электрона, аналогично силе трения).

Вынужденные колебания заряда  $e$  создают индуцированный (т.е. наведенный внешним полем) дипольный момент

$$p = e \cdot x = \frac{e^2 E_0 \exp(i\omega t)}{m (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (1.2.9)$$

Воздействие внешнего электромагнитного поля на диэлектрик принято характеризовать индуцированной удельной поляризацией среды, которая по определению равна суммарному дипольному моменту единичного объема диэлектрика.

Удельная макроскопическая поляризация  $P$  среды, в единице объема которой содержится  $N$  осцилляторов (атомов), равна

$$P = Nex. \quad (1.2.10)$$

Излучение от синусоидально изменяющегося во времени диполя с дипольным моментом  $p$  эквивалентно излучению диполя Герца. Среднее значение потока энергии излучаемого им равно

$$\langle W \rangle = \frac{\omega^4 p^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} = \frac{\omega^4 e^4 E^2}{12\pi\epsilon_0 c^3 m_e^2 \left[ (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2 \right]}. \quad (1.2.11)$$

В классической электродинамике поляризация единичного объема среды выражается диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  или восприимчивость  $\chi$  в виде

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \cdot E = \epsilon_0 \chi \cdot E. \quad (1.2.12)$$

Таким образом,  $\epsilon$  или  $\chi$ , по сути, являются основными характеристиками диэлектрика с точки зрения его поведения во внешнем электрическом поле.

Величина  $\epsilon$  связана с показателем преломления среды  $n$  соотношением  $n = \sqrt{\epsilon}$ , Из (1.2.9) следует, что при наличии затухания  $\epsilon$  – комплексная величина. При этом

$$n^2 = 1 + Ne^2 \left[ \epsilon_0 m_e (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega) \right]^{-1}. \quad (1.2.13)$$

Учитывая, что  $n \cong 1$  (это выполняется для газообразных сред),

$$n^2 - 1 = (n + 1)(n - 1) \cong 2(n - 1),$$

и

$$n = 1 + Ne^2 \left[ 2\varepsilon_0 m_e (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega) \right]^{-1}. \quad (1.2.14)$$

Представим  $n = n' - i\kappa$ , и для амплитуды электромагнитной волны, распространяющейся вдоль оси  $z$  в среде с показателем преломления  $n$ , получим

$$E = E_0 \exp[i(\omega t - k_0 n z)] = E_0 e^{k_0 \kappa z} e^{i(\omega t - k_0 n' z)}. \quad (1.2.15)$$

Из (1.2.15) видно, что мнимая часть показателя преломления  $\kappa(\omega)$  описывает затухание амплитуды волны, т.е. поглощение ее энергии средой, а действительная часть  $n'$  – дисперсию волны, т.е. зависимость фазовой скорости  $V(\omega) = c/n'(\omega)$  от частоты.

Если в (1.2.14) разделить действительную и мнимую части, то получим

$$\kappa(\omega) = \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m_e} \cdot \frac{\gamma \cdot \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (1.2.16a)$$

и

$$n'(\omega) - 1 = \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m_e} \cdot \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (1.2.16b)$$

При близких значениях частот  $\omega_0$  и  $\omega$ , когда выполняется условие  $|\omega - \omega_0| \ll \omega_0$ , обе предыдущие формулы упрощаются

$$\kappa(\omega) = \frac{Ne^2}{8\varepsilon_0 m_e} \cdot \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (1.2.17a)$$

$$n'(\omega) - 1 = \frac{Ne^2}{4\varepsilon_0 m_e} \cdot \frac{(\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (1.2.17b)$$

Выражение (1.2.17a) описывает контур спектрального распределения энергии, поглощаемой молекулой вблизи резонансной частоты, т.е. вблизи частоты разрешенного колебательно-вращательного перехода.

Обычно поглощение света при его распространении в среде характеризуют коэффициентом поглощения  $\alpha$ , который определяет долю интенсивности излу-

чения, поглощаемой на малой длине пути  $dz$  в среде, в которой распространяется излучение.

Изменение интенсивности описывается законом Бугера

$$dI = -\alpha I dz \quad (1.2.18)$$

или

$$I(z) = I(0) \exp(-\alpha \cdot z). \quad (1.2.19)$$

### 1.3. Квантование энергии атомов и молекул

В соответствии с принципами квантовой механики атом или молекула может обладать лишь определенной величиной внутренней энергии, изменение которой происходит не непрерывно, а скачком при переходе из одного энергетического состояния в другое.

Простейшим примером квантовой системы является двухуровневая. Два возможных энергетических состояния (например, два энергетических уровня молекулы) 1 и 2 характеризуются энергиями  $E_1$  и  $E_2$ . Индексы 1 и 2 называются квантовыми числами и применяются для идентификации состояний квантовой системы.

Переходы между уровнями 1 и 2 могут происходить только тогда, когда система поглощает ( $1 \rightarrow 2$ ) или выделяет излучением ( $2 \rightarrow 1$ ) соответствующую энергию  $\Delta E = E_2 - E_1$ . Эта поглощаемая или выделяемая энергия является энергией электромагнитного излучения с частотой  $\nu = \Delta E/h$ , где  $h$  – постоянная Планка. Таким образом, если на молекулу в состоянии 1 подействовать электромагнитным излучением с частотой  $\nu = \Delta E/h$ , то молекула, поглотив квант электромагнитного излучения с энергией  $h\nu = \Delta E$ , перейдет в состояние 2. С другой стороны, если молекула находится в состоянии 2, то при переходе в состояние 1 она излучит квант электромагнитного излучения с частотой  $\nu$  и энергией  $h\nu$ .

Как отмечалось выше, в спектроскопии для измерения энергетических характеристик поглощенного или испущенного молекулами излучения обозначают энергию в  $\text{см}^{-1}$ . При этом выражение «энергия  $100 \text{ см}^{-1}$ » обозначает, что это энергия перехода, между двумя уровнями, расстояние между которыми  $\Delta E$  таково, что поглощенный или испущенный квант света имеет волновое число  $\bar{\nu} = 100 \text{ см}^{-1}$ .

Надо также заметить, что частота излучения, сопоставляемая энергии перехода, вовсе не означает, что столько же раз в секунду происходят переходы между энергетическими уровнями. Такой переход может произойти за определенный промежуток времени однажды или несколько раз, и при каждом переходе будет поглощаться или излучаться квант определенной частоты.

## 1.4. Коэффициенты Эйнштейна

Пусть молекула представляет собой двухуровневую квантовую систему (рис. 1.4.1), на которую действует электромагнитное излучение.

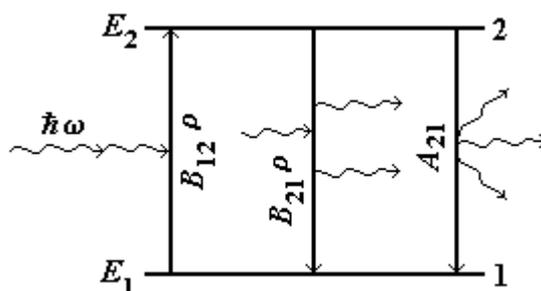


Рис. 1.4.1. Двухуровневая система в поле излучения

При поглощении молекулой фотона с энергией  $\hbar\omega = E_2 - E_1$  она переходит с нижнего энергетического уровня (1) на верхний (2). Вероятность поглощения в единицу времени  $dP_{12}/dt$  пропорциональна количеству фотонов с энергией  $\hbar\omega$  и выражается через спектральную плотность энергии электромагнитного излучения  $\rho(\omega)$  формулой

$$dP_{12}/dt = B_{12}(\omega) \cdot \rho(\omega) \quad (1.4.1)$$

Постоянный множитель  $B_{12}(\omega)$  называется коэффициентом Эйнштейна для поглощения.

Если молекула первоначально находится в состоянии 2, то поле излучения может вынудить молекулу перейти в состояние 1, испустив фотон с энергией  $\hbar\omega$ . Вероятность того, что молекула испустит фотон, записывается аналогично (1.4.1):

$$dP_{21}/dt = B_{21}(\omega) \cdot \rho(\omega), \quad (1.4.2)$$

где  $B_{21}(\omega)$  – коэффициент Эйнштейна для вынужденного излучения.

Молекула не может долго находиться в возбужденном состоянии, поскольку она стремится перейти в состояние с наименьшей энергией. В частности, находящаяся в состоянии 2 молекула может спонтанно (самопроизвольно) испустить фотон, причем в любом направлении. Вероятность этого процесса

$$\frac{dP_{21}^{cn}}{dt} = A_{21} \quad (1.4.3)$$

определяется коэффициентом Эйнштейна для спонтанного излучения или вероятностью спонтанного перехода.

Рассмотрим взаимосвязь между коэффициентами Эйнштейна. Если квантовая система может находиться на одном из  $\{i\}$  энергетических уровней, то общее количество молекул в единице объема  $N$  распределено по энергетическим уровням в соответствии с законом (распределением) Больцмана: число молекул, находящееся на  $i$ -м уровне с энергией  $E_i$ , равно

$$N_i = N g_i z^{-1} e^{-E_i/k\theta}, \quad (1.4.4)$$

причем  $\sum_i N_i = N$ . В (1.4.4)  $g_i$  – статистический вес уровня, который равняется кратности вырождения уровня;  $z$  – статистическая сумма

$$z = \sum_i g_i \exp(-E_i/k\theta), \quad (1.4.5)$$

которая обеспечивает выполнение условия  $\sum_i N_i = N$  в (1.4.4);

$\theta$  – температура газа в градусах Кельвина,  $k$  – постоянная Больцмана.

*Замечание.* Вырождение в квантовой механике заключается в том, что некоторая физическая величина  $L$ , характеризующая данную систему (атом, молекулу и т. п.), имеет одно и то же значение для различных состояний системы. Число таких различных состояний, которым отвечает одно и то же значение  $L$ , называют кратностью вырождения данной величины.

В квантовой механике важнейшим случаем является вырождение уровней энергии системы, когда система имеет определенное значение энергии, но при этом может находиться в различных состояниях. Например, для свободной частицы существует бесконечнократное вырождение энергии: энергия частицы определяется лишь численным значением импульса, направление же импульса может быть любым (т. е. может быть выбрано бесконечным числом способов). В данном примере проявляется связь между вырождением и физической симметрией системы: здесь эта симметрия есть равноправие всех направлений в пространстве.

Если в системе всего два невырожденных уровня  $N_1 + N_2 = N$ , то в случае стационарного взаимодействия электромагнитного излучения с единичным объемом двухуровневых молекул выполняется условие:

или  $=$ 

полная скорость поглощения
----------------------------

 $=$ 

полная скорость испускания
----------------------------

$$N_1 B_{12}(\omega) \rho(\omega) = N_2 B_{21}(\omega) \rho(\omega) + N_2 A_{21},$$

т. е.

$$[B_{21}(\omega) \rho(\omega) + A_{21}] N_2 = B_{12}(\omega) \rho(\omega) N_1, \quad (1.4.6)$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\hbar\omega/k\theta} . \quad (1.4.7)$$

Подставляя (1.4.7) в (1.4.6) и решая (1.4.6) относительно  $\rho(\omega)$ , получим

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{21}(\omega)} = \left[ \frac{g_1}{g_2} \frac{B_{12}(\omega)}{B_{21}(\omega)} e^{-\hbar\omega/k\theta} - 1 \right]^{-1} . \quad (1.4.8)$$

Из (1.4.8) следует, что

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21} , \quad (1.4.9)$$

и  $B_{12} = B_{21}$  – для невырожденных уровней 1 и 2;

$$A_{21} = \left( \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \right) B_{21}(\omega) . \quad (1.4.10)$$

Вероятность поглощения можно выразить через эффективное сечение поглощения  $\sigma_{12}$ , которое характеризует поглощение отдельной молекулы:

$$\alpha_{12} = \sigma_{12} \left( N_1 - N_2 \frac{g_1}{g_2} \right) . \quad (1.4.11)$$

Уравнение (1.4.11) показывает, что коэффициент поглощения квантовой системы определяется разностью заселенностей нижнего и верхнего уровней (в условиях термодинамического равновесия  $N_1 > N_2$ ).

Связь между  $\sigma_{12}$  и  $B_{12}(\omega)$  дается выражением

$$\int \sigma_{12}(\omega) d\omega = (\hbar\omega_{12}/c) B_{12}(\omega) . \quad (1.4.12)$$

## 1.5. Взаимодействие электромагнитного излучения с квантовыми системами

Анализ ограничим полуклассическим приближением описания взаимодействия электромагнитного излучения с молекулой, в котором последняя рассматривается как квантовая система, а электромагнитное поле описывается классической плоской электромагнитной волной с напряженностью электрического поля

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz). \quad (1.5.1)$$

Свойства молекулы во внешнем поле в таком подходе могут быть получены из решения уравнения Шрёдингера

$$i\hbar\partial\Psi/\partial t = \hat{H}\Psi, \quad (1.5.2)$$

где  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$  – гамильтониан молекулы, взаимодействующей с внешним полем,  $\hat{H}_0$  – гамильтониан невозмущенной молекулы,  $\hat{V}$  – оператор взаимодействия поля с молекулой.

*Замечание.* Уравнение Шрёдингера – основное динамическое уравнение нерелятивистской квантовой механики. В квантовой механике уравнение Шрёдингера играет такую же фундаментальную роль, как уравнения движения Ньютона в классической механике и уравнения Максвелла в классической теории электромагнетизма. Уравнение Шрёдингера описывает изменение во времени состояния квантового объекта, характеризуемого волновой функцией. Если известна волновая функция в начальный момент времени, то, решая уравнение Шрёдингера, можно найти ее в любой последующий момент времени.

Для квантовых систем, движение которых происходит в ограниченной области пространства, решения уравнения Шрёдингера существуют только для некоторых дискретных значений энергии, нумеруемых набором целых квантовых чисел.

Физический смысл имеет квадрат волновой функции, который определяет вероятность нахождения квантовой системы в данный момент времени в определенном состоянии и определенной области пространства.

Если  $\lambda \gg d_M$  ( $d_M$  – диаметр молекулы), то пространственным изменением поля в пределах одной молекулы можно пренебречь. В этом приближении оператор взаимодействия поля с молекулой имеет вид

$$\hat{V} = \vec{p}\vec{E}_0 = \vec{p}\vec{E}_0 \cos(\omega t), \quad (1.5.3)$$

где  $\vec{p} = -e\vec{r}$  – средний дипольный момент молекулы.

Полная волновая функция  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  выражается через линейную комбинацию собственных функций невозмущенного атома в виде

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n C_n(t) U_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (1.5.4)$$

и для двухуровневой системы

$$\Psi(r, t) = C_i(t) U_i(r) e^{-iE_i t/\hbar} + C_k(t) U_k(r) e^{-iE_k t/\hbar}, \quad (1.5.5)$$

где  $U_i$  и  $U_k$  – волновые функции стационарных состояний молекулы с энергиями  $E_i$ ,  $E_k$ , а коэффициенты  $C_i(t)$ ,  $C_k(t)$  описывают влияние внешнего поля на молекулу.

Вероятность того, что за время  $t$  молекула, находившаяся при  $t = 0$  в состоянии с энергией  $E_i$ , перейдет в состояние с энергией  $E_k \sim |C_k(t)|^2$ , равна:

$$|C_k(t)|^2 = (R_{ik}/2)^2 \left\{ 4(\omega_{ik} - \omega)^{-2} \cdot \sin^2[(\omega_{ik} - \omega)t/2] \right\}, \quad (1.5.6)$$

где

$$R_{ik} = -e r_{ik} E_0 / \hbar,$$

$$r_{ik} = \int U_i^* \vec{r} U_k d^3 \vec{r} \quad (1.5.7)$$

является матричным элементом оператора взаимодействия  $\hat{V} = \hat{p} \vec{E}$ . Его также называют матричным элементом дипольного момента молекулы для перехода  $i \rightarrow k$ . Он зависит от волновых функций  $U_i$  и  $U_k$  стационарных состояний молекулы с энергиями  $E_i$ ,  $E_k$  и определяется пространственным распределением зарядов в этих состояниях.

