НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ
Факультет физики

Домашняя работа 2

Лазерная спектроскопия

Работу выполнил студент 3 курса
Захаров Сергей Дмитриевич

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Москва
2021

Задача 1

- Записать энергии колебательных уровней двухатомной молекулы с учетом ангармонизма;
- Найти энергию возбуждения из основного колебательного состояния в первое на примере молекулы HC, выразить в см$^{-1}$, если круговая частота $2\pi\nu = 5.6 \cdot 10^{14}$ с$^{-1}$, а константа ангармонизма $x_e = 0.02$.

Для колебательных термов мы можем записать:

$$E_\nu = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \left[1 - x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\right] \tag{1}$$

Для энергии возбуждения мы должны записать разность:

$$\Delta E_{0\to1} = E_1 - E_0 = h\nu_0 \cdot (1 - 2x_e) = \hbar\omega(1 - 2x_e) \approx 2852 \text{ см}^{-1} \tag{2}$$

Задача 2

- Записать выражение для вращательных уровней энергии двухатомной молекулы;
- Найти характерный масштаб расстояний между соседними уровнями на примере молекулы N_2, выразить в см$^{-1}$, если вращательная постоянная $B = 2.0$ см$^{-1}$

По всей видимости имеются в виду синглетные термы, для которых мы можем записать:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1) \tag{3}$$

Здесь I — момент инерции, J — вращательное квантовое число, $\hbar$ — постоянная Дирака.

Так как B уже в см$^{-1}$, переводить ничего никуда не надо, и мы уже будем сразу получать ответ в см$^{-1}$.

Тогда для перехода:

$$\Delta E_{J\to J-1} = BJ(J+1) - B(J-1)J = BJ[J+1-J+1] = 2BJ \tag{4}$$

В таком случае расстояние между уровнями равно $2B = 4$ см$^{-1}$ (для $J = 1$, например).

Задача 3

Для двухатомной молекулы с массами ядер m_1 и m_2 найти температуру, при которой средняя кинетическая энергия поступательного движения равна энергии возбуждения вращательного уровня с $J = 5$. Рассчитать ее для молекулы CO, у которой межъядерное расстояние $d = 0.113$ нм.

Очевидно, что центр инерции будет находиться на расстояниях l_1 от ядра массы m_1 и l_2 от ядра массы m_2, где:

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{m_2}{m_1}, \quad l_1 + l_2 = d \quad \Rightarrow \quad l_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} d, \quad l_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} d \tag{5}$$

Тогда для момента инерции относительно этой оси можем записать:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2 \tag{6}$$

Из 3 получаем, что:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = E_T = \frac{3}{2} kT \quad \Rightarrow \quad T = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{3k} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2 d^2} \approx 55 \text{ K} \tag{7}$$

Задача 4

С ростом J энергия уровня растет квадратично. Это значит, что переходы между соседними уровнями с ростом J тоже растут. Это значит, что соседние линии означают соседние переходы. Тогда из 4 мы можем записать систему (с учетом B в см$^{-1}$):

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\lambda_1} = 2B(J+1) \\ \dfrac{1}{\lambda_2} = 2BJ \end{cases} \quad \Rightarrow \quad B = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) \approx 10.7 \text{ см}^{-1} \tag{8}$$

Кроме того, для переходов:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{J+1}{J} = \frac{4}{3} \quad \Rightarrow \quad J = 3 \tag{9}$$

Это значит, что λ_1 и λ_2 соответствуют переходам $4 \to 3$ и $3 \to 2$ соответственно.

Задача 5

Через кювету с газом двухатомных молекул пропускают монохроматический лазерный пучок, длина волны которого настроена на колебательно-вращательный переход с сечением поглощения $\sigma = 10^{-18}$ см^2. Для молекул с колебательной частотой $\nu = 1000$ см$^{-1}$ и вращательной постоянной $B = 1.5$ см$^{-1}$ для нижнего уровня с $v = 0$, $J = 15$ оценить:

- Долю молекул на этом уровне при температуре 300 K;
- Коэффициент поглощения газа при давлении 20 мбар;
- Мощность лазерного излучения, прошедшего кювету длиной 15 см, при падающей мощности 50 мВт.

