

Лекция 9.

Правила отбора для излучения и
поглощения.

ЭПР и ЯМР.

Спонтанное и индуцированное излучение,
лазеры.

«Золотое правило Ферми»

$$\hat{H}_0 \Psi_i = E_i \Psi_i$$
$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{A} \xi \cos(\omega t)$$

например:

- электрическое поле и дипольный момент
- магнитное поле и магнитный момент

«Золотое правило Ферми»

$$\hat{H}_0 \Psi_i = E_i \Psi_i$$
$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{A} \xi \cos(\omega t)$$

например:

- электрическое поле
- магнитное поле

вероятность перехода между состояниями i и j в единицу времени:

$$\rho_{ij} \propto \left| \langle i | \hat{A} \xi | j \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_j \pm \hbar \omega)$$

«Золотое правило Ферми»

$$\hat{H}_0 \Psi_i = E_i \Psi_i$$
$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{A} \xi \cos(\omega t)$$

например:

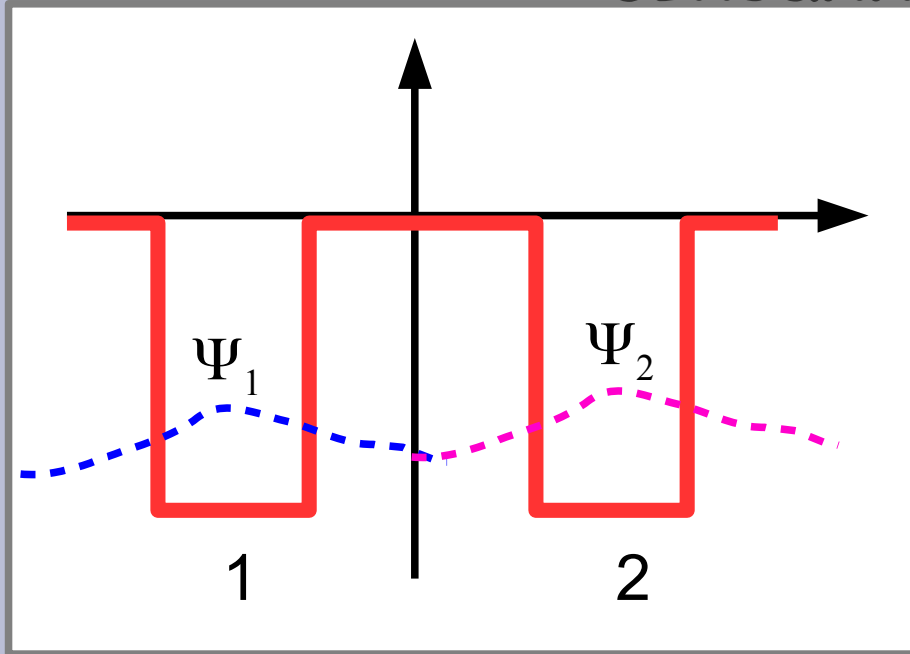
- электрическое поле
- магнитное поле

вероятность перехода между состояниями i и j в единицу времени:

$$\rho_{ij} \propto \left| \langle i | \hat{A} \xi | j \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_j \pm \hbar \omega)$$

- сохранение энергии
- квадратична по вынуждающему полю
- доп. взаимодействие «перепутывает» состояния i и j
- $\rho_{ij} = \rho_{ji}$

Напоминание: переходы между СВЯЗАННЫМИ ЯМАМИ



$$\hat{H}_0 \Psi_{1,2} = E_0 \Psi_{1,2}$$

Оператор туннелирования

$$\hat{T} \Psi_{1,2} = \hbar T \Psi_{2,1}$$

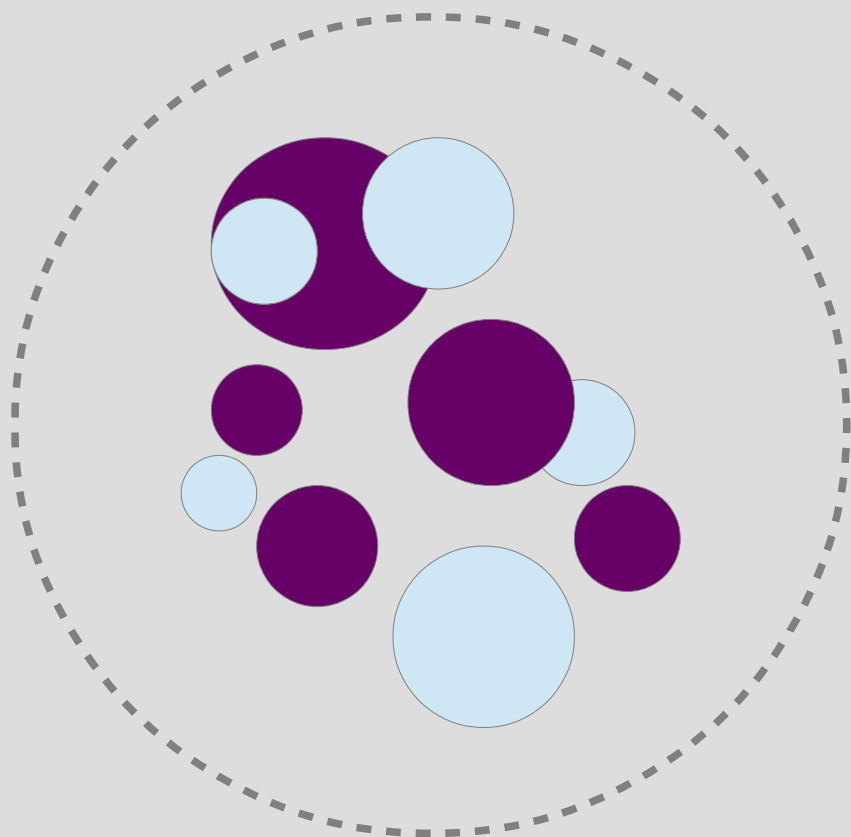
$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{T}) \Psi$$

$$\Psi(t=0) = \Psi_1$$

$$w_1 = \cos^2(T t)$$

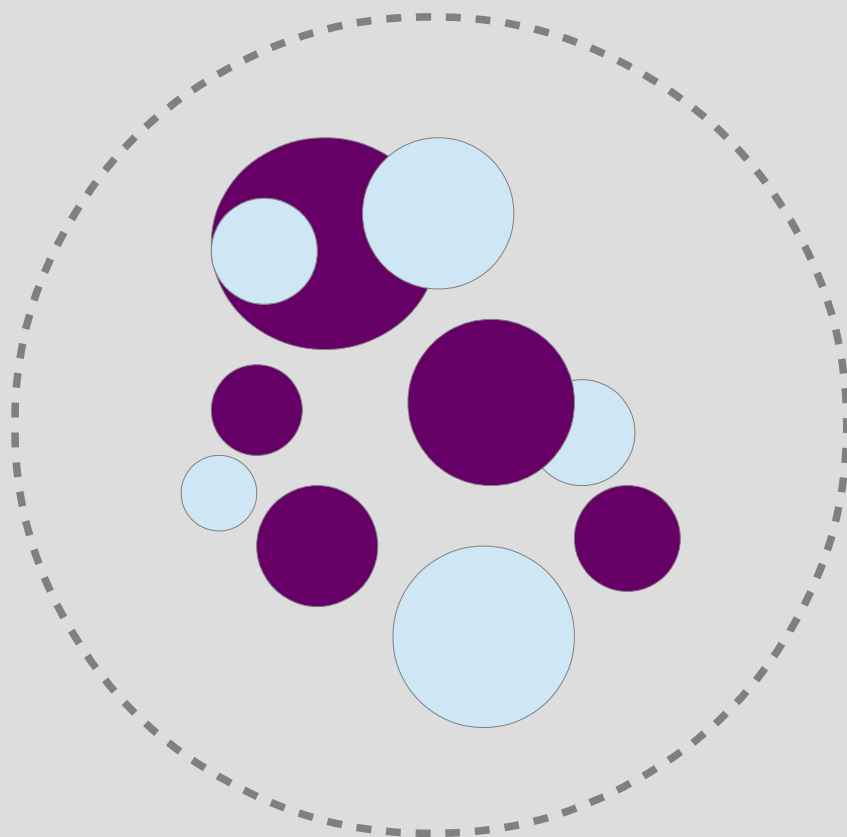
$$w_2 = \sin^2(T t)$$

Излучение и поглощение: Взаимодействие с **электромагнитным** полем



$$q = \sum q_i$$
$$\vec{d} = \sum q_i \vec{r}_i$$
$$Q_{\alpha\beta} = \sum q_i (3 r_{i\alpha} r_{i\beta} - r^2 \delta_{\alpha\beta})$$