Из (1.5.6) видно, что  $|C_k(t)|^2$  зависит от расстройки частоты электромагнитного поля относительно центра линии  $\Omega = |\omega_{ik} - \omega|$  и растет  $\sim t^2$  при  $\omega_{ik} = \omega$ , т. е. в случае точного резонанса.

Если излучение немонахроматично, то вместо амплитуды поля  $E_0$ , которая относится к определенной частоте  $\omega$ , введем спектральную плотность энергии

$$\rho(\omega) = \varepsilon_0 E_0^2 / 2. \quad (1.5.8)$$

Интегрируя (1.5.8) по всем  $\omega$ , получим полную вероятность перехода  $i \rightarrow k$  за время  $t$ :

$$P_{ik}(t) = \int |C_k(t)|^2 d\omega = \frac{(e r_{ik})^2}{2 \varepsilon_0 \hbar^2} \int \rho(\omega) \left\{ \frac{\sin(\omega_{ik} - \omega)t/2}{(\omega_{ik} - \omega)/2} \right\}^2 d\omega. \quad (1.5.9)$$

Для широкополосного излучения можно считать  $\rho(\omega) \cong \text{const} \cong \rho(\omega_{ik})$  при небольших  $\Omega$ , тогда

$$P_{ik}(t) = \left( \pi e^2 / \varepsilon_0 \hbar^2 \right) r_{ik}^2 \rho(\omega_{ik}) t, \quad (1.5.10)$$

а вероятность поглощения в единицу времени

$$\frac{dP_{ik}}{dt} = \left( \pi e^2 / \varepsilon_0 \hbar^2 \right) r_{ik}^2 \rho(\omega_{ik}). \quad (1.5.11)$$

Из полученного соотношения следует, что поглощенная квантовой системой мощность пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента. Этот результат аналогичен (1.2.11): мощность поглощения классическим атомом также пропорциональна квадрату его дипольного момента.

Для того чтобы установить связь величины  $dP_{ik}/dt$  с коэффициентом Эйнштейна для поглощения, учтем, что при выводе выражений для коэффициентов Эйнштейна поле излучения предполагалось изотропным, а здесь мы рассматриваем плоскую электромагнитную волну.

Для случайных ориентированных молекул с дипольным моментом  $\vec{P}$  среднее значение  $P_z^2 = \vec{P}^2 / 3$ , поэтому для изотропного поля  $r_{ik}^2 \rho(\omega_{ik})$  в (1.5.11) надо разделить на 3.

Тогда, сравнивая (1.5.11) и (1.4.1), получим

$$dP_{ik}/dt = \rho(\omega_{ik}) B_{ik}(\omega), \quad (1.5.12)$$

т. е.

$$B_{ik}(\omega) = \left( \frac{\pi e^2}{3 \varepsilon_0 \hbar^2} \right) \left| \int U_i^* \vec{r} U_k d^3 r \right|^2. \quad (1.5.13)$$

В общем случае, когда в реальной молекуле состояния  $E_i$  и  $E_k$  могут быть вырождены, коэффициент Эйнштейна для перехода  $i \rightarrow k$  описывается выражением

$$B_{ik}(\omega) = \left( \frac{\pi e^2}{3 \varepsilon_0 \hbar^2} \right) \sum_{m=1}^{g_1} \sum_{n=1}^{g_2} |r_{im} k_n|^2 = \left( \frac{\pi e^2}{3 \varepsilon_0 \hbar^2} \right) S_{ik}, \quad (1.5.14)$$

здесь  $S_{ik}$  называется силой спектральной линии.

Для всех трех коэффициентов Эйнштейна их связь с силой линии дается выражением

$$A_{ik} = \left( \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{3\pi \varepsilon_0 \hbar C^3 g_i} \right) S_{ik} = \frac{16\pi^3 v_{ik}^3 \cdot e^2}{3\varepsilon_0 \hbar C^3 g_i} S_{ik}; \quad (1.5.15)$$

$$B_{ik}(\omega) = \left( \frac{\pi e^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2 g_i} \right) S_{ik}; \quad B_{ik}(\nu) = \left( \frac{2\pi^2 e^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2 g_i} \right) S_{ik}. \quad (1.5.16)$$

## 1.6. Структура молекулярных спектров

Полная энергия молекулы может быть представлена как сумма различных типов энергий, соответствующих различным видам движений и их взаимодействий.

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{эл-кол}} + E_{\text{эл-вр}} + E_{\text{кол-вр}} + \dots \quad (1.6.1)$$

где  $E_{\text{пост}}$  – энергия поступательного движения молекулы,  $E_{\text{эл}}$ ,  $E_{\text{кол}}$ ,  $E_{\text{вр}}$  – электронная, колебательная вращательная энергии,  $E_{\text{эл-кол}}$ ,  $E_{\text{эл-вр}}$ ,  $E_{\text{кол-вр}}$  – вклады в полную энергию, обусловленные взаимодействием движения электронов, ядер и вращения молекулы.

Энергия каждого типа движения квантуется, и соответствующий энергетический спектр определяет частоты, на которых происходит поглощение или излучение света молекулой.

Уровни энергии молекулы в отсутствии внешнего поля определяются стационарным уравнением Шредингера

$$\hat{H} \Psi = E \Psi, \quad (1.6.2)$$

где  $\hat{H}$  – гамильтониан молекулы, а  $\Psi$  – ее волновая функция:

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_R \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 + V(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \right], \quad (1.6.3)$$

где  $\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$  – оператор кинетической энергии электронов,  $\sum_R \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2$  – оператор кинетической энергии ядер,  $V(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$  – оператор полной потенциальной энергии, зависящий от координат всех электронов и ядер.

Для упрощения описания спектра сложной квантовой системы, какой является молекула, и решения уравнения (1.6.2) с гамильтонианом (1.6.3) применяют прием, позволяющий разделить относительно медленное движение системы ядер молекулы и значительно более быстрое движение электронов. Такое разделение физически обосновано тем, что отношение массы ядра к массе

электрона  $m_k/m_e \geq 1800$ , даже для самых легких молекул. Борном и Оппенгеймером введено соответствующее приближение, согласно которому полная волновая функция молекулы представляется в виде произведения

$$\Psi = \Psi_e \Psi_N, \quad (1.6.4)$$

где  $\Psi_e$  – волновая функция системы электронов, а  $\Psi_N$  – ядер.

Подставим  $\Psi = \Psi_e \Psi_N = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \Psi_N(\vec{R}_k)$  в (1.6.2) ( $\vec{r}_i$  – координаты электронов, а  $\vec{R}_k$  – ядер).

После подстановки учтем, что

$$\begin{aligned} \nabla_i^2 \Psi &= \nabla_i^2 \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \Psi_N(\vec{R}_k) = \Psi_N(\vec{R}_k) \nabla_i^2 \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \\ \nabla_k^2 \Psi &= \nabla_k^2 \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \Psi_N(\vec{R}_k) = \\ &= \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \nabla_k^2 \Psi_N(\vec{R}_k) + 2 \nabla_k \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \nabla_k \Psi_N(\vec{R}_k) + \Psi_N \nabla_k^2 \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \end{aligned}$$

$\nabla_k \Psi_e \cong 0$ ,  $\nabla_k^2 \Psi_e \cong 0$ , т.к.  $\Psi_e$  слабо зависит от  $\vec{R}_k$  из-за огромной разницы в массе электрона и ядра и очень быстрого движения электронов относительно ядер.

После пренебрежения членами  $\nabla_k \Psi_e$  и  $\nabla_k^2 \Psi_e$  уравнение (1.6.2) распадается на два

$$\sum_i \nabla_i^2 \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \{\varepsilon_i - V_e\} \Psi_e = 0, \quad (1.6.5a)$$

$$\sum_k \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 \Psi_N(\vec{R}_k) + \frac{2}{\hbar^2} \{\varepsilon - \varepsilon_e - V_N\} \Psi_N = 0, \quad (1.6.5b)$$

где  $\varepsilon_e$  – энергия электронной подсистемы,  $V_e$ ,  $V_N$  – потенциальная энергия электронов и ядер, соответственно,  $\varepsilon$  – полная энергия молекулы.

Волновая функция  $\Psi_N$  в первом приближении должна описывать вращения и колебания молекулы, а также взаимодействие колебательного и вращательного движений, т. е. именно те движения, которые отвечают за появление ИК спектров.

## 1.7. Форма контура спектральных линий в газах

Полный перечень характеристик спектральной линии включает:

– положение линии в спектре, измеряемое ее частотой, длиной волны или волновым числом;

- интенсивность линии, определяемая вероятностью вынужденного поглощения (испускания) и заселенностью уровней перехода;
- формой контура и его параметрами (ширина и сдвиг линии, ее асимметрия).

Линии в спектрах поглощения не являются строго монохроматичными. Мы всегда регистрируем некоторое спектральное распределение поглощенной интенсивности  $I(\omega)$  около центральной частоты  $\omega_0 = (E_i - E_k)/\hbar$ , которое определяется профилем коэффициента поглощения  $\kappa(\omega)$  (рис. 1.7.1).

Функция  $\kappa(\omega)$  при небольших отстройках частоты  $\omega$  от центра линии  $\omega_0$  называется контуром спектральной линии. Частотный интервал  $\delta\omega = |\omega_2 - \omega_1|$ , где частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  определяются из условия

$$\kappa(\omega_1) = \kappa(\omega_2) = \frac{\kappa(\omega = \omega_0)}{2} = \frac{\kappa_0}{2}, \quad (1.7.1)$$

называется шириной спектральной линии на полувысоте или просто шириной спектральной линии

$$\gamma = |\omega_2 - \omega_1| \text{ (Гц)}. \quad (1.7.2)$$

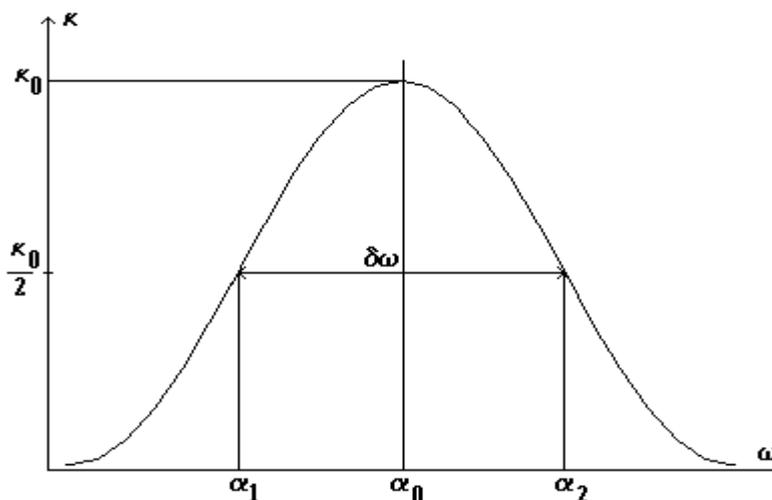


Рис. 1.7.1. Контур спектральной линии  $\kappa(\omega)$

Ширину линии можно выразить в единицах волнового числа

$$\gamma = \frac{(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)}{2\pi c} \text{ (см}^{-1}\text{)} \quad (1.7.3)$$

или длины волны

$$\gamma = \Delta\lambda = |\lambda_2 - \lambda_1| \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (1.7.4)$$

В англоязычной литературе обычно используют величину  $\gamma/2$ , которая обозначается HWHM – Half Width at Half Maximum, тогда как полная ширина линии  $\gamma$  обозначается FWHM – Full Width at Half Maximum.

Ширина линии поглощения в газовой среде (атмосфере), в основном, определяется следующими физическими эффектами:

- естественным уширением;
- эффектом Доплера;
- столкновительным уширением;
- столкновительным сужением (эффект Дике);
- уширением во внешних электромагнитных полях.

Остановимся более детально на первых четырех эффектах.

### 1.7.1. Естественная ширина линии

Возбужденная молекула может перейти в нижнее энергетическое состояние при спонтанном излучении.

Если описывать потерю энергии молекулой при переходе  $E_k \rightarrow E_i$  в модели затухания колебаний классического гармонического осциллятора с частотой колебаний  $\omega$ , массой  $m$  и жесткостью  $D$ , то амплитуда колебаний

$$x(t) = x_0 e^{-\gamma t/2} [\cos(\omega t) + (\gamma/2\omega) \sin(\omega t)], \quad (1.7.5)$$

частота затухающих колебаний

$$\omega = (\omega_0^2 - \gamma^2/4)^{1/2},$$

где  $\omega_0^2 = \frac{D}{m}$  немного меньше собственной частоты осциллятора  $\omega_0$ . При слабом затухании  $\gamma \ll \omega_0$ , можно в (1.7.5) считать, что  $\omega \cong \omega_0$ , а также пренебречь членом  $(\gamma/2\omega) \sin(\omega t) \ll \cos(\omega t)$ . Тогда амплитуда колебаний примет вид

$$x(t) = x_0 e^{-\gamma t/2} \cos(\omega t). \quad (1.7.6)$$

Вследствие постепенного затухания колебаний излучение классического атома уже не будет монохроматическим. Для того чтобы получить зависимость излучаемой интенсивности от частоты, т.е. вид распределения  $I(\omega)$ , проведем Фурье-преобразование (1.7.6).

Сначала представим  $x(t)$  в виде

$$x(t) = (2\pi)^{-1/2} \int_0^{\infty} A(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (1.7.7)$$

Тогда Фурье-образ  $x(t)$

$$A(\omega) = (2\pi)^{-1/2} \int_0^{\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt = (2\pi)^{-1/2} \int_0^{\infty} x_0 e^{-\gamma t/2} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} dt. \quad (1.7.8)$$

После интегрирования получим

$$A(\omega) = x_0 (8\pi)^{-1/2} \left\{ [i(\omega - \omega_0) + \gamma/2]^{-1} + [i(\omega + \omega_0) + \gamma/2]^{-1} \right\}. \quad (1.7.9)$$

Интенсивность  $I(\omega) \sim A \cdot A^*$  и включает члены, осциллирующие с частотой  $\omega - \omega_0$  и  $\omega + \omega_0$ . Если  $\omega - \omega_0 \ll \omega_0$  (область частот вблизи резонанса), то быстро осциллирующим с частотой слагаемым можно пренебречь, и получим

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \left[ (\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2 \right]^{-1}. \quad (1.7.10)$$

Выражение (4.10) называется лоренцовским контуром. Его ширина  $\delta\omega_{\text{ест}} = \gamma$ .

Мощность излучения затухающего осциллятора, как было показано ранее, равна

$$\overline{dW/dt} = -(\gamma/2) m x_0^2 \omega_0^2 e^{-\gamma t}, \quad (1.7.11)$$

т. е. время жизни такого осциллятора  $\tau \approx \frac{1}{\gamma}$ .

Среднее время жизни молекулярного уровня с энергией  $E_k$  за счет спонтанного испускания связано с коэффициентом Эйнштейна для спонтанного излучения  $A_k$  соотношением  $\tau \cong 1/A_k$ . При замене классической константы затухания осциллятора  $\gamma$  на вероятность спонтанного перехода в квантовой системе  $A_k$  выражение (1.7.10) правильно описывает форму контура линии поглощения, соответствующую переходу  $i \rightarrow k$ , или излучения (переход  $k \rightarrow i$ ).

Ширина спектральной линии при спонтанных переходах с уровня  $E_k$  равна

$$\delta\nu_{\text{ест}} = A_k/2\pi; \quad \delta\omega_{\text{ест}} = A_k. \quad (1.7.12)$$

Мощность, излучаемая квантовой системой на переходе  $E_k \rightarrow E_i$  в единице спектрального интервала  $d\omega$  при концентрации частиц  $N_k$ , дается выражением

$$\frac{dW_{ki}(\omega)}{dt} d\omega = \frac{1}{2\pi} \frac{N_k A_{ki} \cdot \hbar \omega_{ik} d\omega}{(\omega_{ik} - \omega)^2 + (A_k/2)^2}. \quad (1.7.13)$$

### 1.7.2. Столкновительное уширение и сдвиг спектральных линий

В общем случае время жизни уровней  $i$  и  $k$  обусловлено не только спонтанным излучением, но и релаксацией, причиной которой являются столкновения молекул в газе. Тогда контур линии и его ширина определяются суммарными константами распада уровней  $i$  и  $k$ , т. е. величинами

$$\gamma_{i,k} = \gamma_{i,k(\text{сп})} + \gamma_{i,k(\text{безизл})}. \quad (1.7.14)$$

Форма контура спектральной линии в этом случае определяется также контуром Лоренца:

$$g(\omega - \omega_{ik}) = \frac{(\gamma_i + \gamma_k)/2\pi}{(\omega - \omega_{ik})^2 + [(\gamma_i + \gamma_k)/2\pi]^2}. \quad (1.7.15)$$

Данная кривая удовлетворяет условию нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega - \omega_{ik}) d\omega \equiv 1. \quad (1.7.16)$$

С использованием (1.7.16) можно записать  $\kappa(\omega - \omega_{ik}) = \kappa_0 \cdot g(\omega - \omega_{ik})$ , где  $\kappa_0 = \kappa(\omega_{ik})$ .