Доля молекул

Доля молекул будет определяться распределением Гиббса. В числителе будет стоять (с учетом того, что мы рассматриваем 15-ый уровень, а $v = 0$):

$$(2 \cdot 15 + 1) \exp\left(-\frac{15B(15+1)}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\nu}{2kT}\right) \tag{10}$$

В знаменателе будет стоять статистическая сумма, которую предлагается считать следующим образом:

$$Z = \sum_{J,v=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\nu(v+1/2)}{kT}\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{\nu}{2kT}\right) \cdot \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\nu}{kT}\right)} \int_0^{\infty} dJ\ (2J+1) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right) = \frac{kT}{2B \sinh\left(\frac{\nu}{2kT}\right)}$$

Итого доля молекул:

$$\Omega = \frac{31 \exp\left(\frac{-240B}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\nu}{2kT}\right)}{kT} \cdot 2B \sinh\left(\frac{\nu}{2kT}\right) \tag{11}$$

Энергия, которую мы получим, будет в см$^{-1}$ (т.к B в этих единицах), поэтому надо kT перевести в те же единицы, для этого:

$$kT \quad \longrightarrow \quad \frac{kT}{hc} \tag{12}$$

Тогда доля равна:

$$\Omega \approx 1.43\% \tag{13}$$

Коэффициент поглощения

$$p = nkT \quad \Rightarrow \quad n = \frac{p}{kT} \quad \Rightarrow \quad n_J = \frac{\Omega p}{kT} \quad \Rightarrow \quad \alpha = n_J \sigma \approx 6.7 \cdot 10^{-3}\ \text{см}^{-1} \tag{14}$$

Мощность

$$P = P_0 \exp(-\alpha l) \approx 45.2\ \text{мВт} \tag{15}$$

Задача 7

Лазерное излучение мощностью 1 Вт периодически, в течение 10^{-2} с, направляется в кювету с газом длиной $l = 10$ см и объемом 50 см^3, с плотностью числа поглощающих молекул (сечение поглощения $\sigma = 10^{-16}$ см^2) $2.5 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$. Молекулы имеют 3 поступательных и 3 вращательных степени свободы. Пренебрегая излучательными переходами, оценить амплитуды прироста давления в кювете и сигнала микрофона при чувствительности микрофона 10 мВ/Па.

На один импульс излучения :

$$E_0 = P\tau \tag{16}$$

Здесь E_0 — энергия импульса, P — мощность, τ — время излучения.

За единицу времени их:

$$\frac{dN_{reac}}{dt} = \sigma n \frac{V}{S} \frac{dN_p}{dt} \tag{17}$$

Здесь V — объем кюветы, S — площадь сечения.
Для N_p мы можем записать:

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{P}{\hbar\omega} \tag{18}$$

Для поглощенной мощности:

$$P = P_0(1 - \exp[-\sigma nl]) \tag{19}$$

Для поглощенной энергии:

$$E = P_0(1 - \exp[-\sigma nl]) \cdot \tau \tag{20}$$

Ну и наконец для изменения давления (с учетом наличия 6 степеней свободы):

$$\Delta p = \frac{2}{6}\frac{E}{V} = \frac{2}{6}\frac{P_0(1 - \exp[-\sigma nl]) \cdot \tau}{V} \approx 14.8 \text{ Па} \tag{21}$$

Для сигнала микрофона тогда:

$$\Delta U = 0.148 \text{ В} \tag{22}$$

Задача 8

Непрерывное возбуждающее лазерное излучение $\lambda = 515$ нм, мощность 5 Вт (Ar+−лазер) фокусируется в рассеивающий объем 1 мм$^2\times$5 мм. Сечение комбинационного рассеяния детектируемых молекул $\sigma = 10^{-30}$ см^2.

Эффективность сбора сдвинутого по частоте рассеиваемого излучения на ФЭУ - 15%, квантовая эффективность фотокатода ФЭУ - 20%, темновой ток ФЭУ - 10 фотоэлектр/с.

Оценить минимально обнаружимую концентрацию детектируемых молекул [мол/см^3], положив минимальное отношение сигнал/шум равным 2.

Темновой ток 10 фотоэлектр/с, т.е. с учетом соотношения сигнал/шум на фотокатод поступает 100 фотоэлектр/с при минимальной обнаружимой концентрации.

На рассеивающий объем попадает мощность:

$$P = \frac{dN_f}{dt}h\nu = \frac{dN_f}{dt}\frac{hc}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \frac{dN_f}{dt} = \frac{\lambda P}{hc} \tag{23}$$

Для рассеянных:

$$\frac{dN_d}{dt} = \sigma nVj_f = \sigma n\frac{V}{S}\frac{dN_f}{dt} = \left[\frac{V}{S} = l = 5 \text{ мм}\right] = \sigma nl\frac{dN_f}{dt} = \sigma nl\frac{\lambda P}{hc} \tag{24}$$

С другой стороны, согласно условия, мы можем записать:

$$\frac{dN_d}{dt} = \frac{100}{15\%} \text{ фотоэлектр/с} \tag{25}$$

Тогда для концентрации мы можем записать:

$$n = \frac{dN_d}{dt}\frac{hc}{\sigma l\lambda P} \approx 10^{14} \text{ м}^{-3} \tag{26}$$