Излучение и поглощение: Взаимодействие с **электромагнитным** полем

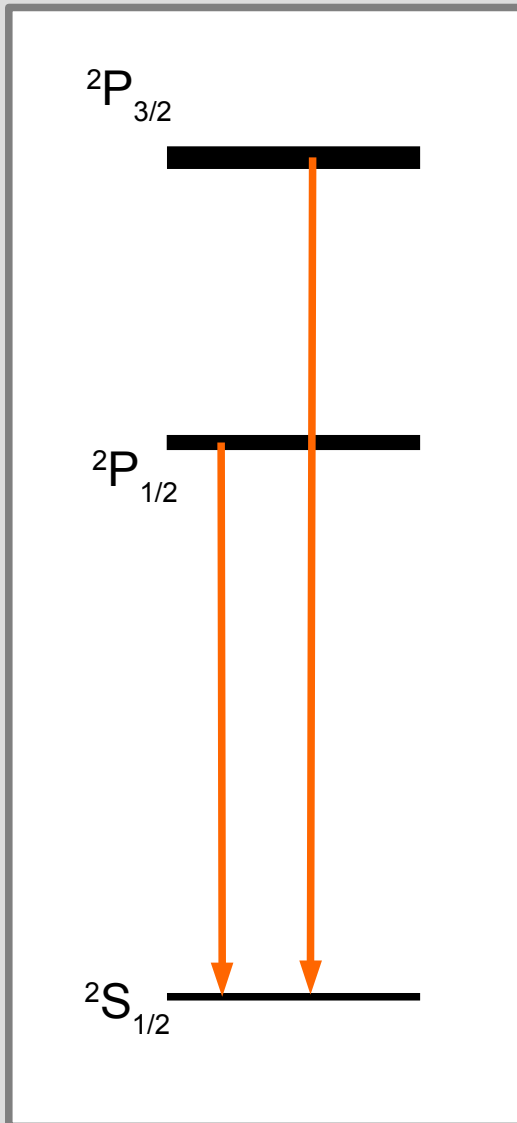


$$q = \sum q_i$$
$$\vec{d} = \sum q_i \vec{r}_i$$
$$Q_{\alpha\beta} = \sum q_i (3 r_{i\alpha} r_{i\beta} - r^2 \delta_{\alpha\beta})$$

Энергия мультиполя во
внешнем поле

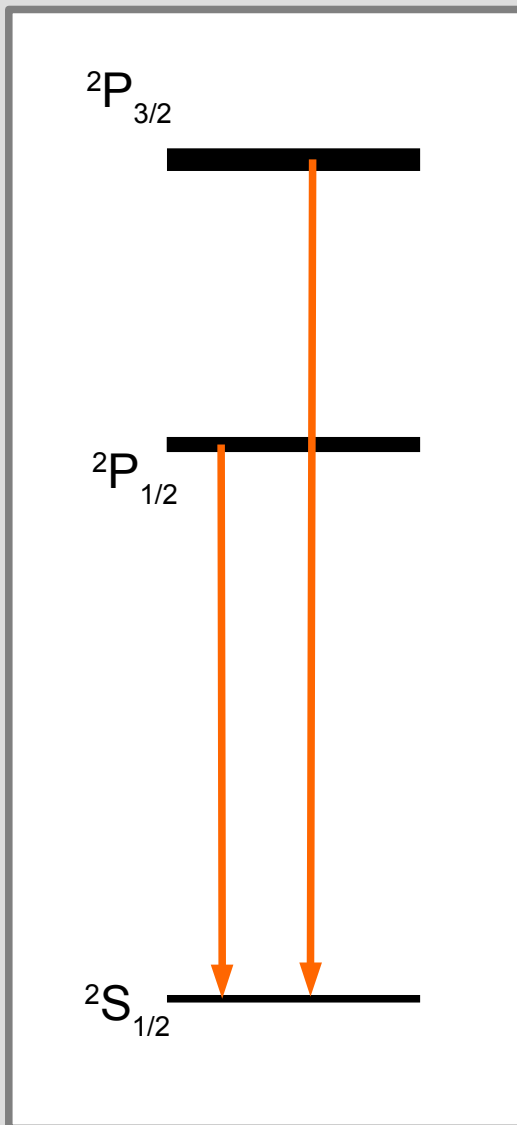
$$\varepsilon = q\phi - \vec{d} \vec{E} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} + \dots$$

Чётность и дипольные электрические переходы



$$\rho \propto \left| \int \psi_1^* \hat{d} \psi_2 dx \right|^2$$

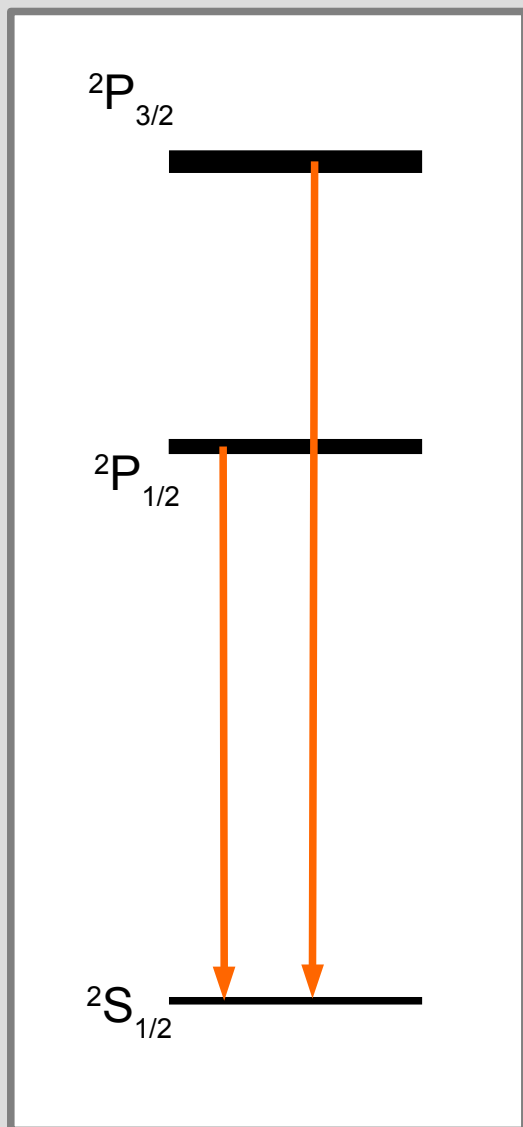
Чётность и дипольные электрические переходы



$$\rho \propto \left| \int \psi_1^* \hat{d} \psi_2 dx \right|^2$$

↑
нечётно по инверсии

Чётность и дипольные электрические переходы



$$\rho \propto \left| \int \psi_1^* \hat{d} \psi_2 dx \right|^2$$


нечётно по инверсии

Состояния 1 и 2 должны
иметь разную чётность!

$$P = (-1)^l$$

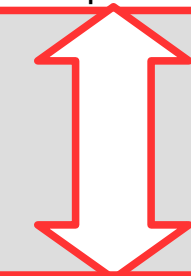
Магнитно-дипольные переходы

$$\varepsilon = q\phi - \vec{d} \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} + \dots$$


$$\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_x b_x \cos \Omega t$$

Магнитно-дипольные переходы

$$\varepsilon = q\phi - \vec{d} \vec{E} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} + \dots$$



$$\varepsilon = -\vec{\mu} \vec{B} = -\mu_x b_x \cos \Omega t$$

$$\hat{\mu}_x = g \mu_B \hat{J}_x$$

чётный к
инверсии!

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_B \sim \frac{e\hbar}{mc} b \\ r \sim \frac{\hbar^2}{me^2}; p \sim \frac{me^2}{\hbar} \end{array} \right\} \rightarrow \varepsilon_B = (erb) \times \frac{\hbar}{mch^2 l (me^2)} = \frac{V}{c} \varepsilon_E$$

Магнитно-дипольные переходы

$$\varepsilon = q\phi - \vec{d} \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} + \dots$$

$$\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_x b_x \cos \Omega t$$

$$\hat{\mu}_x = g \mu_B \hat{J}_x$$

чётный к
инверсии!

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_B \sim \frac{e\hbar}{mc} b \\ r \sim \frac{\hbar^2}{me^2}; p \sim \frac{me^2}{\hbar} \end{array} \right\} \rightarrow \varepsilon_B = (erb) \times \frac{\hbar}{mch^2/(me^2)} = \frac{V}{c} \varepsilon_E$$

$$\rho_M \sim \left(\frac{V}{c} \right)^2 \rho_E$$

Переходы высокой мультиплетности

$$\varepsilon = q\phi - \vec{d} \vec{E} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} + \dots$$

$$\rho_{E2} \propto \left(e a^2 \frac{E}{\lambda} \right)^2 \sim \rho_{E1} \left(\frac{a}{\lambda} \right)^2$$

Переходы высокой мультиплетности

$$\varepsilon = q\phi - \vec{d} \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} + \dots$$

$$\rho_{E2} \propto \left(e a^2 \frac{E}{\lambda} \right)^2 \sim \rho_{E1} \left(\frac{a}{\lambda} \right)^2$$

- При электрическом квадрупольном переходе пространственная чётность не меняется;
- Правило отбора по проекции J_z — в пределах 2

Классификация фотонов по мультиплетности

электрические

E1 — электрический
дипольный

E2 — электрический
квадрупольный и т.д.