В спектроскопической литературе часто используют и другую нормировку для лоренцовского контура

$$L(\omega - \omega_{ik}) = \Gamma^2 / [(\omega - \omega_{ik})^2 + \Gamma^2], \quad (1.7.17)$$

где  $\Gamma$  – НВНМ, а  $L(\omega = \omega_{ik}) = 1$ .

Суть явления столкновительного уширения и сдвига спектральных линий состоит в следующем. При столкновении молекулы с другой молекулой или атомом ее уровни  $E_i$  и  $E_k$  сдвигаются вследствие взаимодействия. В общем случае сдвиги этих уровней различны, они зависят от электрооптических характеристик молекул (например, дипольного момента) и эффективного радиуса столкновений  $\rho_{cm}$ , под которым будем понимать расстояние между центром масс поглощающей молекулы  $M_1$  и ее партнера по столкновению  $M_2$ .

За время столкновения молекула может поглотить или испустить квант света с частотой

$$\omega_{ik} = |E_i(\rho) - E_k(\rho)|/\hbar. \quad (1.7.19)$$

Обычно считается, что переход происходит за время, которое короче времени столкновения, т.е. за время перехода расстояние  $\rho$  не меняется.

В газовой среде значения  $\rho$  флуктуируют случайным образом с некоторым распределением вокруг среднего значения  $\bar{\rho}$ , зависящего от давления и температуры. При этом поглощенная средой мощность излучения  $I(\omega, \omega_{ik})$  имеет соответствующее распределение относительно наиболее вероятного значения  $\omega_{ik}(\bar{\rho})$ , которое в общем случае не совпадает с  $\omega_{ik}^0$ . Это обуславливает появление сдвига центра линии

$$\Delta\omega = \omega_{ik}^0 - \omega_{ik}(\bar{\rho}), \quad (1.7.20)$$

который зависит от величины и знака сдвига уровней  $E_i, E_k$ , возникающего при изменении расстояния  $\rho$ . При этом контур спектральной линии, соответствующий, например, спонтанному излучению на переходе  $k \rightarrow i$ , определяется выражением

$$I_{\text{сп}}(\omega) \sim \int A_{ik}(\rho) P(\rho) [E_k(\rho) - E_i(\rho)] d\rho,$$

где  $A_{ik}(\rho)$  – вероятность спонтанного перехода,  $P(\rho)$  – вероятность того, что расстояние между сталкивающимися молекулами  $M_1$  и  $M_2$  находится в интервале от  $\rho$  до  $d\rho$ .

Если столкновения между молекулами  $M_1$  и  $M_2$  приводят к тому, что энергия возбужденного состояния  $E_k$  переходит в кинетическую энергию, то полная вероятность распада уровня  $E_k$  равна

$$A_k = A_{ik} + \delta\omega_{\text{ст}}\rho, \quad (1.7.21)$$

где

$$\delta\omega_{\text{ст}} = 2\sqrt{2} \delta_{\text{ст}}^{ik} (\pi\mu k\theta)^{-1/2}, \quad (1.7.22)$$

$\rho$  – давление частиц  $M_2$ .

Из (1.7.21) видно, что полная вероятность перехода  $k \rightarrow i$  зависит от давления возмущающих молекул, поэтому

$$\gamma = \gamma_{\text{ест}} + \gamma_{\text{ст}} = \gamma_{\text{ест}} + \delta\omega_{\text{ст}}\rho. \quad (1.7.23)$$

Контур линии поглощения описывается лоренцовским профилем с шириной, заданной (1.7.23), и имеет вид (1.7.17), где  $\Gamma = \gamma_{\text{ест}} + \gamma_{\text{ст}}$ .

Количественное описание контура спектральной линии можно получить, используя модель Линдхольма. В этой модели возбужденная молекула  $M_1$  излучает как затухающий осциллятор, испытывающий столкновения с возмущающей частицей  $M_2$ . Неупругие столкновения приводят к уменьшению амплитуды колебаний, а упругие приводят к сбою фазы осциллятора.

Зависящие от времени затухающие колебания такого осциллятора будем описывать выражением

$$x(t) = x_0 e^{i\omega_0 t + i\eta(t) - \gamma t/2}, \quad (1.7.24)$$

где

$$\eta(t) = \int_0^t [\omega(t') - \omega_0] dt, \quad (1.7.25)$$

$\omega_0 = \omega_{ik}^0$ . Выражение (1.7.25) определяет сумму фазовых сдвигов за интервал времени от  $0$  до  $t$ . Если  $\gamma = 0$ , можно пренебречь затуханием амплитуды осциллятора на интервале от  $0$  до  $t$ . При этом полный сдвиг фазы колебаний осциллятора вследствие упругих столкновений складывается из большого числа случайных сдвигов за каждое отдельное столкновение со своим прицельным параметром  $\rho$ .

Средний сдвиг фазы за отдельное столкновение определяется функцией корреляции

$$\varphi(\tau) = \frac{1}{x_0^2} e^{-i\omega_0 \tau} \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x^*(t) x(t + \tau) dt \right) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} e^{i[\eta(t+\tau) - \eta(t)]} dt \right), \quad (1.7.26)$$

которая зависит от числа столкновений и среднего сдвига фазы за одно столкновение.

Если обозначить  $\Delta\eta = \eta(t + \tau) - \eta(t)$ , то (1.7.26) примет вид

$$\varphi(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} e^{i\Delta\eta} dt \right) = \langle e^{i\Delta\eta(\tau)} \rangle. \quad (1.7.27)$$

Тогда

$$d\varphi(\tau) = \varphi(\tau + d\tau) - \varphi(\tau) = \langle e^{i\Delta\eta(\tau + d\tau)} - e^{i\Delta\eta(\tau)} \rangle = \langle e^{i\Delta\eta(\tau)} (e^{i\varepsilon} - 1) \rangle, \quad (1.7.28)$$

где  $\varepsilon = \Delta\eta(\tau + d\tau) - \Delta\eta(\tau)$  – сдвиг фазы за время  $d\tau$ .

Если возникающий при столкновении сдвиг фазы не зависит от значения фазы  $\eta$  до столкновения (иными словами при столкновении теряется фазовая память), то

$$d\varphi(\tau) = \langle e^{i\Delta\eta(\tau)} (e^{i\varepsilon} - 1) \rangle = \langle e^{i\Delta\eta(\tau)} \rangle \langle e^{i\varepsilon} - 1 \rangle = \varphi(\tau) \langle e^{i\varepsilon} - 1 \rangle. \quad (1.7.29)$$

Проведем усреднение  $\langle e^{i\varepsilon} - 1 \rangle$  по всем возможным столкновениям. В газе с плотностью молекул  $N$  за время  $d\tau$  осциллятор испытывает

$$dP = 2\pi N \bar{v} \rho d\rho d\tau \quad (1.7.30)$$

столкновений, которые имеют прицельный параметр в интервале от  $\rho$  до  $\rho + d\rho$  и среднюю скорость относительного движения  $\bar{v}$ . Тогда

$$\langle e^{i\varepsilon} - 1 \rangle = 2\pi N \bar{v} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} [e^{i\eta(\rho)} - 1] \rho d\rho = N \bar{v} d\tau (\sigma_{\text{уш}} - i\sigma_{\text{сдв}}), \quad (1.7.31)$$

где  $\sigma_{\text{уш}}$  и  $\sigma_{\text{сдв}}$  – эффективные сечения уширения и сдвига, соответственно:

$$\sigma_{\text{уш}} = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} [1 - \cos \eta(\rho)] \rho d\rho, \quad (1.7.32)$$

$$\sigma_{\text{сдв}} = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \sin \eta(\rho) \rho d\rho, \quad (1.7.33)$$

а с учетом (1.7.31) после интегрирования (1.7.29) получим

$$\varphi(\tau) = \exp[-N\bar{v}(\sigma_{\text{уш}} - i\sigma_{\text{сдв}})\tau]. \quad (1.7.34)$$

После подстановки полученного выражения для  $\varphi(\tau)$  в (1.7.26) получим для спектральной зависимости поглощенной или излученной энергии выражение (контура спектральной линии)

$$I(\omega) = I_0 (N\bar{v}\sigma_{\text{уш}})^2 \left[ (\omega - \omega_0 - N\bar{v}\sigma_{\text{сдв}})^2 + (N\bar{v}\sigma_{\text{уш}})^2 \right]^{-1}. \quad (1.7.35)$$

Формула (1.7.35) описывает лоренцовский контур с полушириной на полувысоте (HWHM)

$$\gamma = N\bar{v}\sigma_{\text{уш}} \quad (1.7.36)$$

и сдвигом центра линии

$$\delta = N\bar{v}\sigma_{\text{сд}} \quad (1.7.37)$$

Если мы учтем наряду со спонтанным затуханием и неупругие столкновения, то их влияние на контур линии не изменит его вид. Контур остается лоренцовским

$$I(\omega) = I_0 \frac{\left(\gamma_{\text{ест}}/2 + \gamma_{\text{неупр}}/2 + N\bar{v}\sigma_{\text{уш}}\right)^2}{\left(\omega - \omega_0 - N\bar{v}\sigma_{\text{сдв}}\right)^2 + \left(\gamma_{\text{ест}}/2 + \gamma_{\text{неупр}}/2 + N\bar{v}\sigma_{\text{уш}}\right)^2}. \quad (1.7.38)$$

### 1.7.3. Доплеровское уширение, контур Фойгта, эффект Дике

В газах при низких давлениях, когда столкновения редки, основной вклад в уширение линий дает эффект Доплера.

Рассмотрим возбужденную молекулу, имеющую скорость  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ . Центральная частота линии излучения в системе отсчета, связанной с молекулой, равняется  $\omega_0$ . Для неподвижного приемника излучения она окажется равной

$$\omega_{\text{изл}} = \omega_0 + \vec{k}\vec{v}. \quad (1.7.39)$$

Здесь  $\vec{k}$  – волновой вектор испускаемого или поглощаемого излучения.

Если  $\vec{k}\vec{v} > 0$ , молекула движется в сторону приемника излучения и  $\omega > \omega_0$ , при  $\vec{k}\vec{v} < 0$  молекула удаляется и  $\omega < \omega_0$ .

Подобным образом сдвинута и частота, на которой молекула поглощает энергию электромагнитного излучения:

$$\omega_{\text{погл}} = \omega_0 + \vec{k}\vec{v}. \quad (1.7.40)$$

Если поглощающая молекула движется в направлении распространения волны, то  $\vec{k}\vec{v} > 0$  и  $\omega_{\text{пол}} > \omega_0$  и наоборот.

Рассмотрим ситуацию, когда направление оси  $z$  совпадает с направлением распространения света, т.е.  $\vec{k} = \left(0, 0, \frac{2\pi}{\lambda}\right)$ . В этом случае

$$\omega_{\text{погл}} = \omega_0(1 + v_z/c). \quad (1.7.41)$$

В состоянии теплового равновесия молекулы характеризуются максвелловским распределением по скоростям

$$n_i(v_z)dv_z = (N_i/\sqrt{\pi} \cdot v_0) e^{-(v_z/v_0)^2} dv_z, \quad (1.7.42)$$

где  $N_i$  – полное число молекул в состоянии с энергией  $E_i$ , а  $v_0 = (2k\theta/m)^{1/2}$  – наиболее вероятная скорость молекулы с массой  $m$  при температуре газа  $\theta$ .

Подставляя (1.7.41) в (1.7.42), получим, что число молекул, частоты поглощения которых находятся в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , равно

$$n_i(\omega)d\omega = (cN_i/\sqrt{\pi}v_0\omega_0) e^{-[c(\omega-\omega_0)/v_0\omega_0]^2} d\omega. \quad (1.7.43)$$

Излучаемая или поглощаемая молекулярным газом мощность  $\sim n_i(\omega)d\omega$ , и поэтому контур спектральной линии, уширенной вследствие эффекта Доплера, имеет вид

$$I(\omega) = I_0(\omega_0) e^{-[c(\omega-\omega_0)/v_0\omega_0]^2}. \quad (1.7.44)$$

Этот контур называется гауссовым (или доплеровским). Он характеризуется шириной

$$\gamma_D = 2(\ln 2)^{1/2} \omega_0 v_0 / c = \omega_0 (8k\theta \ln 2 / mc^2)^{1/2} \quad (1.7.45)$$

Выражение для  $I(\omega)$  можно записать через  $\gamma_D$

$$I(\omega) = I_0 e^{-(\omega-\omega_0)^2 / 0,36\gamma_D^2} \quad (1.7.46)$$

Сравним характерные значения  $\gamma_{\text{ест}}$ ,  $\gamma_{\text{ст}}$  и  $\gamma_D$  для колебательно-вращательных переходов в ИК области спектра.

Естественная ширина линий таких переходов очень мала ввиду того, что их времена жизни составляют  $\geq 10^{-3}$  с, т. е.  $\gamma_{\text{ест}} \sim 160$  Гц.

Для перехода между соседними колебательными состояниями молекулы  $\text{CO}_2$  с длиной волны  $\sim 10$  мкм ( $\omega_0 \sim 3 \cdot 10^{13}$  Гц) при  $\theta = 300$  К и массе молекулы 44 а.е. величина доплеровской ширины  $\gamma_D \sim 5,6 \cdot 10^7$  Гц.

Столкновительное уширение колебательно-вращательных переходов составляет несколько МГц/торр, и при атмосферном давлении существенно превосходит  $\gamma_D$ . Так, для колебательно-вращательных линий  $\text{H}_2\text{O}$  с частотами около  $10000 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 1$  мкм)  $\gamma_{\text{ст}} \sim 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ , а  $\gamma_D \sim 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, при атмосферном давлении выполняется условие

$$\gamma_{\text{ест}} \ll \gamma_D < \gamma_{\text{ст}} \cdot \quad (1.7.47)$$

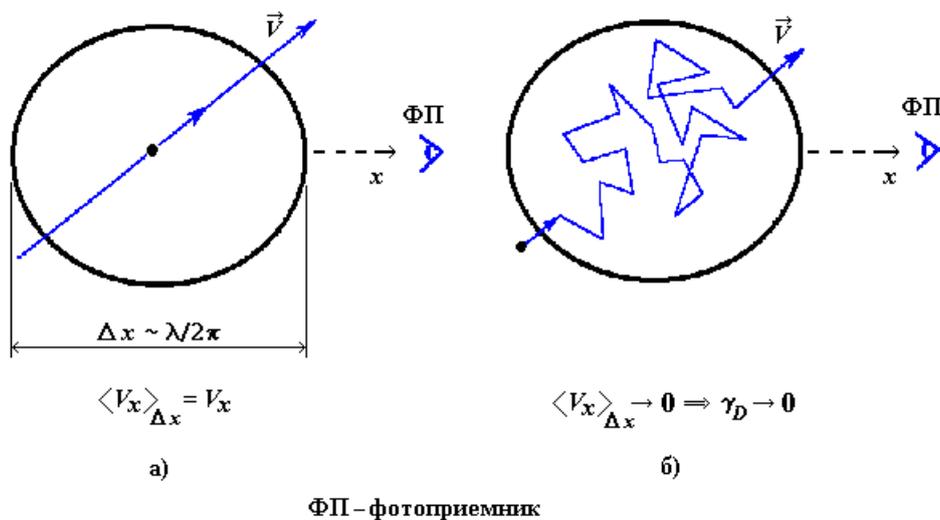
При снижении давления  $\gamma_{\text{ст}}$  уменьшается пропорционально  $P$ , и при низких давлениях в области  $P \leq 100$  Торр  $\gamma_D \sim \gamma_{\text{ст}}$  надо учитывать действие как доплеровского, так и столкновительного уширений. Такой контур называется фойгтовским и он представляет собой свертку доплеровского и лоренцовского контуров:

$$I(\omega, \omega_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (1.7.48)$$

где  $x = \sqrt{\ln 2} \frac{\omega - \omega_0}{\gamma_D}$ ;  $y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_{\text{ст}}}{\gamma_D}$ .