магнитные

M1 — магнитный
дипольный

M2 — магнитный
квадрупольный и т.д.

пространственная чётность

$$P = (-1)^j$$

$$P = (-1)^{j+1}$$

максимальное изменение проекции полного момента

$$\max(\Delta J_z) = j$$

Классификация фотонов по мультплетности

электрические

E1 — электрический дипольный

E2 — электрический квадрупольный и т.д.

магнитные

M1 — магнитный дипольный

M2 — магнитный квадрупольный и т.д.

для переходов в атоме

$P =$

$$\rho_{Mj} \sim \left(\frac{V}{c}\right)^2 \rho_{Ej} \sim \alpha^2 \rho_{Ej}$$

+1

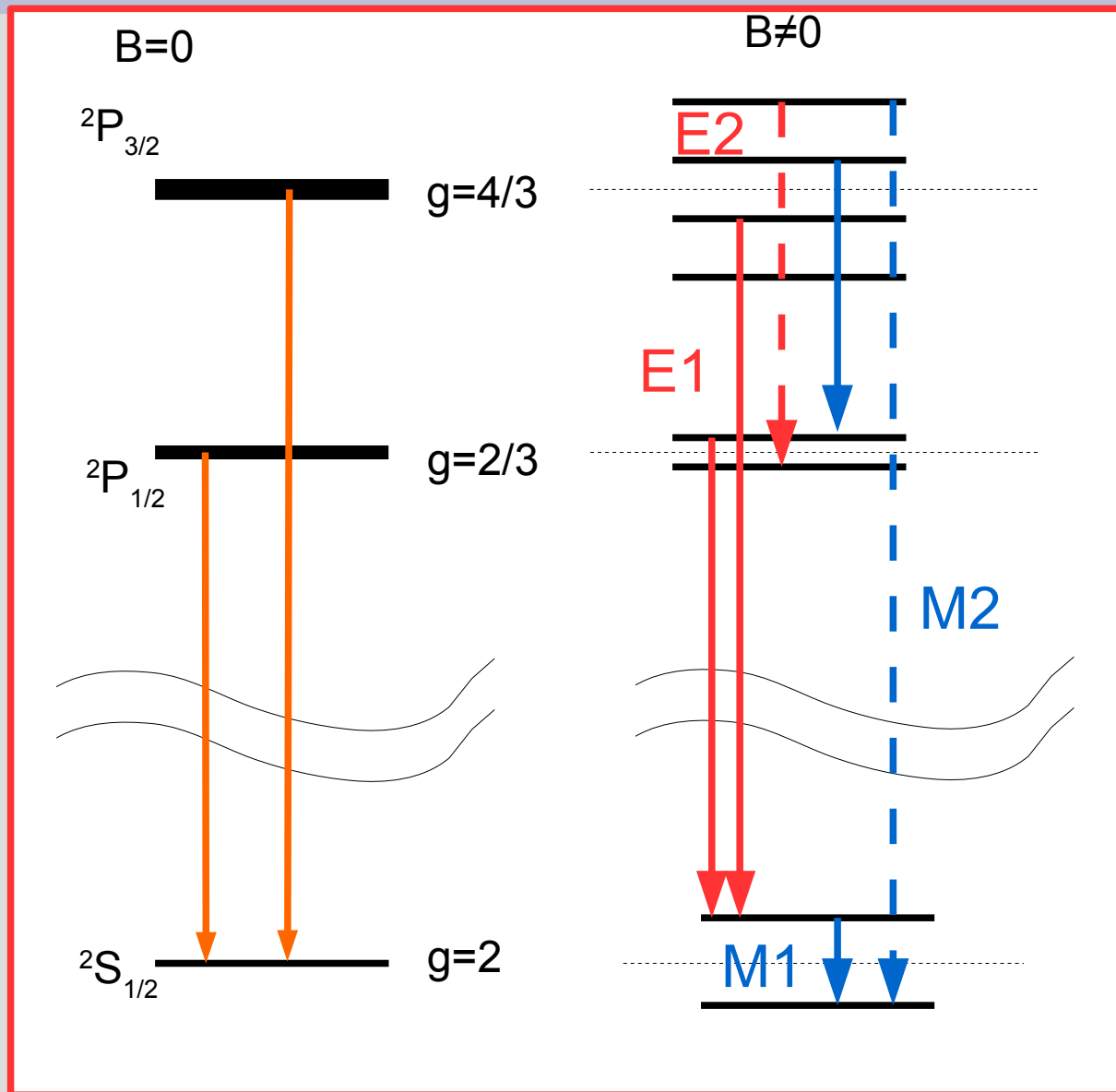
максима

$$\rho_{E(j+1)} \sim \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \rho_{Ej}$$

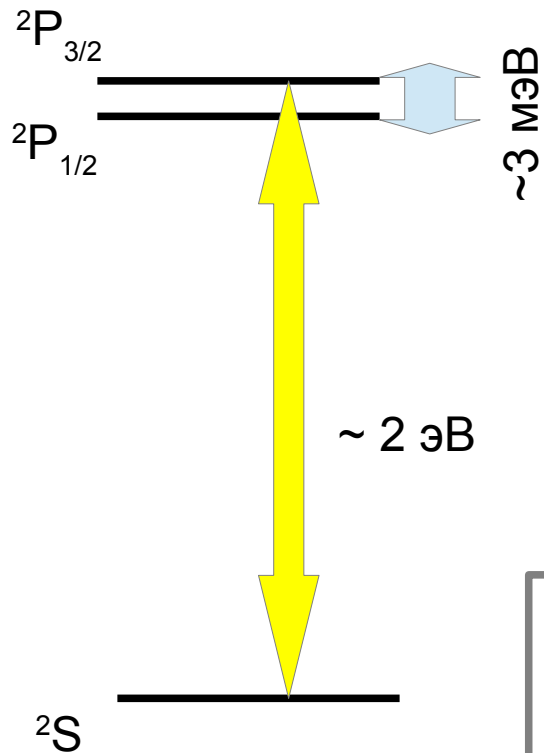
ного момента

$\max(\Delta J_z) = J$

Переходы в слабом поле, классификация фотонов



Электронный парамагнитный резонанс



- В поле 1 Тл частота ~ 30 ГГц, длина волны ~ 1 см
- магнитные дипольные переходы, не меняется пространственная часть волновой функции

$$E = \pm \mu_B B$$

Ядерный магнитный резонанс

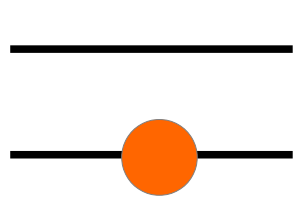
$$M_z^{(\text{яд})} = g \mu_{\text{яд}} I_z$$



$$\mu_{\text{яд}} = \frac{1}{1840} \mu_B$$

- Частоты ~10...100 МГц

Импульсный ЯМР

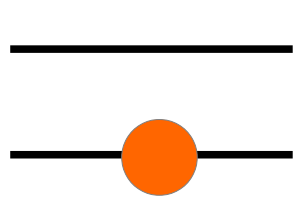


The diagram shows two horizontal black lines representing energy levels. The lower line has a solid orange circle on it, indicating it is the ground state. The lines are separated by a vertical distance representing the energy splitting.

$$I = 1/2$$
$$E = \pm g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} B / 2$$

для простоты $T=0$

Импульсный ЯМР

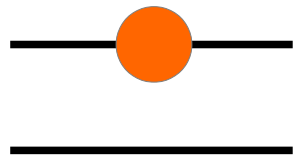


$$I = 1/2$$

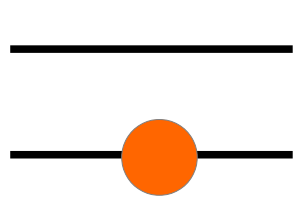
$$E = \pm g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} B / 2$$

для простоты $T=0$

можно подобрать длительность и амплитуду импульса ВЧ-магнитного поля так, что система полностью перейдёт в возбужденное состояние



Импульсный ЯМР

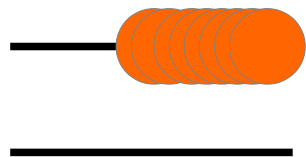


$$I = 1/2$$

$$E = \pm g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} B / 2$$

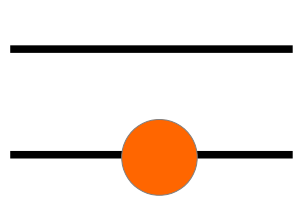
для простоты $T=0$

можно подобрать длительность и амплитуду импульса ВЧ-магнитного поля так, что система полностью перейдёт в возбужденное состояние



$$N \sim 10^{23}$$

Импульсный ЯМР

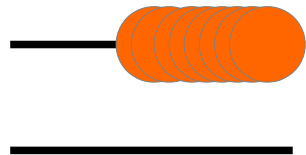


$$I = 1/2$$

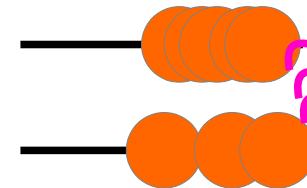
$$E = \pm g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} B / 2$$

для простоты $T=0$

можно подобрать длительность и амплитуду импульса ВЧ-магнитного поля так, что система полностью перейдёт в возбужденное состояние



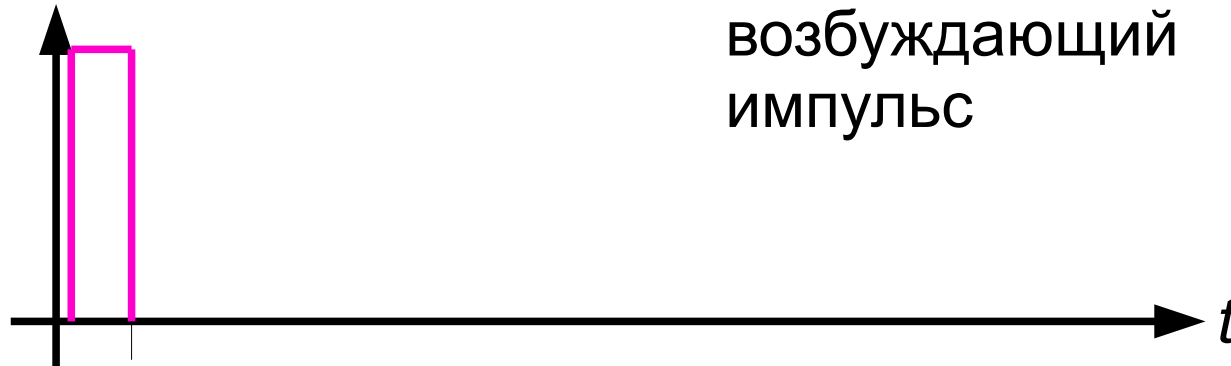
$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau}$$



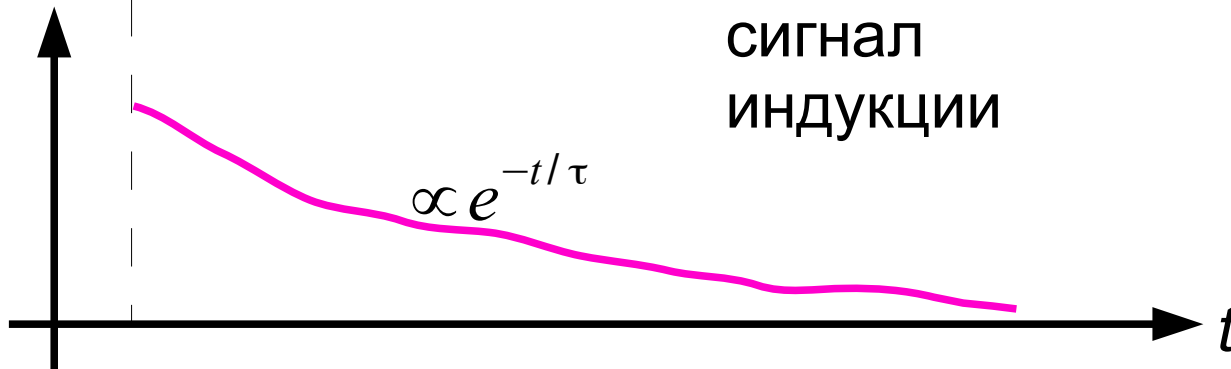
$$N \sim 10^{23}$$

Импульсный ЯМР

возбуждающий
импульс

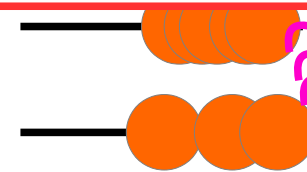
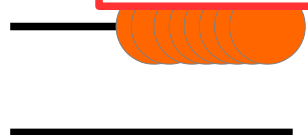


сигнал
индукции



$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau}$$

$N \sim 10^{23}$

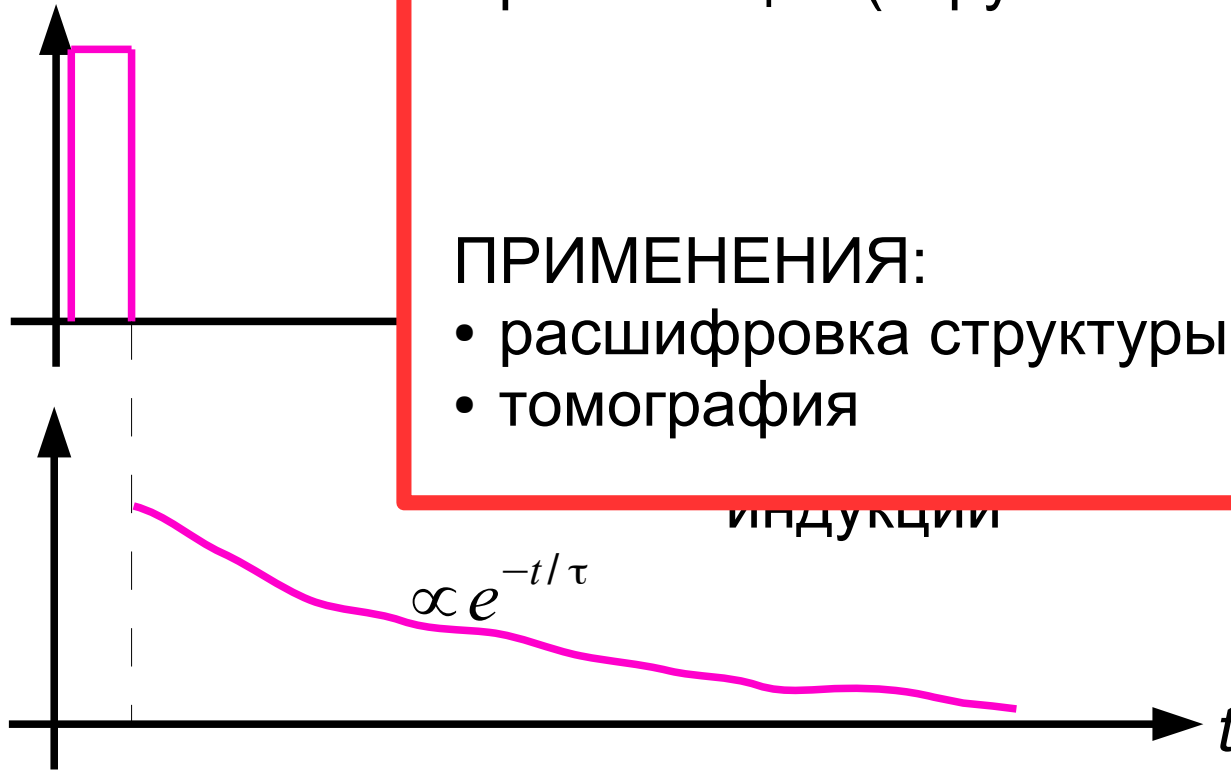


Имг

- селективность по типу ядра (g-фактор)
- селективность по времени релаксации (окружение ядра)

ПРИМЕНЕНИЯ:

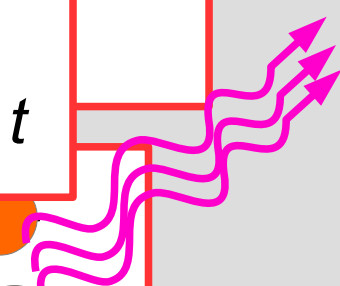
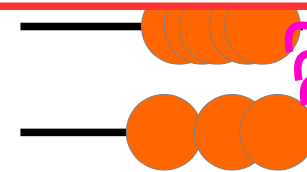
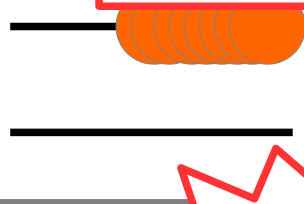
- расшифровка структуры молекул
- томография