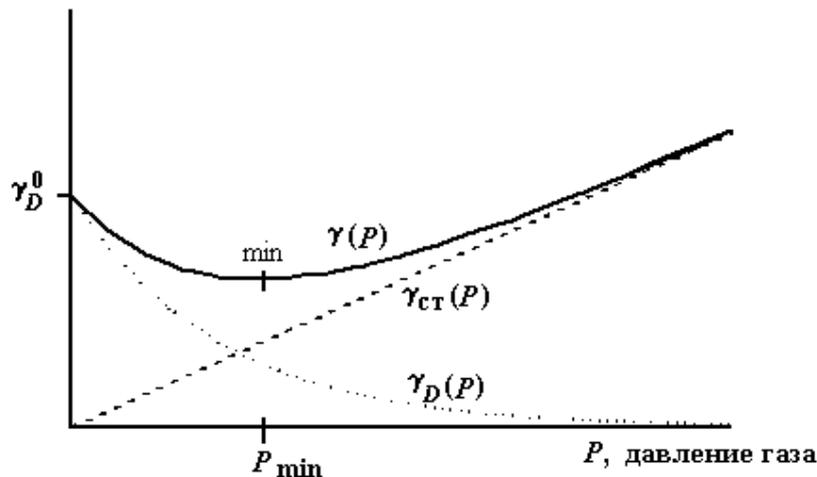
При  $\gamma_D \gg \gamma_{\text{ст}}$  (случай очень малых давлений)  $I(\omega, \omega_0)$  переходит в доплеровский контур, а при  $\gamma_{\text{ст}} > \gamma_D$  (большие давления) – в столкновительный (лоренцовский).

**Эффект Дике** (столкновительное сужение спектральных линий). Сам эффект Дике имеет место тогда, когда длина свободного пробега поглощающей или излучающей молекулы в газе меньше длины волны излучения. Тогда, как видно из рис. 1.7.1, значение  $\langle v_x \rangle$ , усредненное по области с характерным размером  $\lambda/2\pi$ , для молекулы, испытывающей столкновения, много меньше, чем та же величина для свободной молекулы, а это приводит к уменьшению доплеровской ширины.



**Рис. 1.7.1.** Схематическая иллюстрация усреднения скорости поглощающей молекулы в области  $\Delta x$  без столкновений (а) и при их наличии (б)

На рис. 1.7.2 показан качественный ход ширины контура линии поглощения в области малых давлений при столкновительном сужении.



**Рис. 1.7.2.** Зависимость ширины линии  $\gamma$  от давления газа  $P$  под действием эффекта Дике

В отличие от контура Фойгта, контур спектральной линии с учетом столкновительного сужения лучше описывается:

- контуром Галатри (случай мягких столкновений – вклад каждого отдельного столкновения мал, и скорость молекулы после столкновения коррелирует со скоростью молекулы после него, например, в случае когда масса поглощающей молекулы  $M_1$  велика по сравнению с массой буферной частицы  $M_2$ );
- контуром Раутиана – Собельмана (случай сильных столкновений, когда  $M_2$  превосходит  $M_1$ , а распределение скоростей после каждого соударения остается максвелловским, т. е. скорость молекулы  $M_1$  после столкновения никак не коррелирует со скоростью до столкновения).

Контур линии поглощения в модели Галатри  $G(\omega)$  имеет вид

$$G(\omega, \omega_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}R} \left[ \int_0^{+\infty} d\tau \exp \left\{ -ix'\tau - y\tau + \frac{1}{2z^2} (1 - \tau z - \exp(-z\tau)) \right\} \right], \quad (1.7.49)$$

а для модели Раутиана – Собельмана:

$$RS(\omega, \omega_0) = \text{Re} \left[ \frac{W(x', y + z)}{1 - \sqrt{\pi}zW(x', y + z)} \right]. \quad (1.7.50)$$

В этих выражениях использованы обозначения:  $X' = x - S$ ;  $x = (\omega - \omega_0) / \gamma_D$ ;  $y = \gamma_{ст} / \gamma_D$ ;  $z = \beta / \gamma_D$ ; где  $\beta = \beta_0 \cdot P$  ( $\beta_0$  коэффициент столкновительного сужения,  $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , а  $P$  – давление в атм),  $S = \delta / \gamma_D$  ( $\delta$  – сдвиг линии).

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Дайте квалификацию деления электромагнитных волн по спектральным интервалам.
2. Назовите основные характеристики электромагнитной волны и приведите их размерности в системе СИ.
3. Каковы механизмы уширения или сужения линии поглощения в газе.

### **Литература**

1. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэнде М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 3: Излучение. Волны. Кванты. Пер. с англ. Изд.5. М., 2008. 240 с.
2. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия. Изд. 3. М.: «Наука и образование». 2006. 528 с.
3. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. М.: Наука, 1985. 608 с.

## ЛЕКЦИЯ 2

### ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

#### 2.1. Вращение молекул

Вращение молекул определяет микроволновые спектры и спектры дальнего ИК диапазонов. Вращение молекул (как трехмерного тела) удобно рассматривать, разложив его на составляющие по трем взаимно перпендикулярным осям, проходящим через центр тяжести. Эти оси называются главными осями вращения, а молекула обладает тремя главными моментами инерции, относительно каждой из осей, которые обычно обозначают через  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$ .

Все молекулы можно классифицировать по форме (или по группам) в соответствии с относительными значениями их главных моментов инерции.

##### Линейные молекулы

Все атомы в таких молекулах расположены вдоль прямой линии.

Из наиболее распространенных молекул атмосферы линейную конфигурацию имеют  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ .



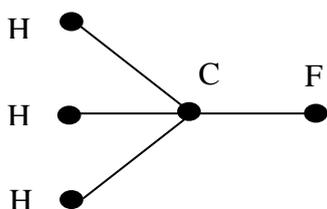
Три направления вращения могут быть выбраны следующим образом:

- A – вокруг направления связи;
- B – вращение концов молекулы в плоскости листа;
- C – вращение перпендикулярно плоскости листа.

Очевидно, что  $I_B = I_C$ ,  $I_A \cong 0$ , т. е. очень мал по сравнению с  $I_B$ ,  $I_C$ .

##### Симметричный волчок

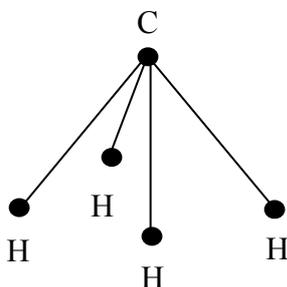
Примером такого волчка является молекула  $\text{CH}_3\text{F}$ .



Как и в случае линейной конфигурации, вращение такой молекулы в плоскости страницы и перпендикулярно ей идентично, т. е.  $I_B = I_C$ ,  $I_A \neq 0$ . Молекулы такого типа делятся на две подгруппы: вытянутый симметричный волчок ( $I_B = I_C > I_A$ ) и сплюснутый ( $I_B = I_C < I_A$ ).

### Сферический волчок

Для этого класса молекул выполняется условие ( $I_A = I_B = I_C$ ). Из атмосферных молекул представителем такого класса является молекула метана  $\text{CH}_4$ , имеющая форму тетраэдра.



### Асимметричные волчки

К этому классу относится большинство активных в поглощении молекул. У них  $I_A \neq I_B \neq I_C$  и к ним относятся такие важнейшие молекулярные составляющие атмосферы, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HDO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$  и др.

## 2.2. Вращательный спектр двухатомной молекулы

Рассмотрим простейший случай молекулярного ротатора – жесткую двухатомную молекулу, с расстоянием между атомами  $R$  и массой атомов  $m_1$  и  $m_2$  (рис. 2.1).

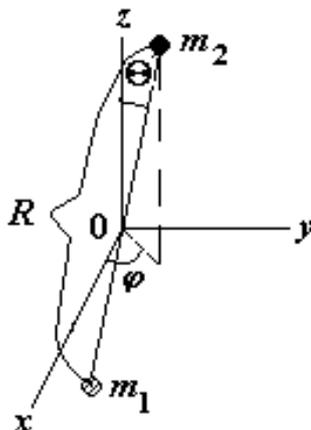


Рис. 2.1. Двухатомная молекула

Момент инерции такой молекулы относительно центра тяжести, находящегося в начальной точке систем координат,  $I = \mu R^2$ , где  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  – приведенная масса.

Приведенная масса, например, молекулы  $\text{HI}$ :

$$\mu = \frac{m_H \cdot m_I}{m_H + m_I} = \frac{127}{128} m_H = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг,}$$

$$a I_{HI} = \mu R^2 = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 2,56 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 4,25 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Вращательное уравнение Шредингера для нахождения собственных значений вращательной энергии

$$\hat{H}_{вр} \Psi_r = E_J \Psi_r \quad (2.1)$$

с гамильтонианом

$$\hat{H}_{вр} = -\frac{h^2}{2\mu R^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (2.2)$$

( $\theta$  и  $\phi$  – углы, обозначенные на рис. 2.1) дает следующее выражение для разрешенных уровней вращательной энергии

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi I} J(J+1) \text{ (Дж)}, \quad (2.3)$$

где  $J = 0, 1, 2, \dots$ ,  $I = I_B = I_C$ . Величина  $J$ , которая пробегает ряд целых положительных значений, начиная с нуля, называется вращательным квантовым числом. В уравнении разрешенные значения  $E_J$  выражены в Дж. Для описания вращательного спектра удобнее использовать соответствующие частоты  $\nu = \Delta E/h = (E_{J'} - E_J)/h$  (Гц) или волновые числа  $\bar{\nu} = \Delta E/hc$ . Если мы работаем со шкалой волновых чисел, то (2.3) можно преобразовать к виду

$$E_J = B \cdot J(J+1), \quad (2.4)$$

где  $B = \frac{h}{8\pi^2 I_B c}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) – вращательная постоянная.

В спектрах поглощения или излучения регистрируются частоты, значения которых определяются разностью значений энергии уровней, между которыми совершается переход. Пусть молекула первоначально находится в состоянии  $J = 0$ , из которого она, поглощая квант падающего на нее излучения, может перейти в состояние  $J = 1$ .

При этом поглощается энергия  $E_{J=1} - E_{J=0} = 2B - 0 = 2B$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и  $\bar{\nu} = 2B$   $\text{см}^{-1}$ .

В общем случае для перехода молекулы из состояния  $J$  в состояние  $J+1$  имеем

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1). \quad (2.5)$$

Для жесткого двухатомного ротатора разрешены только переходы, при которых величина  $J$  изменяется на 1, т. е.  $\Delta J = \pm 1$ . Из решения уравнения Шредингера (2.1) можно показать, что для  $\Delta J \neq \pm 1$  вероятность переходов равна 0, т. е. они спектроскопически запрещены.

Это следствие решения уравнения Шредингера называется **правилом отбора**.

Уравнение (2.5) показывает, что спектр поглощения (излучения) состоит из линий, соответствующих  $\bar{\nu} = 2B, 4B, 6B$  и т.д., т.е. является эквидистантным.

Вращательный спектр поглощения или излучения наблюдается лишь для молекул с различными атомами (несимметричные гетероядерные молекулы). Для симметричных гомоядерных молекул типа  $O_2, N_2, H_2$  вращательный спектр в обычных ситуациях отсутствует, т.к. у симметричной молекулы при вращении дипольный момент не изменяется, а, следовательно, нет и взаимодействия с полем излучения.

Исследование вращательного спектра позволяет определить вращательную постоянную  $B$ , а следовательно, величину момента инерции  $I_B = I = \mu R^2$ , а отсюда и значение радиуса двухатомной молекулы.

Модель жесткого ротатора является приближенной. С ростом вращательной энергии  $E_J$  увеличивается межъядерное расстояние  $R$  в силу того, что центробежная сила растягивает атомы. В реальных молекулах связь между атомами является нежесткой, что дает атомам возможность колебаться относительно положения равновесия. Силовая постоянная для простого гармонического движения определяется выражением

$$k = 4\pi^2 \omega^2 c \mu, \quad (2.6)$$

где  $\omega$  – частота колебаний атомов в молекуле.

Зависимость  $B(J)$  определяется величиной этой силовой постоянной. Чем слабее связаны атомы в молекуле, тем меньше  $R$ , и тем сильнее меняется  $R$  при увеличении  $E_J$ .

Решение уравнения Шредингера для нежесткой двухатомной молекулы дает следующие значения уровней вращательной энергии

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad (2.7)$$

где  $D = \frac{h^4}{32\pi^4 I^2 R^2 k}$  – постоянная центробежного растяжения.

С учетом (2.6) связь между  $B$  и  $D$  такова

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2}, \quad (2.8)$$

где  $\omega$  – частота колебаний связей.

Нежесткость связи не влияет на правила отбора, и они по-прежнему определяются условием  $\Delta J = \pm 1$ .

Аналитическое уравнение для энергии перехода имеет вид

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3, \text{ см}^{-1}. \quad (2.9)$$

Спектры нежесткого ротатора отличаются от спектра жесткого тем, что каждая последующая линия смещается в область низких частот, и это смещение пропорционально  $(J+1)^3$ :

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3. \quad (2.10)$$

Приведем величину силовой постоянной для молекулы HF с прочной связью H-F:  $R = 960 \text{ н} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Знание величин  $B$  и  $D$  позволяет определить, какому значению  $J$  отвечают линии в спектре, если одновременно регистрируются несколько переходов.

## 2.3. Вращательные спектры многоатомных молекул

### 2.3.1. Линейные молекулы

Для линейной молекулы  $I_A = 0$ ;  $I_B = I_C$ . Так же как для двухатомной молекулы значения энергии уровней определяются выражением (2.7). Все заключения, сделанные для двухатомных молекул, справедливы и для линейных, но есть и дополнительные свойства:

1.  $I_B$  и  $I_C$  у многоатомной молекулы значительно больше  $I_B, I_C$  у двухатомной. Это приводит к уменьшению  $B$  и большей плотности линий в спектре.
2. Для существования вращательного спектра молекула должна обладать дипольным моментом.
3. Линейная молекула, например OCS, характеризуется двумя расстояниями,  $R_{CO}$  и  $R_{CS}$ , но она имеет один момент инерции, определяющийся вращением вокруг оси, перпендикулярной оси молекулы. Из измерений структуры спектра может быть определена величина  $B$ , но, в отличие от двухатомной молекулы, по ней невозможно определить длину каждой из связей  $R_{CO}$  и  $R_{CS}$ .

### 2.3.2. Молекулы типа симметричного волчка

Для таких молекул  $I_B = I_C \neq I_A$ ,  $I_A \neq 0$ , и существуют два направления вращения, при которых молекула может изменять свою вращательную энергию, поглощая или испуская электромагнитное излучение. Это – вращение относительно главной оси симметрии и оси, перпендикулярной ей.

Для описания вращательной энергии нужны уже два квантовых числа – одно для вращения с моментом  $I_A$ , и другое для  $I_B$  или  $I_C$  (поскольку  $I_B = I_C$ ).

Математически удобнее применять квантовое число, которое характеризует **полный момент**, являющийся суммой моментов относительно двух выделенных осей вращения. Его называют полным квантовым числом  $J$ . Другое

квантовое число, обозначаемое  $K$ , определяет момент вращения относительно оси симметричного волчка.

По законам квантовой механики обе величины могут быть равными любому целому числу либо нулю, то есть  $J = 0, 1, 2, \dots, \infty$ . При этом на величину  $K$  накладывается следующее ограничение:  $|K| \leq J$ , т. е. при заданном моменте  $J$  могут реализовываться следующие значения  $K$ :

$$K = J, (J - 1), \dots, 0, \dots, -(J - 1), -J, \quad (2.11)$$

т. е. всего  $2J + 1$  значений.

Для жесткого симметричного волчка

$$E_{J,K} = BJ(J + 1) + (A - B)K^2, \text{ см}^{-1}, \quad (2.12)$$

$$\text{где } A, B = \frac{h}{8\pi^2 I_{A,B} \cdot C}.$$

$E_{J,K}$  зависит от  $K^2$ , т. е. для одного и того же  $|K|$ , независимо от знака + или -, энергия имеет одно и то же значение. Это значит, что все уровни с  $|K| \neq 0$  дважды вырождены (описываются разными волновыми функциями, но имеют одну энергию).

Правила отбора:  $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$ .

Положение спектральных линий на шкале волновых чисел (или частот) определяется следующим выражением, не зависящим от  $K$ .

$$\bar{\nu}_{J,K} = B(J + 1)(J + 2) + (A - B)K^2 - [BJ(J + 1) + (A - B)K^2] = 2B(J + 1). \quad (2.13)$$

Выражения (2.11) и (2.13) пригодны для модели жесткой молекулы. Влияние центробежного растяжения изменяет значения энергии уровней,

$$E_{J,K} = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 - D_J J^2(J + 1)^2 - D_{JK} J(J + 1)K^2 - D_K K^4, \quad (2.14)$$

где  $D_J, D_{JK}$  и  $D_K$  – малые поправки, учитывающие упругость связи.

Правила отбора сохраняются, и для частотного спектра имеем

$$\bar{\nu}_{J,K} = E_{J+1,K} - E_{J,K} = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2 \text{ см}^{-1}. \quad (2.15)$$

Спектр стал зависеть от осевого вращения (от  $K$ ). Хотя это вращение не изменяет симметрию молекулы, однако оно приводит к увеличению угла между связями и растягивает связи между атомами. Вследствие этого деформированная молекула имеет момент инерции, отличающийся от такового для недеформированной. Мы можем записать

$$\bar{\nu}_{J,K} = 2B_{\text{эфф}}(J + 1) = 2[B - 2D_J(J + 1)^2 - D_{JK}K^2](J + 1), \quad (2.16)$$

откуда видно, что  $D_J$  и  $D_{JK}$  являются поправочными членами к постоянной  $B$  и учитывают изменение момента инерции.

### 2.3.3. Молекулы типа асимметричного волчка

У этих молекул различны все три момента инерции  $I_A \neq I_B \neq I_C$ . Структура вращательных уровней энергии и вращательного спектра характеризуется большой сложностью и не описывается простыми аналитическими выражениями. Как правило, каждая молекула и ее спектр рассматриваются специально и для определения структуры и параметров спектра требуются достаточно сложные и трудоемкие расчеты.

Иногда асимметричный волчок рассматривают как промежуточный случай между сплюснутым и вытянутым симметричным волчками, однако этот подход не соответствует точности современного спектроскопического эксперимента.

Рассмотрим основные особенности структуры вращательного спектра на примере важнейшей для атмосферы молекулы  $H_2O$ , которая определяет поглощение электромагнитного излучения практически во всех спектральных диапазонах.

### 2.4. Вращательный спектр $H_2O$

Для молекул типа асимметричного волчка, в частности для легкой молекулы  $H_2O$ , вращение молекулы описывается переменными величинами – тремя углами Эйлера  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\chi$ , которые определяют положение системы координат  $Oxuz$ , жестко связанной с молекулой, относительно пространственной системы координат  $OXYZ$ . Система координат  $Oxuz$  выбирается следующим образом (рис. 2.2). Точка  $O$  находится в центре массы молекулы, ось « $u$ » – перпендикулярно плоскости молекулы, а « $x$ » и « $z$ » – в ее плоскости.

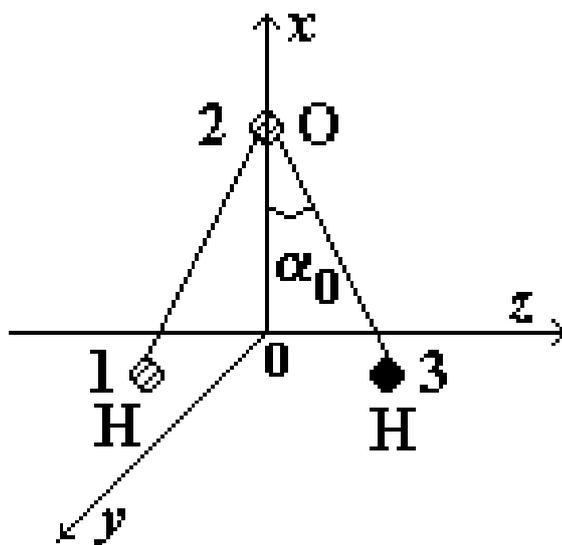


Рис. 2.2. Поглощение ядер и молекулы и молекулярная система осей для молекулы  $H_2O$

### Равновесные моменты инерции

$$\left. \begin{aligned} I_x^0 &= 2m \cdot r_0^2 \sin^2 \alpha_0 \\ I_z^0 &= 2m(m_2/\mu) \cdot r_0^2 \cos^2 \alpha_0 \\ I_y^0 &= I_x^0 + I_z^0 = 2m(m_2/\mu) \cdot r_0^2 (1 + \delta \sin^2 \alpha_0) \end{aligned} \right\}, \quad (2.17)$$

где  $\mu = 2m + m_2$ ;  $m = m_1 = m_3$  – масса атома водорода, а  $m_2$  – атома кислорода,  $\delta = 2m / m_2$ .

Вращательные постоянные

$$B_{x,y,z}^0 = h/8\pi^2 c I_{x,y,z} \quad (2.18)$$

определяют расстояние между линиями во вращательном спектре. Значения вращательных постоянных таковы:  $B_x^0 = 14,584 \text{ см}^{-1}$ ;  $B_y^0 = 9,324 \text{ см}^{-1}$ ;  $B_z^0 = 27,452 \text{ см}^{-1}$ ;

Вращательный гамильтониан уравнения Шредингера

$$\hat{H}_{\text{вр}} \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (2.19)$$

имеет вид

$$\hat{H}_{\text{вр}} = hc \left\{ \sum_{\alpha=x,y,z} B_{\alpha}^0 J_{\alpha}^2 \right\}. \quad (2.20)$$

Традиционно вместо обозначений вращательных постоянных  $B_x^0, B_y^0, B_z^0$  используют обозначения:  $B = B_x^0$ ;  $C = B_y^0$ ;  $A = B_z^0$ , причем  $A > B > C$ .

Сложность исследования вращательного спектра  $\text{H}_2\text{O}$  (и подобных ей молекул) состоит в том, что уравнение (2.19) при произвольных  $J$  не имеет аналитического решения для собственных значений энергии  $E(J, K_a, K_c)$ . Вращательными квантовыми числами  $J, K_a, K_c$  принято обозначать вращательные состояния. Квантовые числа  $K_a$  и  $K_c$  принимают значения от 0 до  $J$ ,  $0 \leq K_a \leq K_c$ , причем всегда должно выполняться  $K_a + K_c = J$  либо  $K_a + K_c = J + 1$ .

Явные выражения для энергии вращательных состояний можно найти в частном случае малых  $J$ . Тогда оператор

$$\hat{H}_{op} = \left[ A - \frac{B+C}{2} \right] \hat{J}_z^2 + \left[ \frac{B+C}{2} \right] \hat{J}^2 + \left[ \frac{B-C}{2} \right] (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2). \quad (2.21)$$

В (2.21) последнее слагаемое в явном виде описывает асимметрию молекулы. В частности, решая (2.19) с (2.21), можно найти для  $J = 1$ ,  $K_a = 0$ ,  $K_c = 1$ ,  $E(1,0,1) = B + C$ ; для  $J = 1$ ,  $K_a = 1$ ,  $K_c = 1$ ,  $E(1,1,1) = A + C$ ; и для  $J = 1$ ,  $K_a = 1$ ,  $K_c = 0$ ,  $E(1,1,0) = A + B$ .

Более глубокое описание методики расчетов вращательного спектра асимметричных волчков можно найти в монографиях Бахшиева и Ельяшевича, включенных в список литературы к данной лекции.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое приведенная масса и вращательная постоянная?
2. Что такое правила отбора в молекулярных спектрах?
3. Как учитывается нежесткость молекулы при расчете вращательного спектра?

### Литература

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия. Изд.3. М.: «Наука и образование», 2006. 528 с.
2. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учебное пособие: Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1974. 183 с.

## ЛЕКЦИЯ 3

### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

#### 3.1. Колебания двухатомной молекулы

Устойчивость структуры молекулы объясняется противодействием двух видов сил: силы отталкивания между положительно заряженными ядрами атомов, образующих молекулу, и их электронными облаками и силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого.

Равновесное расстояние  $R_0$  между ядрами определяется полным равенством сил отталкивания и притяжения. При этом полная энергия молекулярной системы минимальна.

Поведение связи между ядрами при ее деформации аналогично поведению пружины. Следуя этой аналогии, мы можем записать силу упругости в виде

$$f = -k(R - R_0), \quad (3.1)$$

где  $f$  – сила упругости,  $k$  – силовая постоянная,  $R$  – координата межъядерного расстояния. При этом энергия молекулы описывается параболой

$$E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2, \quad (3.2)$$

что совпадает с энергией простого гармонического осциллятора.

В приближении одномерного гармонического осциллятора уравнение Шредингера для двухатомной молекулы имеет вид

$$\frac{\partial \Psi_{\text{кол}}}{\partial R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \{E_{\text{кол}} - V(R)\} \Psi_{\text{кол}} = 0, \quad (3.3)$$

где  $E_{\text{кол}} = E_N - E_{\text{вр}}$ , а  $V(R)$  – потенциальная энергия двухатомной молекулы (рис. 3.1).

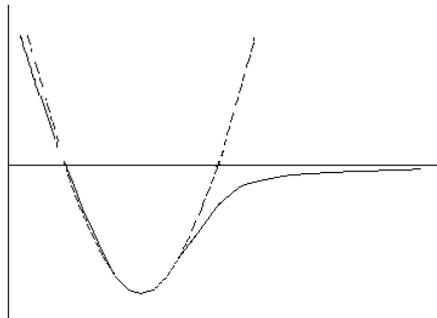


Рис. 3.1. Потенциальная энергия двухатомной молекулы

Для решения (3.3) разложим  $V(R)$  в ряд Тейлора по степеням  $R - R_0$

$$V(R) = V_0 + (R - R_0) \left( \frac{\partial V}{\partial R} \right)_{R=R_0} + \frac{1}{2} (R - R_0)^2 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{R=R_0} + \dots, \quad (3.4)$$

учтем, что  $\left( \frac{\partial V}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0$ .

и, ограничиваясь квадратичным членом разложения, получим,

$$V(R) = \frac{1}{2} k (R - R_0)^2, \quad (3.5)$$

где  $k = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{R=R_0}$  – эффективная жесткость осциллятора.

Подставляя (3.5) в (3.3), получим

$$-\frac{\partial}{\partial R^2} \Psi_{\text{кол}}(R) + \frac{2\mu}{\hbar} \left\{ E_{\text{кол}} - \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 \right\} \Psi_{\text{кол}}(R) = 0. \quad (3.6)$$

Это уравнение имеет однозначные решения только при

$$E_{\text{кол}} = \hbar \omega_{\text{кол}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad (3.7)$$

где  $\nu = 1, 2, \dots, n$  – колебательное квантовое число,

$$\left. \begin{aligned} \omega_{\text{кол}} &= \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{Гц}) \\ \bar{\omega}_{\text{кол}} &= \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{см}^{-1}) \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

– частота колебаний и соответствующее ей волновое число.

Молекула, состоящая из двух различных атомов, обладает дипольным моментом и поэтому может излучать или поглощать электромагнитную энергию при переходах из одного колебательного состояния. В такой молекуле возможны переходы, при которых изменение колебательного квантового числа равно  $\Delta\nu = \pm 1$ , т. е. переходы между соседними колебательными состояниями. Частота испущенного или поглощенного излучения при этом определяется выраже-

нием (3.8). Наименьшая колебательная энергия соответствует  $\nu = 0$  и равна  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{кол}}$  (Дж), если  $\omega_{\text{кол}}$  измеряется в Гц. Это означает, что колебательная энергия молекулы (и не только двухатомной) никогда не равна нулю, в отличие от классической механики, которая допускает, что молекула может иметь значение колебательной энергии, равной нулю.

### 3.2. Учет ангармоничности колебаний

Потенциальная функция реальной молекулы (рис. 3.1) отличается от такой для идеальной модели гармонического осциллятора.

Выражение, достаточно хорошо описывающее реальную зависимость  $V(R)$ , было введено Морзе и называется потенциалом Морзе:

$$V(R) = E_0 [1 - \exp\{a(R_0 - R)\}]^2, \quad (3.9)$$

где  $a$  – постоянная, типичная для данной молекулы, а  $E_0$  – энергия диссоциации.

Если в (3.3) подставить (3.9), то последовательность разрешенных уровней колебательной энергии будет описываться выражением

$$E_{\text{кол}} = \hbar \omega_{\text{кол}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_{\text{кол}} \cdot X_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \quad (3.10)$$

где  $X_e > 0$  – постоянная, характеризующая ангармоничность, т.е. меру отклонения реальной потенциальной функции  $V(R)$  от потенциальной функции ангармонического осциллятора.

Если представить (3.10) в виде

$$E_{\text{кол}} = \hbar \omega_{\text{кол}} \left\{ 1 - X_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right\} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.11)$$

и сравнить (3.11) с (3.7), то можно записать

$$E_{\text{кол}} = \bar{\omega}_{\text{кол}} \left\{ 1 - X_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right\}. \quad (3.12)$$

Из (3.12) видно, что уровни колебательной энергии ангармонического осциллятора сгущаются с ростом колебательного квантового числа  $\nu$ .

Энергия нулевого колебания ангармонического осциллятора

$$E_{\text{кол}}(\nu = 0) = \frac{1}{2} \bar{\omega}_{\text{кол}} \left( 1 - \frac{1}{2} X_e \right) \text{ см}^{-1} \quad (3.13)$$

отличается от таковой для гармонического осциллятора:  $E_{\text{кол}}(\nu = 0) = \frac{1}{2} \bar{\omega}_{\text{кол}}$ .

Правила отбора для переходов в ангармоническом осцилляторе имеют вид  $\Delta \nu = \pm 1; \pm 2; \pm 3, \dots$ .

### 3.3. Колебания многоатомных молекул

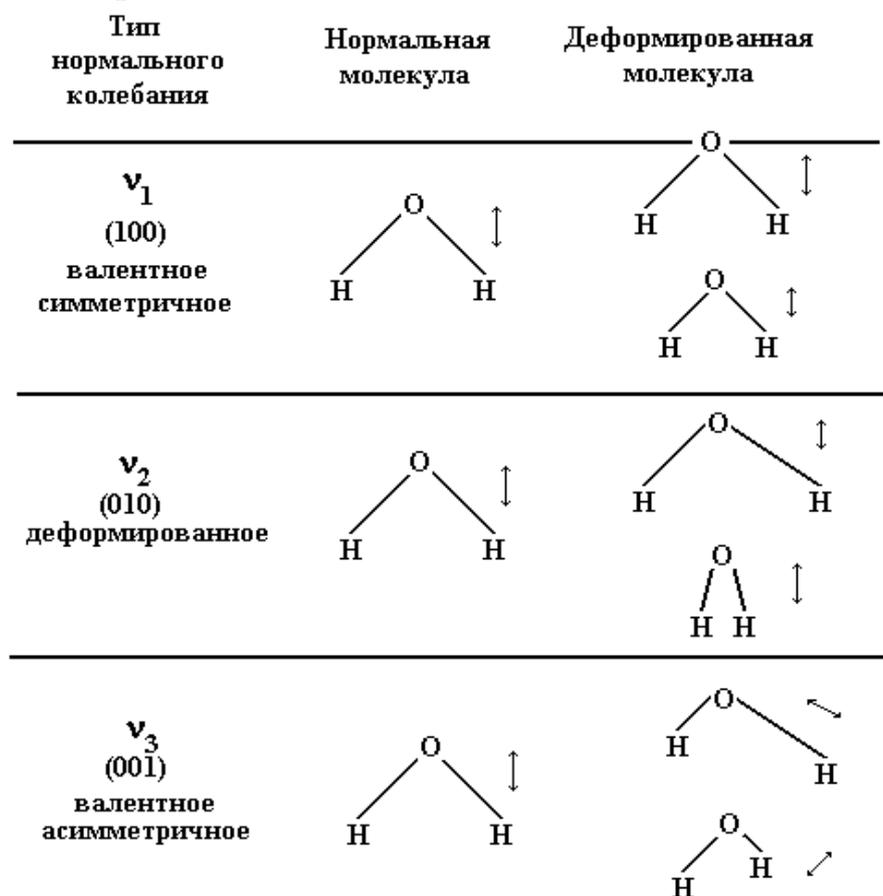
Многоатомная молекула, содержащая  $N$  атомов, обладает  $3N$  степенями свободы. Из них на поступательное движение приходится 3 степени свободы (3 пространственных координаты), на вращение нелинейной молекулы – так же 3 степени свободы (вращение относительно трех перпендикулярных осей). Таким образом, на оставшуюся форму движения – колебания ядер – в нелинейной  $N$ -атомной молекуле приходится  $3N - 6$  различных типов колебаний или колебательных мод.