индукции

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau}$$

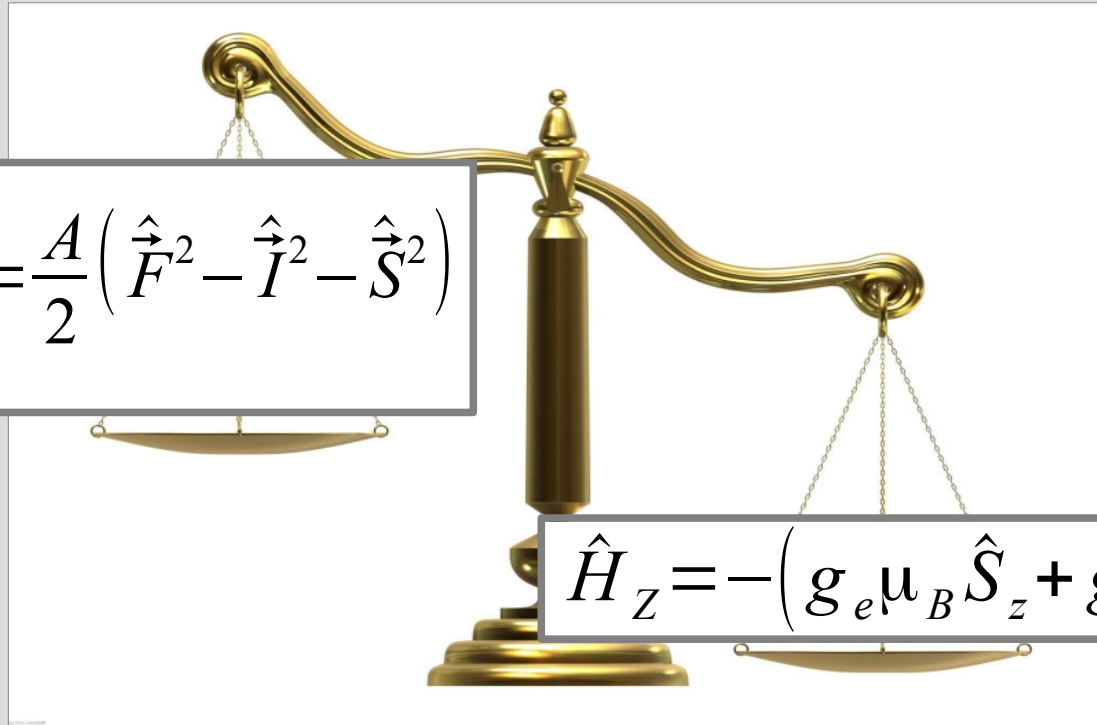
$N \sim 10^{23}$



Сверхтонкое взаимодействие и магнитный резонанс

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_{HF} &= A \hat{I} \hat{S} \\ \hat{F} &= \hat{I} + \hat{S} \end{aligned} \right\} \rightarrow \hat{H}_{HF} = \frac{A}{2} (\hat{F}^2 - \hat{I}^2 - \hat{S}^2)$$

$$\hat{H}_Z = - \left(g_e \mu_B \hat{S}_z + g_{яд} \mu_{яд} \hat{I}_z \right) B$$



Сверхтонкое взаимодействие и магнитный резонанс

$$\left. \begin{array}{l} \hat{H}_{HF} = A \hat{I} \hat{S} \\ \hat{F} = \hat{I} + \hat{S} \end{array} \right\} \rightarrow \hat{H}_{HF} = \frac{A}{2} (\hat{F}^2 - \hat{I}^2 - \hat{S}^2)$$

$$\hat{H}_Z = - \left(g_e \mu_B \hat{S}_z + g_{яд} \mu_{яд} \hat{I}_z \right) B$$

- в слабом поле — аналог сложного эффекта Зеемана, расщепление по проекции F_z , эффективный g-фактор типа формулы Ланде
- в сильном поле — аналог простого эффекта Зеемана

ENDOR: Electron-Nuclear Double Resonance



<https://starwars.fandom.com/ru/wiki/Эвоки>

$$\hat{H}_Z = -\left(g_e \mu_B \hat{S}_z + g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} \hat{I}_z\right) B$$
$$\hat{H}_{\text{HF}} = A \hat{S} \hat{I}$$
$$\mu_B B \gg A \gg \mu_{\text{яд}} B$$

ENDOR: Electron-Nuclear Double Resonance

$$\hat{H}_Z = -\left(g_e \mu_B \hat{S}_z + g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} \hat{I}_z\right) B, \quad g_e, g_{\text{яд}} > 0$$

$$\hat{H}_{\text{HF}} = A \hat{S} \hat{I}, \quad A > 0$$

$$\mu_B B \gg A \gg \mu_{\text{яд}} B$$

$$S = 1/2; I = 1/2$$



$|S_z, I_z\rangle:$

$|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$

ENDOR: Electron-Nuclear Double Resonance

$$\hat{H}_Z = -\left(g_e \mu_B \hat{S}_z + g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} \hat{I}_z\right) B, \quad g_e, g_{\text{яд}} > 0$$

$$\hat{H}_{\text{HF}} = A \hat{S} \hat{I}, \quad A > 0$$

$$\mu_B B \gg A \gg \mu_{\text{яд}} B$$

$$S=1/2; I=1/2$$

$$-g_e \mu_B \hat{S}_z$$

$$|-\rangle, |-\rangle$$



$$|S_z, I_z\rangle:$$

$$|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$$

$$|++\rangle, |+-\rangle$$



ENDOR: Electron-Nuclear Double Resonance

$$\hat{H}_Z = -\left(g_e \mu_B \hat{S}_z + g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} \hat{I}_z\right) B, \quad g_e, g_{\text{яд}} > 0$$

$$\hat{H}_{\text{HF}} = A \hat{S} \hat{I}, \quad A > 0$$

$$\mu_B B \gg A \gg \mu_{\text{яд}} B$$

$$S=1/2; I=1/2$$

$$-g_e \mu_B \hat{S}_z$$

$$A \hat{S}_z \hat{I}_z$$

$$| -+ \rangle, | -- \rangle$$

$$| -- \rangle$$

$$| -+ \rangle$$



$$|S_z, I_z\rangle:$$

$$|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$$

$$|++\rangle, |+-\rangle$$

$$|++\rangle$$

$$|+-\rangle$$

ENDOR: Electron-Nuclear Double Resonance

$$\hat{H}_Z = -\left(g_e \mu_B \hat{S}_z + g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} \hat{I}_z\right) B, \quad g_e, g_{\text{яд}} > 0$$

$$\hat{H}_{\text{HF}} = A \hat{S} \hat{I}, \quad A > 0$$

$$\mu_B B \gg A \gg \mu_{\text{яд}} B$$

$$S = 1/2; I = 1/2$$

$$-g_e \mu_B \hat{S}_z$$

$$A \hat{S}_z \hat{I}_z$$

$$-g_{\text{яд}} \mu_B \hat{S}_z$$

$| -+ \rangle, | -- \rangle$

$| -- \rangle$

$| -- \rangle$

$| -+ \rangle$

$| -+ \rangle$



$|S_z, I_z\rangle:$

$|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$

$|++\rangle, |+-\rangle$

$|++\rangle$

$|++\rangle$

$|+-\rangle$

$|+-\rangle$

ENDOR: Electron-Nuclear DOuble Resonance

$$\hat{H}_Z = -\left(g_e \mu_B \hat{S}_z + g_n \mu_n \hat{I}_z\right) B, \quad g_e, g_n > 0$$

$$\hat{H}_{HF} = a \hat{S}_z \hat{I}_z$$

Правила отбора:

- ЭПР-подобные переходы
- ЯМР-подобные переходы

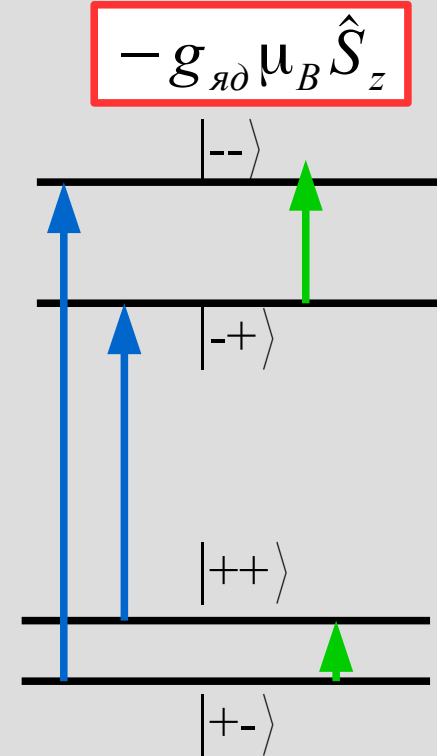
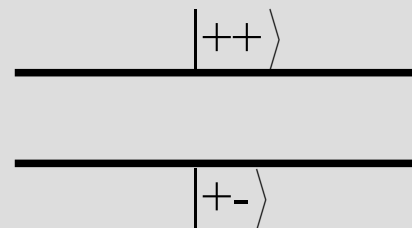
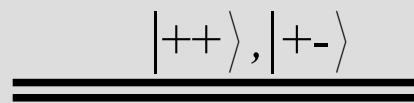
$$S = 1/2; I = 1/2$$

Все частоты переходов разные, можно контролировать «переключать» квантовые состояния!

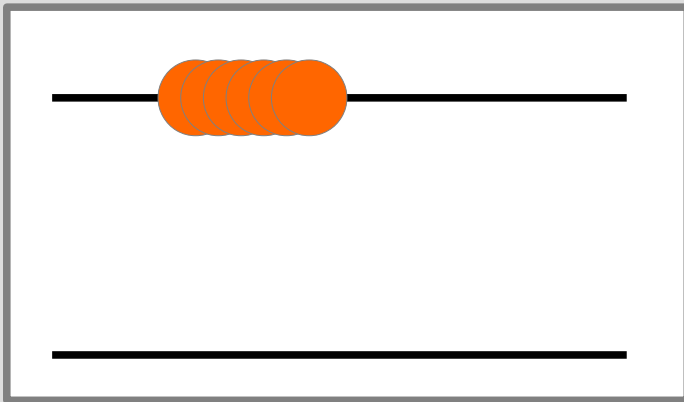


$$|S_z, I_z\rangle:$$

$$|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$$

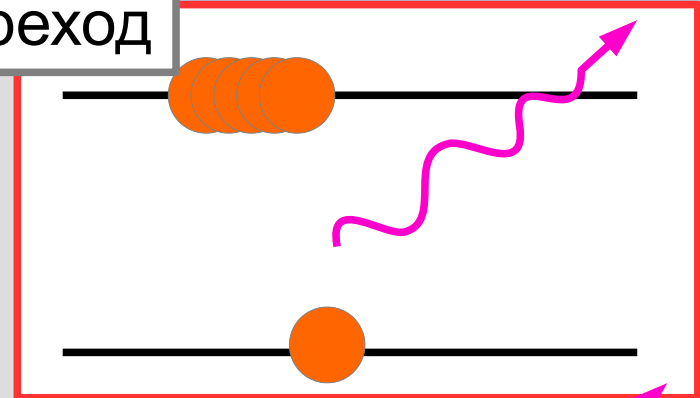


Спонтанные и индуцированные переходы

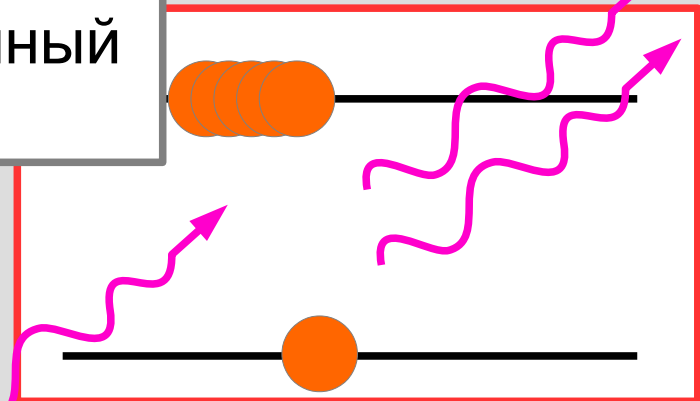
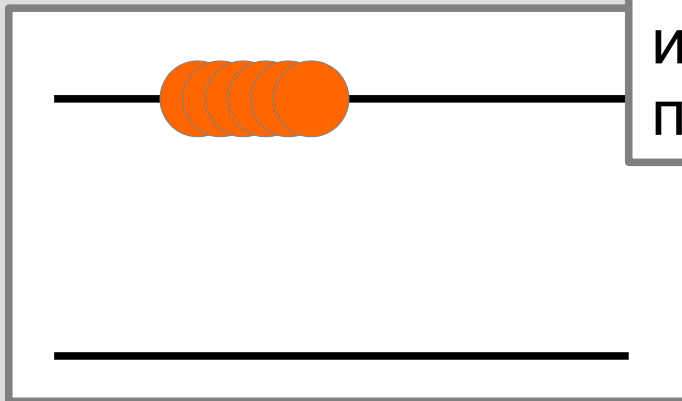


Спонтанные и индуцированные переходы

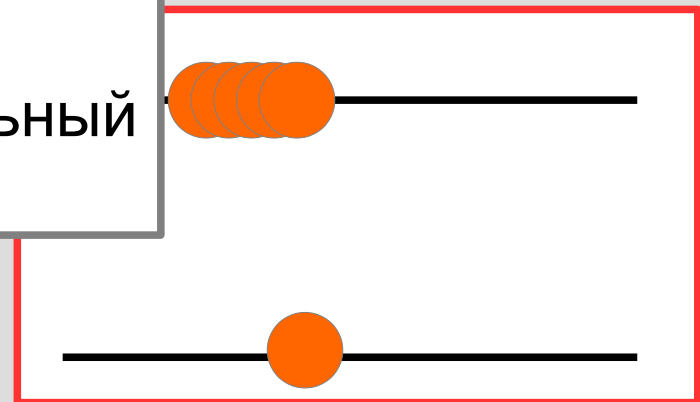
спонтанный переход



индуцированный переход

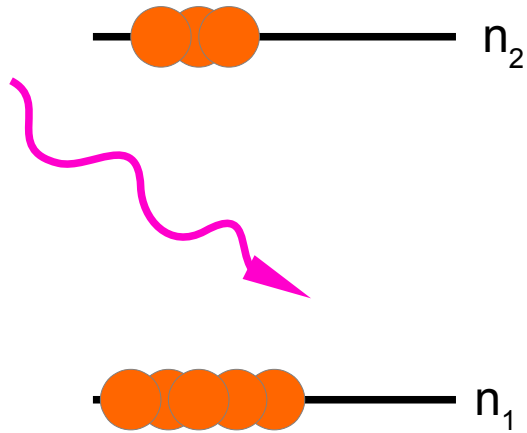


спонтанный
безызлучательный
переход



Заселенность уровней при поглощении

Модель:
двухуровневая
система

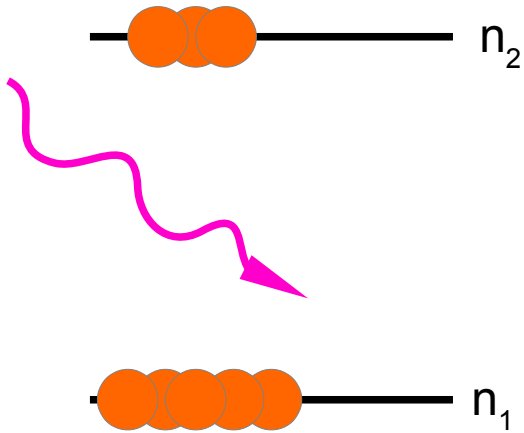


$$\frac{d n_2}{d t} = n_1 N w_{\text{инд}} - n_2 N w_{\text{инд}} - (n_2 - n_2^{(0)}) w_{\text{сп}}$$

$$n_1 + n_2 = n_0$$

Заселенность уровней при поглощении

Модель:
двухуровневая
система



$$\frac{d n_2}{d t} = n_1 N w_{\text{инд}} - n_2 N w_{\text{инд}} - (n_2 - n_2^{(0)}) w_{\text{сп}}$$

$$n_1 + n_2 = n_0$$

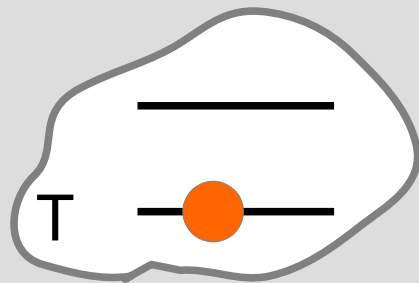
стационарное решение

$$(2 w_{\text{инд}} N + w_{\text{сп}}) n_2 = n_0 N w_{\text{инд}} + n_2^{(0)} w_{\text{сп}}$$

$$n_2 = n_0 \frac{N w_{\text{инд}} + \frac{e^{-\hbar\omega/T}}{1 + e^{-\hbar\omega/T}} w_{\text{сп}}}{2 N w_{\text{инд}} + w_{\text{сп}}} < \frac{n_0}{2}$$

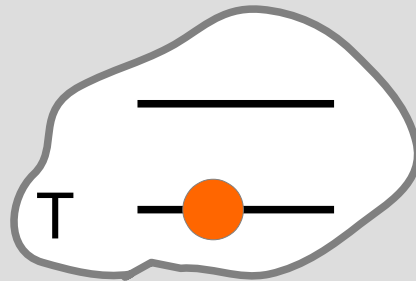
Если спонтанные переходы только излучательные...

N фотонов



Если спонтанные переходы только излучательные...

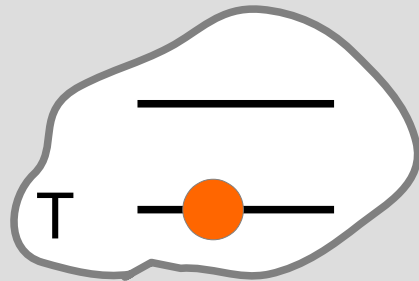
N фотонов



$$n_1 (N w_{инд}) = n_2 [(N-1) w_{инд} + w_{сп}]$$

Если спонтанные переходы только излучательные...