Если молекула линейна, то она имеет всего 2 вращательные степени свободы, и на колебательное движение приходится  $3N - 5$  степеней свободы.

Колебания, которые изменяют длину связи между атомами, называются валентными, а те, что изменяют угол между связями – деформационными.

Рассмотрим вопрос о колебаниях трехатомной молекулы вновь на примере молекулы  $H_2O$ .

Три вида колебаний, показанные на рис. 3.2, называются нормальными колебаниями, или нормальными колебательными модами.



**Рис. 3.2.** Изменения формы молекул  $H_2O$  при нормальных колебаниях и соответствующие изменения дипольного момента

Частоты нормальных колебаний молекулы  $H_2O$  равны, соответственно,  $\nu_1 = 3651,7 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_2 = 1595,0 \text{ см}^{-1}$ ; и  $\nu_3 = 3755,8 \text{ см}^{-1}$ .

Рассмотрим пример вырожденных колебательных состояний в молекуле  $\text{CO}_2$ , которая также является одной из важнейших атмосферных молекул. Схема колебаний молекулы  $\text{CO}_2$  показана на рис. 3.3.

Тип нормального колебания	Нормальная молекула	Деформированная молекула
$\nu_1$ (100) валентное симметричное	$\text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O}$	$\text{C} \longleftarrow \text{O} \longrightarrow \text{C}$  $\text{C} \longrightarrow \text{O} \longleftarrow \text{C}$
$\nu_2$ (010) деформированное	$\text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O}$	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \downarrow \end{array}$ колебания атома С в плоскости листа  $\begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{C} \nearrow \text{O} \\ \swarrow \end{array}$ колебания атома С ⊥ плоскости листа
$\nu_3$ (001) валентное асимметричное	$\text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O}$	$\text{O} \longrightarrow \text{C} \longrightarrow \text{C}$  $\text{O} \longleftarrow \text{C} \longleftarrow \text{O}$

Рис. 3.3. Основные колебания молекулы  $\text{CO}_2$

Колебание  $\nu_2$  является дважды вырожденным, т.к. меняется только направление движения атома С (в плоскости и перпендикулярно плоскости), а энергия колебания одна и та же.

Симметричное валентное колебание не приводит к изменению дипольного момента, поэтому оно неактивно в поглощении энергии электромагнитного излучения.

Колебательное движение молекулы является суперпозицией отдельных колебательных мод, т. к. даже при  $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = 0$  возбуждены нулевые колебания каждой моды.

Спектр поглощения или испускания молекул состоит из полос, соответствующих каждой из  $3N - 6$  (нелинейная молекула) или  $3N - 5$  (линейная) основных частот.

Поскольку колебания молекул ангармоничны, то кроме основных частот в колебательном спектре могут присутствовать обертоны, т.е. колебания, частоты которых кратны основной частоте ( $2\nu_1, 3\nu_1, \dots$ ). Правилами отбора дополни-

тельно разрешаются переходы с суммарными и разностными частотами, т. е. в частотном спектре появляются комбинации типа

$$\nu_1 + \nu_2, \quad 2\nu_1 + \nu_3, \quad \nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3,$$

или

$$\nu_1 - \nu_2, \quad 2\nu_1 - \nu_2, \quad 2\nu_1 + \nu_2 - \nu_3, \text{ и др.}$$

Как правило, интенсивности таких составных или обертоновых полос значительно ниже, чем интенсивности полос, соответствующих основным типам колебаний.

### 3.4. Структура колебательно-вращательных спектров

#### 3.4.1. Колебательно-вращательный спектр двухатомной молекулы

Расстояние между вращательными уровнями типичной двухатомной молекулы составляет  $1 - 10 \text{ см}^{-1}$ , тогда как между колебательными  $\cong 1000 \text{ см}^{-1}$ .

Ввиду большой разницы в энергии колебаний и вращений молекулы в первом приближении можно считать, что эти движения независимы и колебательно-вращательная энергия есть сумма отдельных видов энергии

$$E_{\text{кол-вр}} = E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (3.14)$$

Взяв значения  $E_{\text{вр}}$  и  $E_{\text{кол}}$  для двухатомной молекулы в явном виде, получим

$$E_{J,\nu} = E_J + E_\nu = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \bar{\omega}_{\text{кол}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - X_e \bar{\omega}_{\text{кол}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.15)$$

Если  $B$  не зависит от  $J$  и  $\nu$  (приближение Борна-Оппенгеймера), то структура вращательных уровней в каждом из колебательных состояний идентична.

Правила отбора для комбинированных переходов, при которых одновременно изменяются колебательное и вращательное квантовые числа, сохраняются, т. е.

$$\Delta\nu = \pm 1; \pm 2; \text{ и т.д. } \Delta J = \pm 1. \quad (3.16)$$

Как правило, в двухатомной молекуле не могут иметь места переходы с  $\Delta J = 0$ , т. е. при изменении колебательного квантового числа должно изменяться и вращательное.

Для  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$  и  $J' \rightarrow J''$  имеем

$$\bar{\omega}_{J'J'', \nu=1, \nu=0} = BJ'(J'+1) + 1 \frac{1}{2} \bar{\omega}_{\text{кол}} - 2 \frac{1}{4} X_e \bar{\omega}_{\text{кол}} - \left\{ BJ''(J''+1) + \frac{1}{2} \bar{\omega}_{\text{кол}} - \frac{1}{4} X_e \bar{\omega}_{\text{кол}} \right\} = \bar{\omega}_0 + B(J'-J'')(J'+J''+1) \text{ см}^{-1}, \quad (3.17)$$

где  $\bar{\omega}_0 = \bar{\omega}_{кол} (1 - 2X_e)$ .

Так как  $\Delta J = \pm 1$ , то при  $\Delta J = +1$ , когда  $J' = J'' + 1$

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_{J', J'', v=1, v=0} &= \bar{\omega}_0 + 2B(J''+1) \text{ см}^{-1}, \\ J'' &= 0, 1, 2, \dots ; \end{aligned} \quad (3.18)$$

а при  $\Delta J = -1$ , когда  $J'' = J' + 1$

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_{J', J'', v=1, v=0} &= \bar{\omega}_0 - 2B(J'+1) \text{ см}^{-1}, \\ J' &= 0, 1, 2, \dots . \end{aligned} \quad (3.19)$$

Частота  $\bar{\omega}_0$  называется основной частотой (или центром полосы). Обобщая (3.18) и (3.19), можно записать

$$\bar{\omega}_{J, v} = \bar{\omega}_0 + 2Bm, \quad (3.20)$$

где  $m = \pm 1, \pm 2, \dots$ .

Уравнение (3.20) определяет вид комбинированного колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы.

Вообще, при рассмотрении других типов молекул (не только двухатомных) мы встретим переходы с  $\Delta J = 0, \pm 2$ . В спектроскопии принято следующее обозначение переходов, в зависимости от величины и знака  $\Delta J$ :

	$\Delta J = -2$	О-ветвь
	$\Delta J = -1$	Р-ветвь
Линии	$\Delta J = 0$	Q-ветвь
соответствующие	$\Delta J = +1$	Р-ветвь
	$\Delta J = +2$	S-ветвь

Отдельные линии ветвей колебательно-вращательной полосы принято характеризовать значением  $J''$  – вращательным квантовым числом нижнего колебательного состояния.

Если в двухатомной молекуле учесть ее нежесткость, т. е. ввести  $D$  - постоянную центробежного растяжения в (3.15), то

$$\bar{\omega}_{J, v} = \bar{\omega}_0 + 2Bm - 4Dm^3, \quad (3.21)$$

где  $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ .

### 3.4.2. Взаимодействие вращательного и колебательного движения

При вращении длина связи момент инерции молекулы и вращательная постоянная меняются. Увеличение колебательной энергии увеличивает среднюю длину связи, а это также приводит к появлению зависимости  $B$  от  $v$

$$B_v = B_0 - \alpha \left( v + \frac{1}{2} \right). \quad (3.22)$$

Малая положительная величина  $\alpha$ , подбирается для каждого типа молекулы. Выражение (3.22) с высокой точностью описывает зависимость  $B$  от колебательного квантового числа.

Колебания сложных многоатомных молекул можно разделить на два типа, в зависимости от того, какая составляющая дипольного момента изменяется. Правила отбора определяются отдельно для параллельных колебаний (изменяется компонента дипольного момента, параллельная главной оси вращения) и перпендикулярных (изменяется компонента дипольного момента, перпендикулярная главной оси вращения).

Правила отбора и энергия колебательно-вращательных переходов зависят от формы молекулы.

Правило отбора для реальных молекул:

Линейные молекулы

Параллельные колебания  $\Delta J = \pm 1; \quad \Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$   
 Перпендикулярные колебания  $\Delta J = 0; \quad \Delta v = \pm 1.$

Молекулы типа симметричного волчка

Параллельные колебания  $\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta k = 0; \quad \Delta v = \pm 1.$   
 Перпендикулярные колебания  $\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta k = \pm 1; \quad \Delta v = \pm 1.$

Для этих молекул при  $\Delta v = 1$  частоты вращательных переходов определяются выражениями:

$$\bar{\omega}_{J,v} = \bar{\omega}_{кол}^0 + 2B(J+1) + (A-B)(1 \pm 2k) \text{ см}^{-1}; \quad (3.23)$$

R-ветвь,  $\Delta J = +1; \quad \Delta k = \pm 1;$

$$\bar{\omega}_{J,v} = \bar{\omega}_{кол}^0 - 2B(J+1) + (A-B)(1 \pm 2k) \text{ см}^{-1}; \quad (3.24)$$

P-ветвь,  $\Delta J = -1; \quad \Delta k = \pm 1;$

$$\bar{\omega}_{J,v} = \bar{\omega}_{кол}^0 + (A-B)(1 \pm 2k) \text{ см}^{-1}; \quad (3.25)$$

Q-ветвь,  $\Delta J = 0; \quad \Delta k = \pm 1.$

Для других многоатомных молекул, в особенности для асимметричных волчков, задача о структуре колебательно-вращательного спектра в аналитическом виде, как правило, не решается. Информация о таких спектрах может быть получена из специализированных публикаций или спектроскопических баз данных.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Структура колебательных уровней двухатомной молекулы.
2. К чему приводит ангармонизм колебаний?
3. Как формируется колебательно-вращательный спектр?
4. Назовите типы колебаний трехатомных молекул.
5. Перечислите классификацию колебательных ветвей.

### **Литература**

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия. Изд.3. М.: «Наука и образование», 2006. 528 с.
2. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учебное пособие. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1974. 183 с.

## ЛЕКЦИЯ 4

### МОЛЕКУЛЫ-БИОМАРКЕРЫ

В выдыхаемом человеком воздухе содержится около 600 летучих соединений, в том числе молекулы-биомаркеры эндогенного (продуцируемого в организме) происхождения, механизмы образования или выделения которых обладают специфичностью, достаточной для исследования как нормальных, так и патологических процессов. Концентрация некоторых веществ, содержащихся в выдыхаемом воздухе у здоровых людей, представлена в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Концентрация некоторых веществ, содержащихся в выдыхаемом воздухе

Составляющая выдыхаемого воздуха	Средняя концентрация
Метан $\text{CH}_4$	2-10 ppm
Этан $\text{C}_2\text{H}_6$	0-10 ppb
Пентан $\text{C}_5\text{H}_{12}$	0-10 ppb
Окись азота NO	10-50 ppb
Оксид углерода CO	1-10 ppm
Карбонил сульфида CSO	0-10 ppb
Закись азота $\text{N}_2\text{O}$	1-20 ppb
Изопрен $\text{C}_5\text{H}_8$	50-200 ppb
Аммиак $\text{NH}_3$	0-1 ppm
Ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	0-1 ppm

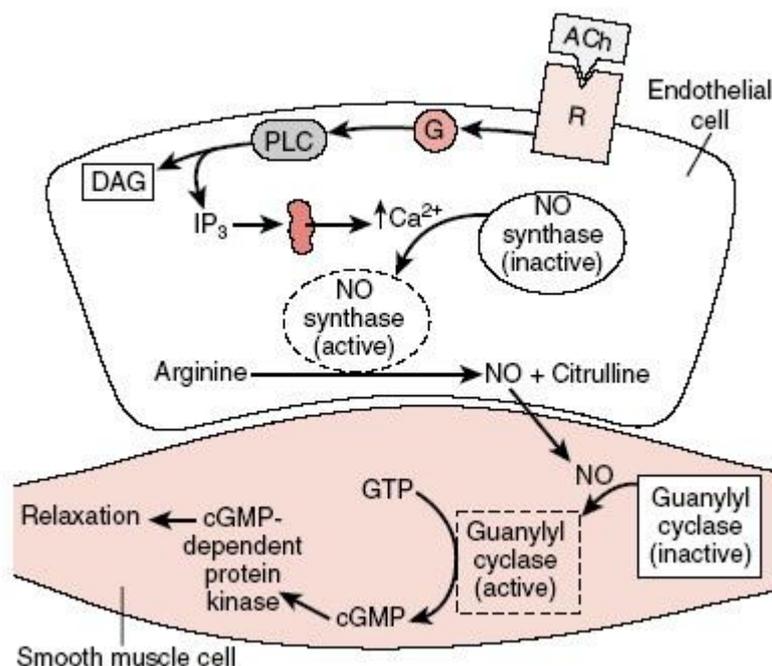
Роль некоторых из них, как маркеров определенных болезней, известна давно, например, появление ацетона в выдыхаемом воздухе характерно для сахарного диабета. Другие метаболиты, такие, например, как NO, находятся в центре повышенного внимания ученых последние 10–20 лет.

#### 4.1. Бронхиальная астма и NO как маркер аллергического воспаления дыхательных путей

Обострение астмы сопровождается увеличением выдыхаемого NO, активности NO-синтаз, а также высокотоксичного пероксинитрита (см. рис. 4.1). Установлена взаимосвязь между содержанием выдыхаемого NO и повышенной готовностью бронхов к спазму, с одной стороны, и количеством противовоспалительных клеток – эозинофилов в мокроте, с другой [1].

NO в выдыхаемом воздухе повышается при аллергическом воспалении и снижается после лечения. Определение активности синтеза NO может быть полезным в диагностике кашлевого варианта бронхиальной астмы. У таких паци-

ентов содержание NO в выдыхаемом воздухе значительно выше, чем у пациентов с кашлем неастматического происхождения.



**Рис. 4.1.** Регуляторный каскад с участием оксида азота в клетках эндотелия и гладких мышц (схема приводится из [2])

С другой стороны, уровень NO почти не меняется при пневмонии, муковисцидозе, хроническом обструктивном бронхите.