N фотонов



$$n_1 (N w_{инд}) = n_2 [(N-1) w_{инд} + w_{сп}]$$

удобный предел

$$T \rightarrow \infty:$$

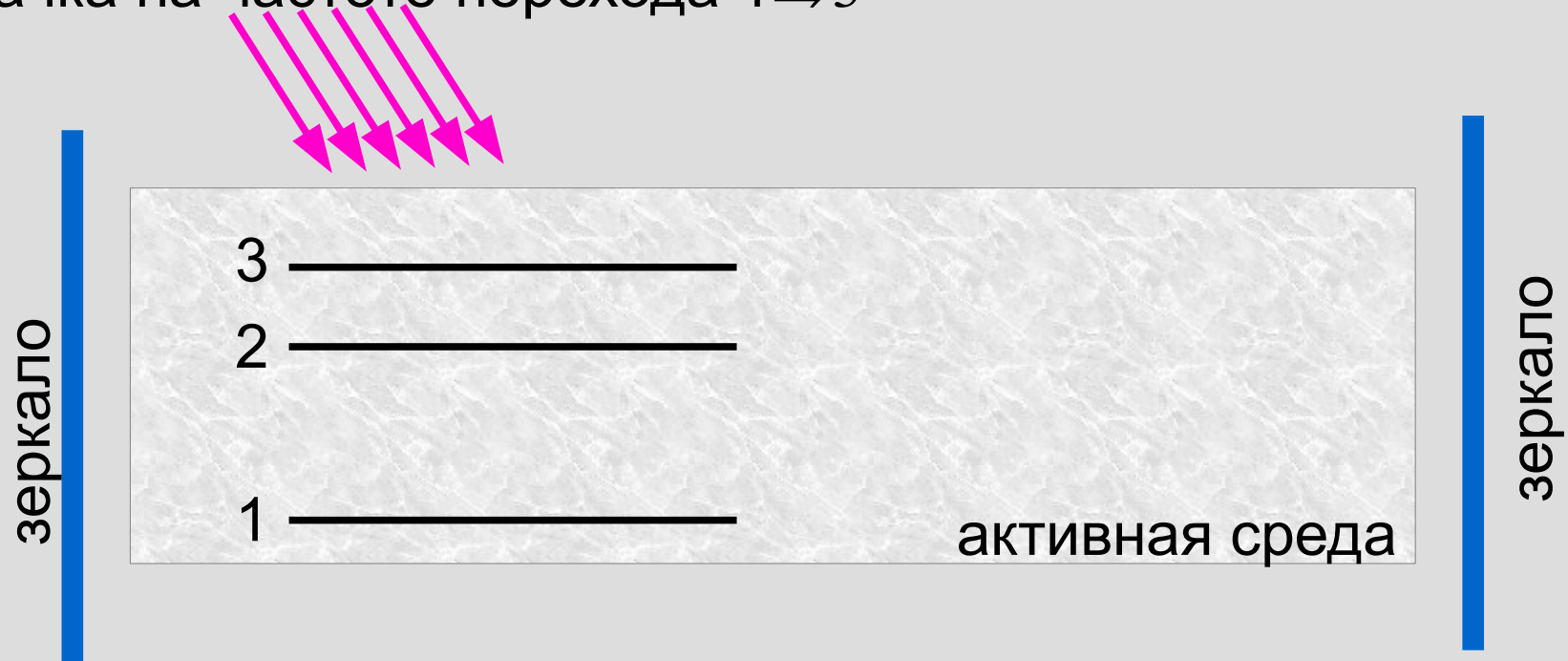
$$n_1 = n_2$$

$$w_{инд} = w_{сп}$$

эти вероятности от
температуры
НЕ ЗАВИСЯТ

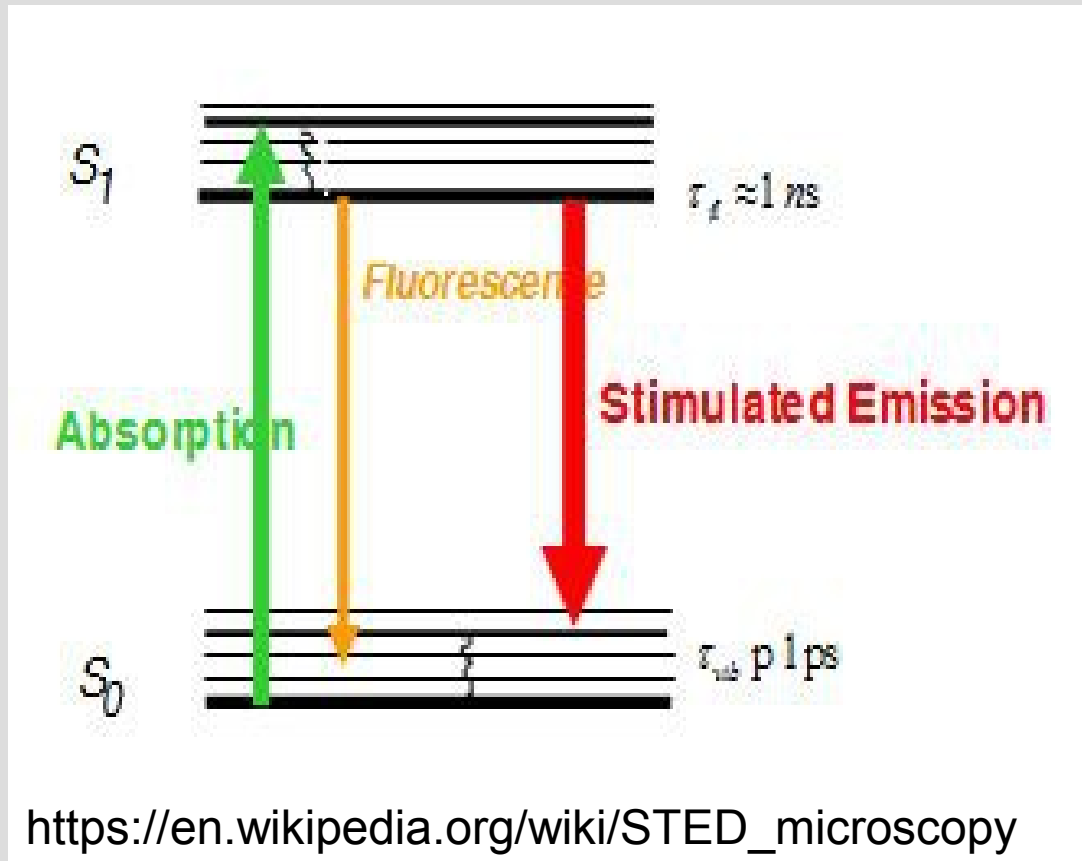
LASER – Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

накачка на частоте перехода $1 \Rightarrow 3$

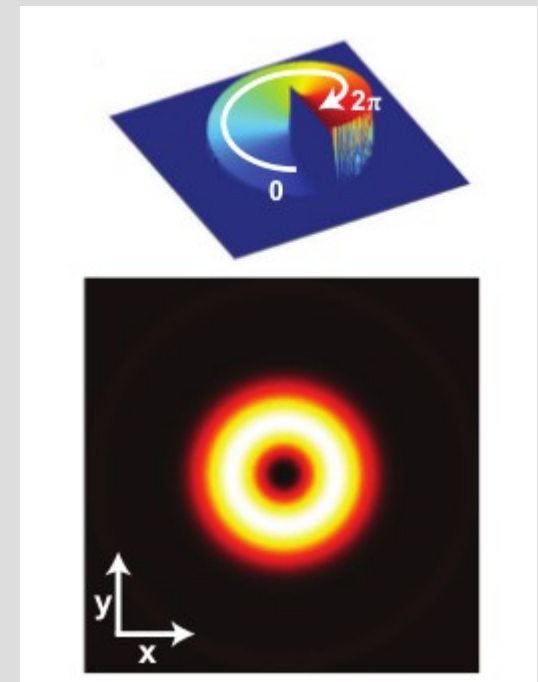


- большое время жизни на уровне 2
- маленькое время жизни на уровне 3
- большая вероятность перехода $3 \Rightarrow 2$
- резонатор настроен на переход $2 \Rightarrow 1$

STED (Stimulated Emission Depletion Microscopy)