В целом исследования подтверждают, что выдыхаемый NO – маркер аллергического воспаления, отражающий тяжесть бронхиальной астмы, период болезни (обострение или ремиссия) и эффективность лечения. Федеральное агентство по безопасности лекарственных средств США рекомендовало измерение NO в выдыхаемом воздухе в качестве инструмента диагностики бронхиальной астмы и контроля за ее лечением.

## 4.2. Биомаркеры хронической обструктивной болезни легких

Изменение состава выдыхаемого воздуха при хронической **обструктивной болезни легких (ХОБЛ)** определяется развитием системного воспаления с вовлечением ряда органов и тканей.

**Маркерами воспаления** при ХОБЛ являются субстраты-свидетели повышенной функциональной активности нейтрофилов: С-реактивный белок (СРБ) [3], фибриноген, ИЛ-6, ИЛ-8, фактор некроза опухоли альфа (ФНОα) [4], лейкотриен В<sub>4</sub> – ЛТВ<sub>4</sub> [5]. Уровни данных биомаркеров ассоциированы с показателями, отражающими тяжесть течения заболевания.

**Маркеры нарушения метаболизма в скелетной мускулатуре** характеризуют степень снижения массы тела у пациентов с ХОБЛ. Этот процесс сопровождается системным воспалением, связанным с повышением ФНОα

(в 9 раз по сравнению с нормой), а также снижением uncoupling protein-3, участвующим в энергетическом обмене мышечных клеток [6].

Уровень 8-изопростана в конденсате выдыхаемого воздуха может рассматриваться как биомаркер **оксидативного стресса**. У пациентов с ХОБЛ он в 1,8 раза выше, чем у здоровых курильщиков [7].

### 4.3. Биомаркеры инфекционных болезней легких

К маркерам **острой пневмонии** относят монооксид углерода (СО), продукты перекисного окисления липидов (ПОЛ), цитокины и микроэлементы.

**Эндогенный СО** образуется в результате ферментативно-управляемого распада гем-содержащих соединений (см. рис. 4.2). Основная его продукция обусловлена гемолизом эритроцитарного гема и миоглобина в ходе эритропоэза, направленного на устранение стареющих клеток крови. Небольшие его количества образуются за счет перекисного окисления липидов, фотоокисления, а также активности ксенобиотиков и некоторых бактерий [8].

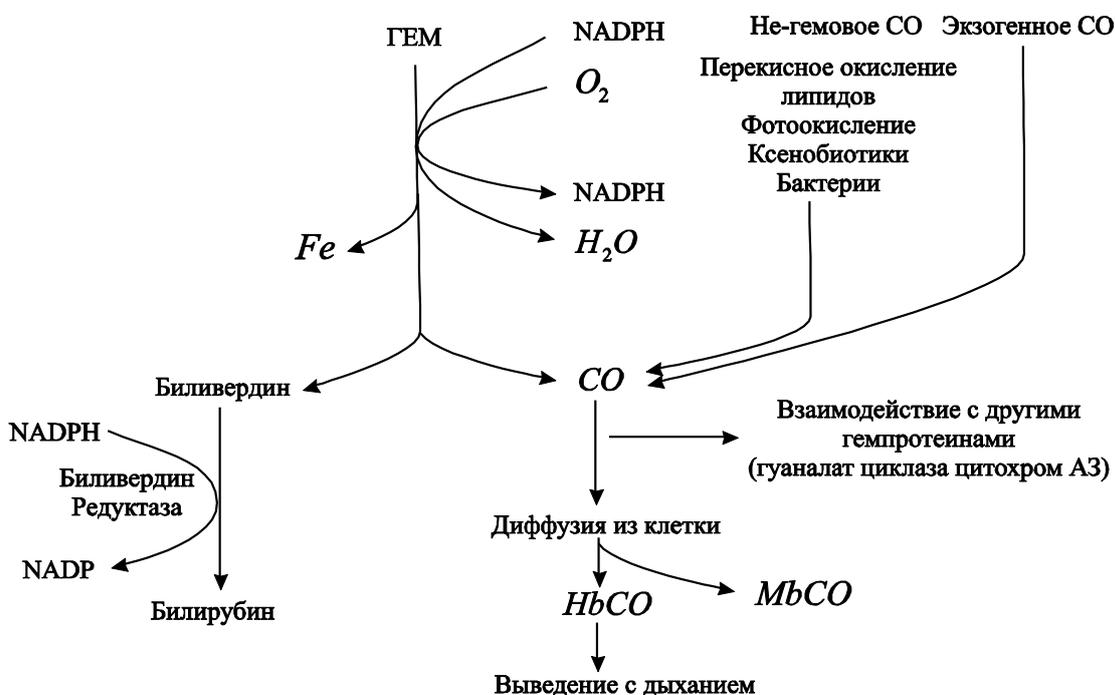


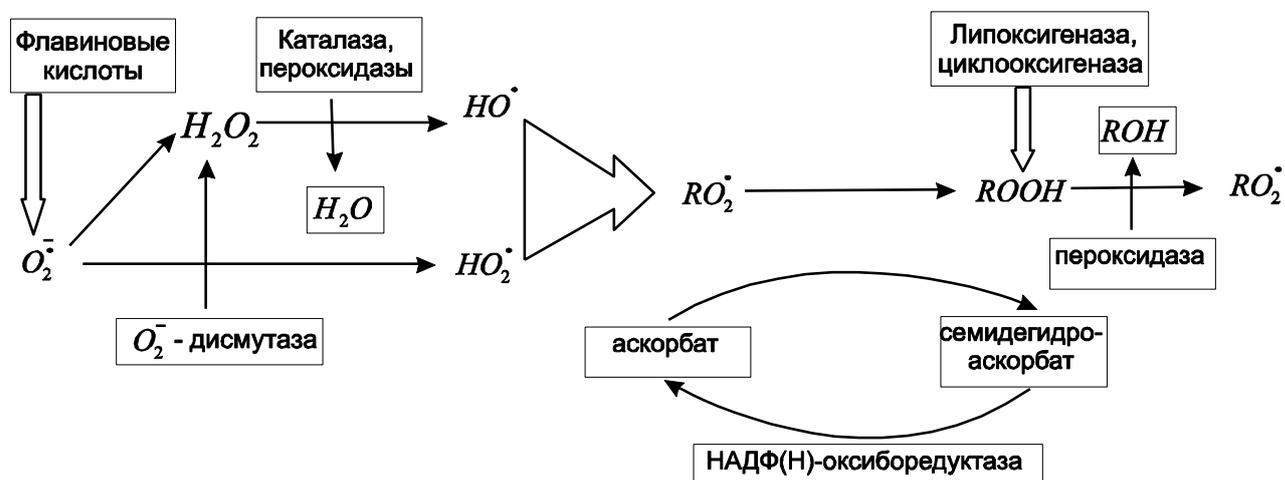
Рис. 4.2. Метаболизм СО в организме (схема приводится из [10])

Эндогенный СО – участник нескольких процессов, в связи с чем он позиционируется как специфический маркер ряда патологий. Во-первых, СО является сигнальной молекулой, регулирующей продукцию нейромедиаторов и гормонов.

Во-вторых, СО разделяет с  $O_2$  общую систему транспорта и буферирования, что позволяет использовать его как маркер при исследовании механизмов транспорта кислорода. Этот феномен имеет значение в случае интерстициальной пневмонии, когда снижение скорости выделения СО с выдыхаемым воздухом коррелирует с уменьшением диффузии  $O_2$  через легочную мембрану ввиду специфичного для этой болезни ее утолщения.

В-третьих, существуют предположения, что СО образуется при воспалении и поэтому может быть использован как маркер работы антиоксидантной системы. Наконец, в-четвертых, основная функция молекул СО определяется их ролью в регуляции обновления клеток крови [9].

Отмечают существенный рост **продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ)** при остром воспалении и обострении хронических процессов в легочной ткани. При пневмонии концентрация первичных продуктов перекисного окисления липидов возрастает более чем в 5 раз, отмечаются значимые уровни концентрации вторичных продуктов. Показатели содержания ненасыщенных липидов, напротив, снижаются. Так, у больных острой пневмонией стеариново-олеиновый показатель в начальной фазе болезни выше, чем при хронических инфекционных процессах в легких. Данные изменения обусловлены перераспределением липидных фракций конденсата выдыхаемого воздуха в процессе воспаления. При хронической легочной инфекции уровень эфиров холестерина, свободных жирных кислот выше, чем при острой пневмонии [11] (см. рис.4.3).



**Рис. 4.3.** Схема генерирования и утилизации активных форм кислорода и перекисей и перекисей липидов ферментативными системами тканей млекопитающих (схема приводится из [12])

Воспаление в легочной ткани сопровождается изменением **элементного состава** конденсата выдыхаемого воздуха: содержание бора уменьшается на 85,3%, хрома – на 95,1%, меди – на 95%, железа – на 86,2%, марганца – на 89,2% и стронция – на 93,9% [13]. Такое снижение связано с изменением обменных процессов в легочной ткани при воспалении. При пневмонии происходит дополнительное разведение трахеобронхиального секрета, увеличивается трансмембранное перемещение ионов натрия и воды в интерстиций легких и пространство альвеол под действием фактора некроза опухоли и других цитокинов. В результате усиливается гипотоничность конденсата выдыхаемого воздуха.

Высококочувствительным, но низкоспецифичным маркером **туберкулеза легких** в выдыхаемом воздухе является повышение содержания перекиси водорода [14]. Опубликованы данные о повышении содержания простагландинов

E2 и F2альфа в конденсате выдыхаемого воздуха у больных туберкулезом [15]. В целом результаты, касающиеся маркеров туберкулеза легких, малочисленны.

Когда речь идет об инфекционном воспалении дыхательного тракта, включая туберкулез легких, можно использовать принципы поиска маркеров, связанные с особенностями жизнедеятельности возбудителей.

Причиной инфекций дыхательных путей человека являются разнообразные микроорганизмы – бактерии, микоплазмы, вирусы, грибы и даже простейшие. Среди них наиболее часто встречаются стрептококки, стафилококки, клебсиеллы, микобактерии, грибок Кандида. Будучи живыми существами, микроорганизмы обладают своим метаболизмом. Для получения энергии многие из них используют своеобразный тип дыхания – брожение, в результате образуются различные продукты, в том числе и газы. Например, стафилококк выделяет  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , кишечная палочка –  $\text{CO}_2$  (при наличии в среде глюкозы), индол,  $\text{NO}_2$ , синегнойная палочка –  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Оказывая повреждающее действие на окружающие ткани, выделяемые газы нарушают жизнедеятельность клеток, что сопровождается появлением продуктов распада. В итоге газовый состав выдыхаемого воздуха у больных с бронхо-легочной патологией изменяется. Данный феномен может стать основой для разработки новых подходов к диагностике, если применить новые технологии высокочувствительных методов индикации.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Маркером каких патологий является  $\text{NO}$ , содержащийся в выдыхаемом воздухе?
2. Какие метаболиты являются маркерами воспаления при ХОБЛ?
3. При каких процессах образуется эндогенный  $\text{CO}$ ?
4. О чем может свидетельствовать наличие перекиси водорода в выдыхаемом воздухе?

### **Литература**

1. Пономарев Ю.Н., Кистенев Ю.В., Огородова Л.М. и др. Диагностика воспалительных процессов в органах дыхания на основе анализа состава выдыхаемого воздуха – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. 181 с.
2. Gandhi S.K., Powers J.C., Nomeir A.M. et al. The pathogenesis of acute pulmonary edema associated with hypertension. *N. Engl. J. Med.* 2001; 334: 17–22.
3. Karadag F., Kirdar S., Karul A.B. et al. The value of C-reactive protein as a marker of systemic inflammation in stable chronic obstructive pulmonary disease. *Eur. J. Intern. Med.* 2008; Mar. (19, 2): 104–108.
4. Franciosi L.G., Page C.P., Celli B.R. et al. Markers of disease severity in chronic obstructive pulmonary disease. *Pulm. Pharmacol. Ther.* 2006; 19 (3): 189–199.
5. Daldegan M.B., Teixeira M.M., Talvani A. Concentration of CCL11, CXCL8 and TNF-alpha in sputum and plasma of patients undergoing asthma or chronic obstructive pulmonary disease exacerbation. *Braz. J. Med. Biol. Res.* 2005; Sep (38, 9): 1359–1365.

6. Di Francia M., Barbier D., Mege J.L. et al. Tumor necrosis factor-alpha levels and weight loss in chronic obstructive pulmonary disease. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 1994; Nov (150, 5, Pt 1): 1453–1455.
7. Gosker H.R., Schrauwen P., Hesselink M.K. et al. Uncoupling protein-3 content is decreased in peripheral skeletal muscle of patients with COPD. *Eur. Respir. J.* 2003. Jul (22, 1): 88–93.
8. Kinnula V.L., Puumets H., Myllärniemi M. et al. 8-Isoprostane as a marker of oxidative stress in nonsymptomatic cigarette smokers and COPD. *Eur. Respir. J.* 2007; Jan (29, 1): 51–55.
9. Аляви А. Л., Курбанова Г. А. Состояние обмена оксида азота при включении N-ацетилцистеина в комплексную терапию больных внебольничной пневмонией. *Проблемы туберкулеза и болезней легких.* 2007; 9.
10. Шулагин Ю.А., Степанов Е.В., Чучалин А.Г., Бабарсков Е.В., Дьяченко А.И., Павлов Б.Н. Лазерный анализ эндогенного СО в выдыхаемом воздухе. *Труды института общей физики им. А.М. Прохорова.* 2005; 61.
11. Vreman H.J., Mahoney, Stevenson D.K. Carbon monoxide and carboxyhemoglobin. *Adv. Pediatrics.* 1995; 42: 303–334.
12. Алякринская М.Д., Комар С.И. Клиническое значение определения продуктов свободнорадикального окисления в конденсате выдыхаемого воздуха у больных внегоспитальной пневмонией. *Известия Челябинского научного центра.* 2007; 1 (35).
13. Зенков Н. К., Ланкин В. З., Меньщикова Е. Б. Окислительный стресс. М.: Наука, 2004: 343.
14. Хасина М.Ю., Киселев В.И. Состояние минерального обмена в легких при пневмонии по данным исследования конденсата выдыхаемого воздуха. *Pacific Medical Journal.* 2006; 2: 19–21.
15. Kharitonov Sergei A., Barnes Peter J. Exhaled Markers of Pulmonary Disease. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 2001; 163 (7, June): 1693–1722.
16. Protsiuk R.H., Slyvka V.I., Shapovalov V.P. Interrelation between levels of eicosanoids and tachykinins in the expired air condensate in the obstructive type respiratory insufficiency in patients with destructive pulmonary tuberculosis. *Lik. Sprava.* 2000; Oct-Dec (7-8): 27–30.

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

## ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГАЗОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

**Цель работы:** познакомиться на практике с методом дифференциального поглощения и определить концентрацию углекислого газа в атмосфере.

### I. Теоретическая часть

#### 1. Метод дифференциального поглощения

Метод дифференциального поглощения (МДП) впервые был предложен и реализован на практике Счетлендом для лазерного зондирования водяного пара атмосферы. Он основан на явлении резонансного поглощения в пределах контура линии поглощения исследуемого газа. Концентрация исследуемого газа вычисляется при использовании сигналов на двух близких частотах, находящихся на линии поглощения и вне её. МДП широко используется для измерения концентрации газов, таких как  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , с высокой чувствительностью.

Для того чтобы выделить вклад поглощения интересующей нас молекулы в ослабление лазерного пучка, обычно применяется метод так называемого дифференциального поглощения. В этом случае используется две частоты: одна – в центре полосы поглощения интересующей нас молекулы, а другая – на крыле этой линии.

В ряде случаев для построения моделей взаимодействия лазерного излучения с веществом удобнее использовать квантовый подход в описании излучения, согласно которому свет – поток световых квантов или фотонов, обладающих основной характеристикой  $h\nu$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота. При этом поглощающие свойства вещества определяются величиной  $h\nu$ , а энергия или интенсивность излучения – количеством и плотностью потока фотонов. Используя планетарную модель атома, согласно которой оптические поглощающие свойства вещества, состоящие из того или иного вида атомов или молекул, определяются конфигурацией электронных, колебательных и вращательных уровней, на которые может переходить электрон из основного (невозбужденного состояния) при поглощении фотона. Спектры поглощения большинства молекул, представляющих интерес для дистанционного зондирования, находятся в ИК-области спектра и соответствуют колебательно-вращательным переходам. Как правило, в этом случае используется бистатическая схема, когда источник излучения и приемник находятся по разные стороны от исследуемой среды.

## 2. Принцип работы МДП

В основу МДП положено различие зависимости поглощения узкополосного лазерного излучения различными газовыми компонентами атмосферы и аэрозолем. В этом случае прошедшая через среду интенсивность в соответствии с законом Бугера будет зависеть от длины волны лазерного излучения. В частности при наличии двух поглощающих компонент закон Бугера примет вид:

$$I(z) = I_0 \exp[-(\alpha_1(\lambda)z + \alpha_2(\lambda)z)], \quad (1)$$

где  $I_0$ ,  $I(z)$  – начальная интенсивность излучения (на входе в среду) и на расстоянии  $z$  от ее начала,  $\alpha_i(\lambda)$  – коэффициенты поглощения каждой газовой компоненты среды. Уравнение (1) можно представить в виде:

$$\ln \frac{I(z)}{I_0} = -(\alpha_1(\lambda)z + \alpha_2(\lambda)z). \quad (2)$$

Это уравнение – линейное (первой степени) относительно неизвестных параметров среды  $\alpha_i(\lambda)$ . Нахождение этих неизвестных возможно, если коэффициенты поглощения различных компонент среды будут по-разному зависеть от длины волны падающего излучения. Например, пусть  $\alpha_1 = const$ , т.е. не зависит от длины волны. Тогда, проводя измерение интенсивности прошедшего излучения на двух длинах волн, можно найти неизвестные параметры среды, если их зависимость от длины волны известна:

$$\ln \frac{I(z, \lambda_1)}{I(z, \lambda_2)} = (\alpha_2(\lambda_2) - \alpha_2(\lambda_1))z. \quad (3)$$

Для газов коэффициент поглощения представим в виде  $\alpha(\lambda) = N\sigma(\lambda)$ , где  $N$  – концентрация, а  $\sigma(\lambda)$  – сечение поглощения. Наиболее просто концентрация исследуемого газа вычисляется при использовании сигналов на двух близких частотах, находящихся на линии поглощения (*on*) и вне её (*off*), поскольку вне линии поглощения  $\sigma(\lambda_{off}) = 0$ . При этом

$$N = \frac{1}{z\sigma(\lambda_{on})} \ln \frac{I(z, \lambda_{off})}{I(z, \lambda_{on})}. \quad (4)$$

Точность определения концентрации газа зависит от разных факторов, основным из которых является выбор оптимальных длин волн  $\lambda_{on}$  и  $\lambda_{off}$  и, следовательно, выбор соответствующего  $\Delta\sigma$ . Основные критерии для выбора пар

длин волн ( $\lambda_{\text{on}}, \lambda_{\text{off}}$ ) для дистанционного зондирования газов атмосферы методом МДП заключаются в следующем:

1. Совпадение длины волны лазера  $\lambda_{\text{on}}$  с центром линии поглощения, или, по крайней мере, разница между ними должна быть меньше ширины линии поглощения газа.
2. Оптимальная интенсивность линии поглощения газа: интенсивность должна быть велика для достижения требуемой чувствительности и в то же время достаточно слабая, чтобы доля прошедшего излучения была бы не очень мала.
3. Разница  $\Delta\lambda$  между  $\lambda_{\text{on}}$  и  $\lambda_{\text{off}}$  должна быть очень мала. Это обусловлено, прежде всего, влиянием на ослабление лазерного излучения атмосферного аэрозоля.
4. Поглощение мешающими газами на длинах волн  $\lambda_{\text{on}}$  и  $\lambda_{\text{off}}$  либо очень мало, либо одинаково на этих длинах волн.

### 3. Оптико-акустический метод в лазерном газоанализе

Принцип реализации оптико-акустического (ОА) метода с непрерывными перестраиваемыми лазерами заключается в следующем [1]. Модулированное по амплитуде (или частоте) монохроматическое излучение лазера проходит через ячейку ОА детектора (ОАД) с прозрачными окнами, заполненную газом, поглощающим излучение. В результате поглощения газ нагревается и создает в замкнутом объеме ячейки колебания давления (звук) на частоте модуляции источника излучения. При условии, что длина звуковой волны в газе больше внутренних размеров ячейки ОАД и выполняется закон поглощения Бугера, амплитуда  $\Delta P$  колебаний давления пропорциональна средней по объему  $V$  ячейки мощности, выделяющейся при поглощении

$$\Delta P = kW_{\text{погл}} / V = kW [1 - \exp(-\sigma(\lambda) N l)] / V, \quad (5)$$

где  $W$  – мощность излучения, Вт;  $V = \pi a^2 l$ ,  $a$ ,  $l$  – объем,  $\text{м}^3$ , радиус и длина ячейки, м;  $k$  – коэффициент пропорциональности.

При слабом поглощении ( $\sigma(\lambda) N l \ll 1$ ), с которым приходится иметь дело при решении практических задач, соотношение (5) примет вид:

$$\Delta P = kW \sigma(\lambda) N / \pi a^2 = R_c \sigma(\lambda) N W. \quad (6)$$

Колебания давления преобразуются помещенным в ячейку конденсаторным микрофоном в переменный электрический сигнал амплитудой  $U$  и регистрируются:

$$U = R_m \Delta P = R_m R_c \sigma(\lambda) N W = R \sigma(\lambda) N W. \quad (7)$$

Это общий вид основного уравнения, связывающего регистрируемый ОА сигнал с исследуемым параметром, в данном случае концентрацией газа.

Перестраивая длину волны излучения лазера  $\lambda$  и откладывая ее значение по оси абсцисс, а по оси ординат – отношение  $U / W$ , получаем частотное рас-

пределение (спектр) величины, пропорциональной коэффициенту поглощения (концентрации) газа.

Коэффициент пропорциональности  $R$  определяет важнейший параметр – чувствительность ОАД ( $\text{В} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{см}$ ):

$$R = U / \sigma(\lambda)NW, \quad (8)$$

которая характеризует эффективность преобразования поглощенной мощности в электрический сигнал акустического датчика и представляет собой амплитуду электрического сигнала, генерируемого датчиком на единицу мощности, поглощенной исследуемой средой на единицу длины. Чувствительность  $R = R_m R_c$  зависит от параметров ОА – ячейки, микрофона, термодинамических свойств исследуемой среды и представляет собой произведение двух составляющих, где  $R_c$  – коэффициент преобразования поглощенной мощности в акустический сигнал (чувствительность ячейки,  $\text{Па} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{см}$ );  $R_m$  – коэффициент преобразования акустического сигнала в электрический (чувствительность микрофона в ОА – ячейке,  $\text{В} \cdot \text{Па}^{-1}$ ). Чувствительность конкретного ОАД определяется в процессе калибровки при использовании эталонных газовых смесей с известным содержанием поглощающей компоненты. При этом сопоставляются сигнал ОАД и известный коэффициент поглощения эталонной смеси.

#### 4. Метод дифференциального поглощения для оптико-акустического газоанализа

В реальных условиях общий вид уравнения (7) примет вид:

$$U = RW (\sigma(\lambda)N + \beta), \quad (9)$$

где  $\beta$  – коэффициент фонового поглощения, имеющего различную физическую природу. При использовании ОАД с  $\text{CO}_2$ -лазерами приоритетное значение в формировании фона имеет поглощение в окнах ОА-ячейки.

Для устранения влияния фонового поглощения измерения выполняются на двух лазерных линиях: линии, где поглощение исследуемым газом максимально и линии, где такое поглощение практически отсутствует и вклад фонового поглощения в регистрируемый сигнал максимален. В случае монохроматического излучения регистрируемые сигналы ОАД на линиях  $\lambda_{\text{on}}$  и  $\lambda_{\text{off}}$  примут вид:

$$U_{\text{on}} = RW_{\text{on}}(\sigma(\lambda_{\text{on}})N + \beta_{\text{on}}), \quad (10)$$

$$U_{\text{off}} = RW_{\text{off}}(\sigma(\lambda_{\text{off}})N + \beta_{\text{off}}).$$

Система уравнений (10) не может быть разрешима, так как в нее входят три неизвестных: концентрация  $N$  и коэффициенты фонового поглощения  $\beta_{\text{on}}$  и  $\beta_{\text{off}}$ . Однако, если длины волн  $\lambda_{\text{on}}$  и  $\lambda_{\text{off}}$  выбраны достаточно близкими и селективность фонового поглощения мала (что в большинстве случаев справедливо для спектральной зависимости поглощения в окнах), то можно положить  $\beta_{\text{on}} =$

$\beta_{\text{off}} = \beta$ . Тогда система двух уравнений (10) упрощается до двух неизвестных величин –  $N$  и  $\beta$ . Решение этих уравнений относительно концентрации исследуемого газа имеет следующий вид:

$$N = (U_{\text{on}}/W_{\text{on}} - U_{\text{off}}/W_{\text{off}}) / R(\sigma(\lambda_{\text{on}}) - \sigma(\lambda_{\text{off}})). \quad (11)$$

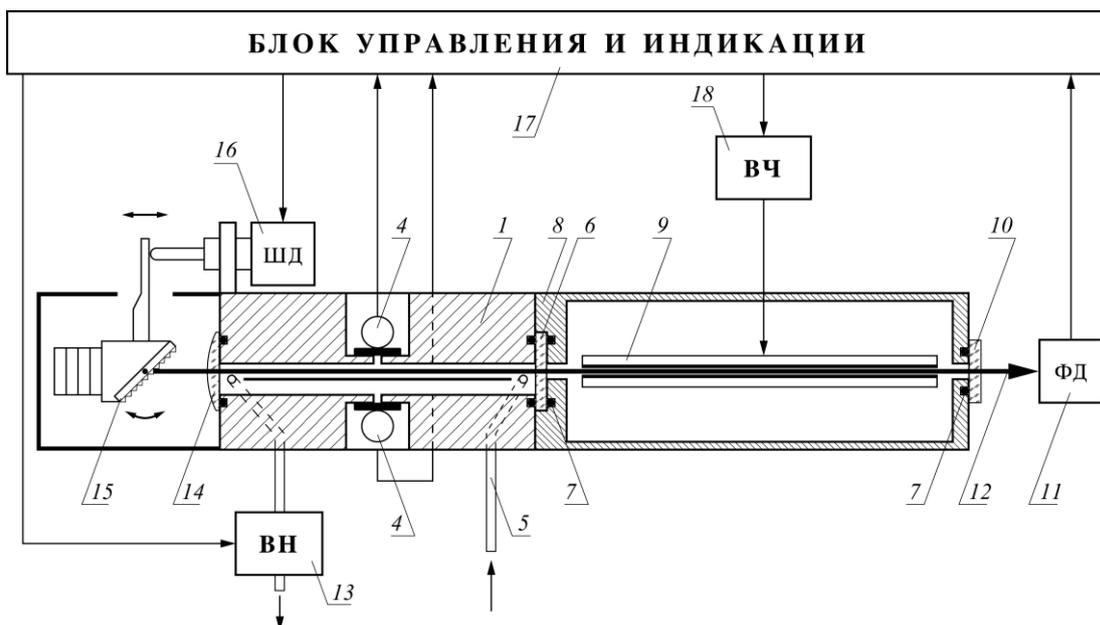
Сечения поглощения  $\sigma(\lambda_{\text{on}})$  и  $\sigma(\lambda_{\text{off}})$  считаются известными. Их находят либо путем численных расчетов, либо определяют по результатам экспериментов.

## II. Практическая часть

### 1. Схема оптико-акустического сенсора

Для измерения концентрации используется внутрирезонаторный лазерный оптико-акустический сенсор ИЛРА-1 (в дальнейшем – Сенсор), который предназначен для детектирования газовых примесей, имеющих полосы поглощения в спектральном диапазоне длин волн 9,2–10,8 мкм, в воздухе. Сенсор рассчитан на применение в аппаратуре локального оперативного газоанализа.

Принцип действия Сенсора основан на оптико-акустическом эффекте, возникающем в результате поглощения газами излучения  $\text{CO}_2$  лазера. На рис. 1 представлена блок-схема Сенсора.



**Рис. 1.** Блок-схема внутрирезонаторного лазерного оптико-акустического сенсора:  
 1 – оптико-акустический детектор, 4 – микрофоны, 5 – ввод-вывод газовой пробы,  
 6 – проходное окно, 7 – уплотнение, 8 – корпус излучателя волноводного  $\text{CO}_2$  лазера,  
 9 – волновод, 10 – выходное зеркало лазера, 11 – фотодетектор, 12 – выходное излучение лазера, 13 – воздушный насос, 14 – согласующая линза, 15 – узел перестройки длины волны излучения с дифракционной решеткой, 16 – шаговый привод узла перестройки,  
 17 – блок управления и индикации, 18 – ВЧ генератор накачки лазера

Резонансный дифференциальный оптико-акустический детектор (ОАД) проточного типа 1 установлен внутри резонатора  $\text{CO}_2$  лазера, благодаря чему мощность оптического излучения, взаимодействующая с молекулами газа в ОАД,

достигает 100 Вт и более на различных линиях генерации CO<sub>2</sub> лазера. С помощью зонда, присоединенного к штуцеру 5, берется проба воздуха, которая воздушным насосом 13 прокачивается через ОАД. Молекулы газа, имеющего линии поглощения на длине волны излучения CO<sub>2</sub> лазера, поглощают модулированное излучение CO<sub>2</sub> лазера, при этом внутри ОАД формируются акустические колебания на частоте модуляции, которые регистрируются микрофонами 4. Величина измеренного акустического сигнала пропорциональна концентрации молекул поглощающего газа в пробе воздуха. Информация о величине зарегистрированного сигнала отображается на мониторе блока управления и индикации, в качестве которого используется персональный компьютер.

## 2. Ход работы

1. Перед началом работы ознакомиться с порядком эксплуатации Сенсора [2].
2. Произвести выбор зондирующих длин волн излучения  $\lambda_{on}$  и  $\lambda_{off}$  для углекислого газа по данным банка спектральных линий (например, HITRAN [3]).
3. Провести калибровку прибора. Для этого согласно руководству по эксплуатации включить Сенсор. Зонд Сенсора соединить с баллоном, содержащим поверочную газовую смесь CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Продувкой наполнить ОАД смесью. Произвести ОА регистрацию поглощения на выбранных длинах волн. По формуле (8) определить соответствующие значения чувствительности ОАД. Универсальная чувствительность принимается равной арифметическому среднему этих чувствительностей.
4. Продуть ОАД атмосферным воздухом. Произвести ОА регистрацию поглощения на выбранных длинах волн. По формуле (11) определить концентрацию атмосферного CO<sub>2</sub>. Сравнить найденное значение с данными метеостанции ИОА СО РАН [4].
5. Выключить Сенсор согласно руководству по эксплуатации.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Принцип метода дифференциального поглощения.
2. Физические основы оптико-акустического метода.

## Литература

1. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей / В.И. Козинцев, М.Л. Белов, В.А. Городничев, Ю.В. Федотов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2003: 352.
2. Внутррезонаторный лазерный оптико-акустический сенсор ILPA-1. Паспорт. Техническое описание. Руководство по эксплуатации.
3. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A. et al. The HITRAN 2004. Molecular Spectroscopic Database. *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2005; 95: 139–204.
4. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://lop.iao.ru/RU/tor/gas/>

Учебное издание

**Борис Григорьевич Агеев  
Юрий Владимирович Кистенев  
Леонид Владимирович Капилевич  
Ольга Юрьевна Никифорова  
Юрий Николаевич Пономарев**

## **ВВЕДЕНИЕ В ЛАЗЕРНУЮ СПЕКТРОСКОПИЮ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

Учебное пособие  
2-е издание, стереотипное

Редактор И.А. Зеленская  
Технический редактор О.В. Коломийцева

Издательство СибГМУ  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107  
тел. 8(3822) 51-41-53  
E-mail: [otd.redaktor@ssmu.ru](mailto:otd.redaktor@ssmu.ru)  
Подписано к изданию 05.10.2017 г.

---