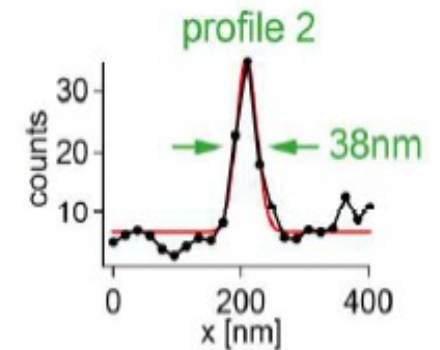
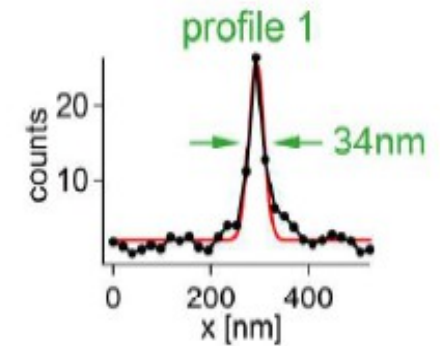
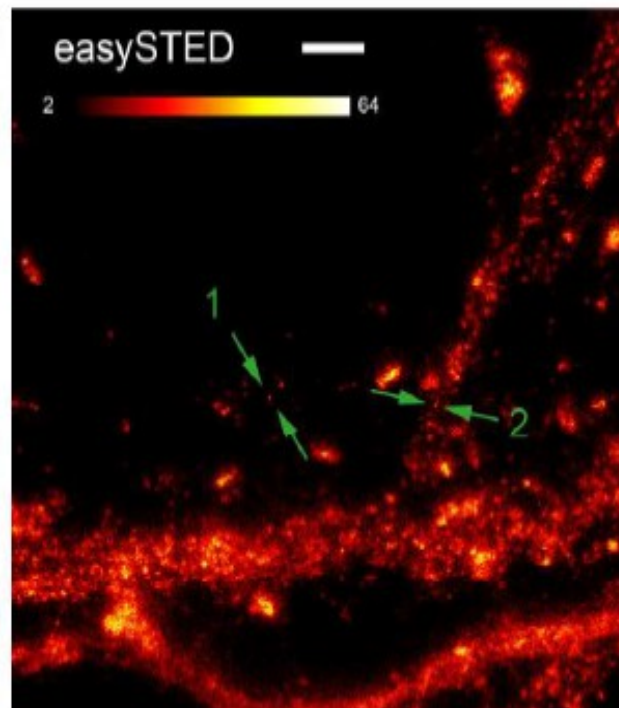
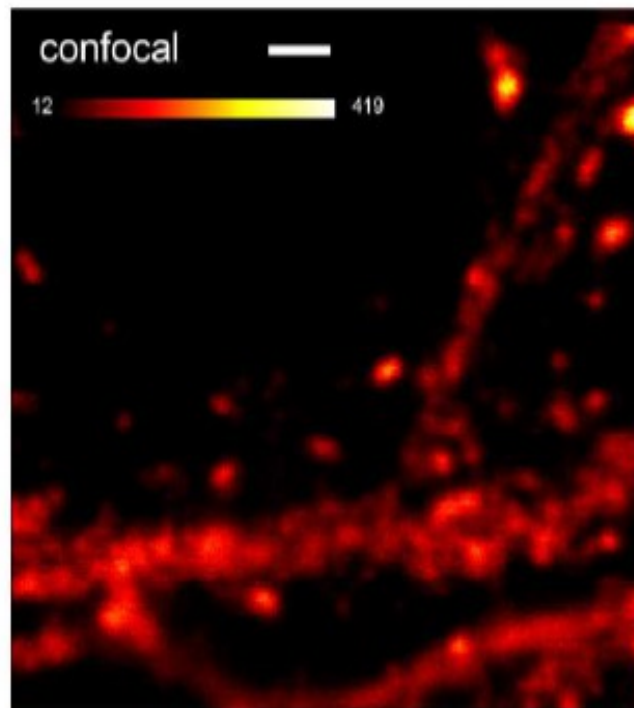
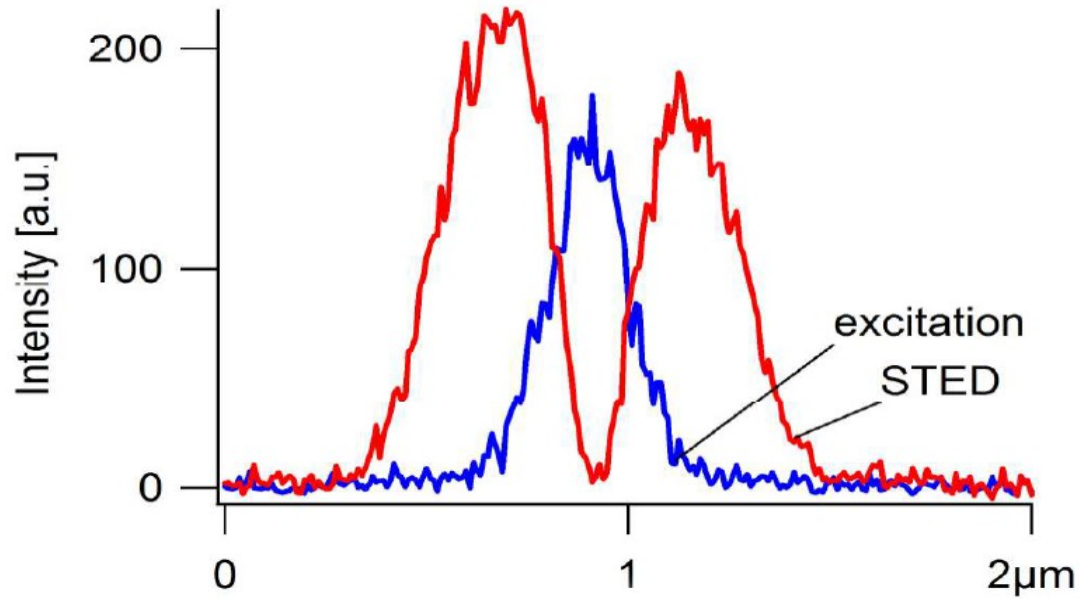
Бетциг, Хелл,
Мёрлиг (2014,
химия)



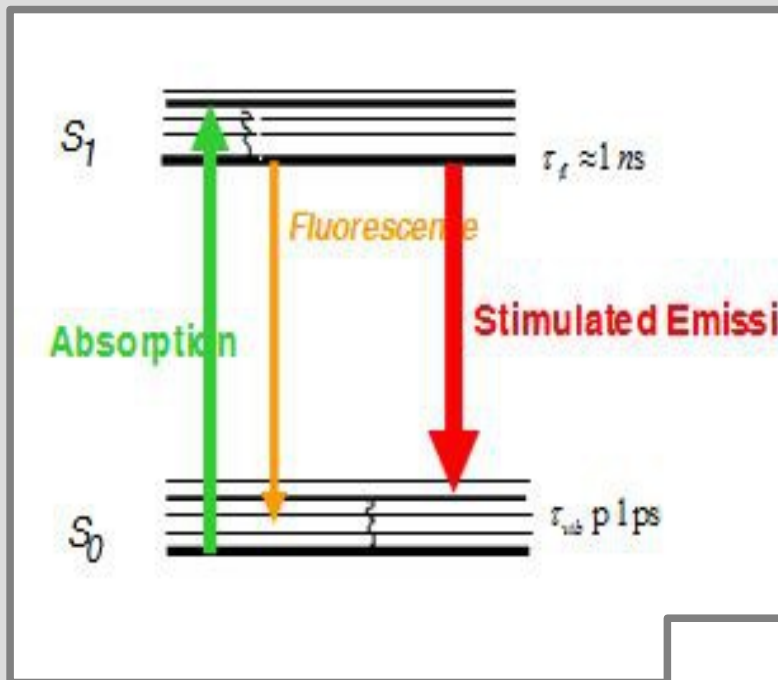
<https://svi.nl/STEDMicroscopy>

STED

возбуждение 532 нм
гашение 647 нм



Основное на лекции



вероятность перехода между состояниями i и j в единицу времени:

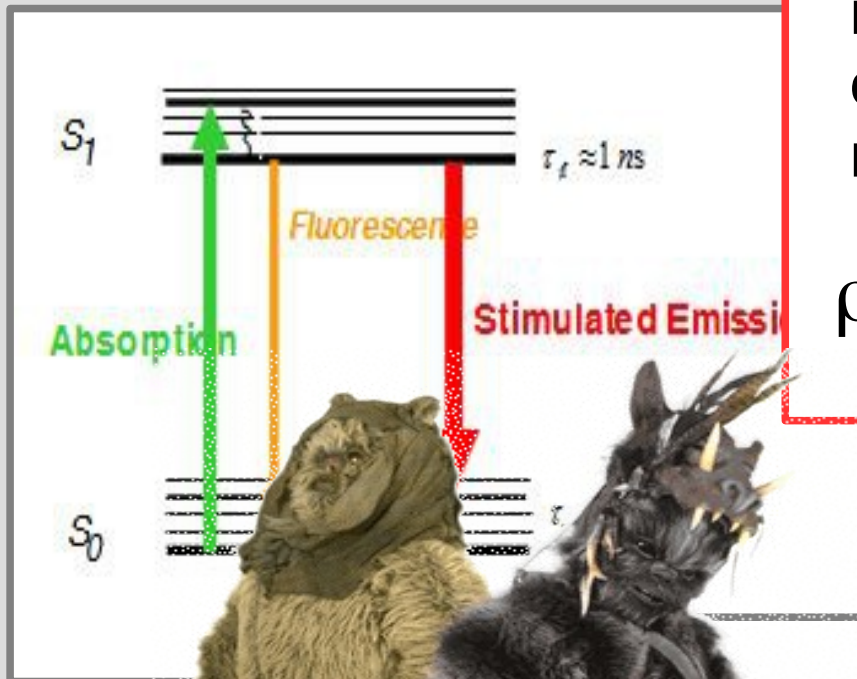
$$\rho_{ij} \propto \left| \langle i | \hat{A} \xi | j \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_j \pm \hbar \omega)$$

$$E = \pm \mu_B B$$

Основное на лекции

вероятность перехода между состояниями i и j в единицу времени:

$$\rho_{ij} \propto \left| \langle i | \hat{A} \xi | j \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_j \pm \hbar \omega)$$



$$E = \pm \mu_B B$$