Билет 15.

1.Понятие об электромагнитном вакууме. Спонтанные переходы. Естественная ширина линии.

2.Молекула водорода. Теории Гайтлера-Лондона. Ковалентная связь. Электронные термы молекулы водорода.

Билет 16.

1.Опыты Лэмба и Резерфорда. Лэмбовский сдвиг.

2.Спектры двухатомных молекул. Принцип Франка-Кондона.

Билет 17.

1.Волны де-Бройля. Волновой пакет. Фазовая и групповая скорость волн де-Бройля.

2.Атом гелия. Синглетные и триплетные состояния.

Билет 21

1.Основы систематики электронных состояний двухатомных молекул

2.Правило отбора для радиационных переходов в атомах. Спектральные серии атома водорода и щелочных металлов.

Почему атомы притягиваются?

Гайтлер и Лондон – те два чела, которые в 1927 и разобрали ту теорию насчёт молекулы водорода H_2. Кстати, Гайтлеру на тот момент было 23 года (он 1904 г.р.) Желаю и вам в 23 года заботать какую-нибудь хренотень, которую будут через 100 лет учить студенты ФФ.

Итак, у нас есть два атома водорода: первый состоит из ядра и электронного облака, и вторый из ядра и электронного облака. Оба они пришли на программу «Давай поженимся» с Ларисой Гузеевой, где наша задача (а мы, видимо, Роза Сябитова) понять: будут ли атомы, вообще говоря, притягиваться или отталкиваться?

Заметим, что в классической физике притягиваться двум нейтральным атомам смысла нет никакого. Но у нас кванты всё же, и тут смысл появляется.

Ответ, я думаю, вы знаете из школьного курса химии: если проекции спина равны, то будут отталкиваться, если разные, то притягиваться. Но там это всё постулировалось. В Попове это плюс-минус строго выводится (стр. 209), тут я же хочу сделать наброски к док-ву, обозначив его алгоритм.

Мы возьмём два атома водорода, запишем для каждого из них свой гамильтониан (кин.энергия электрона плюс кулоновское притяжение). А взаимодействие атомов будем считать возмущением! Это не есть гуд, но решать задачу четырёх тел мы чокнемся ☹

Заметили, что когда мы считали гамильтониан каждого атома, у нас куда-то делась кин.энергия ядер? Пока будем считать, что они покоятся. Про то, что будет, если они будут двигаться, позднее.

Тогда, чтобы рассчитать поправку к энергию, надо подсчитать среднее значение гамильтониана возмущения от ВФ, если бы этого возмущения не было.

Т.е. были два атома с ВФ Ψ^+ и Ψ^-:

$$\psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\psi_A^{(1)}\psi_B^{(2)} + \psi_A^{(2)}\psi_B^{(1)}\right\}\frac{1}{\sqrt{1+S}}, \qquad (15.24)$$

$$\psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\psi_A^{(1)}\psi_B^{(2)} - \psi_A^{(2)}\psi_B^{(1)}\right\}\frac{1}{\sqrt{1-S}}, \qquad (15.25)$$

где

$$\psi_A^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp(-r_{A1}/a_0), \qquad \psi_B^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp(-r_{B2}/a_0)$$

- волновые функции $1s$ состояния атома водорода, S - интеграл перекрытия, выражение для которого может быть записано в виде

$$S = \left\langle \psi_A^{(1)}\psi_B^{(2)} \middle| \psi_A^{(2)}\psi_B^{(1)} \right\rangle = \left\langle \psi_A^{(1)} \middle| \psi_B^{(1)} \right\rangle \left\langle \psi_B^{(2)} \middle| \psi_A^{(2)} \right\rangle = \left(\left\langle \psi_A^{(1)} \middle| \psi_B^{(1)} \right\rangle \right)^2.$$

Если бы не взаимодействие двух атомов, то ВФ в точности были бы Ψ^+ и Ψ^-. Однако у нас есть возмущение. Чтобы найти в первом приближении поправку по энергии в теории возмущений, надо подсчитать СЗ оператора энергии возмущений от старых СФ Ψ^+ и Ψ^-:

$$\Delta E^{\pm} = \left\langle \psi^{\pm} \middle| \hat{U} \middle| \psi^{\pm} \right\rangle$$

Где в оператор U входит кулоновское отталкивание ядер и два притяжения ядра к «чужому» электрону. Обозначим расстояние между ядрами R, и будем считать, что расстояние от ядра до «чужого» электрона тоже приблизительно R. Таким образом, у нас появляется параметр R.

Получим вот такую поправку для энергии:

$$V^{(eff)}(R) = \frac{e^2}{R} + \frac{V(R) \pm W(R)}{1 \pm S(R)} + 2Ry\,.$$

где

$$V(R) = \iint \left|\psi_A^{(1)}\right|^2 \left|\psi_B^{(2)}\right|^2 U d\tau_1 d\tau_2$$

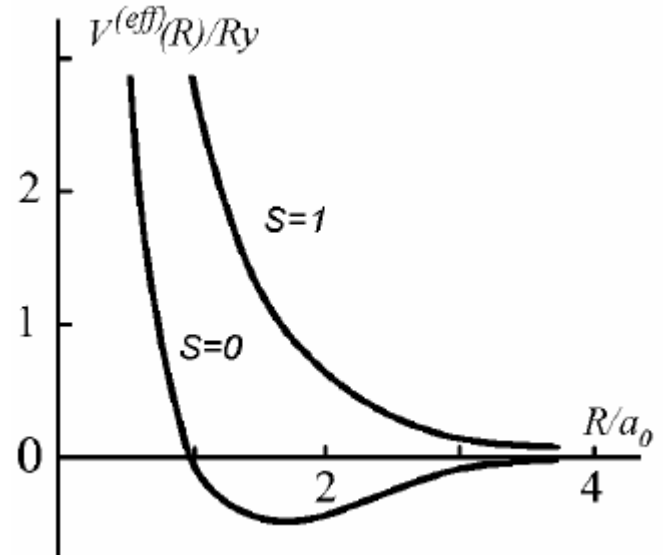
- «обычная» кулоновская энергия взаимодействия электронов с «чужим» протоном и друг с другом,

$$W(R) = \iint \psi_A^{(1)}\psi_A^{(2)}\psi_B^{(1)}\psi_B^{(2)} U d\tau_1 d\tau_2$$

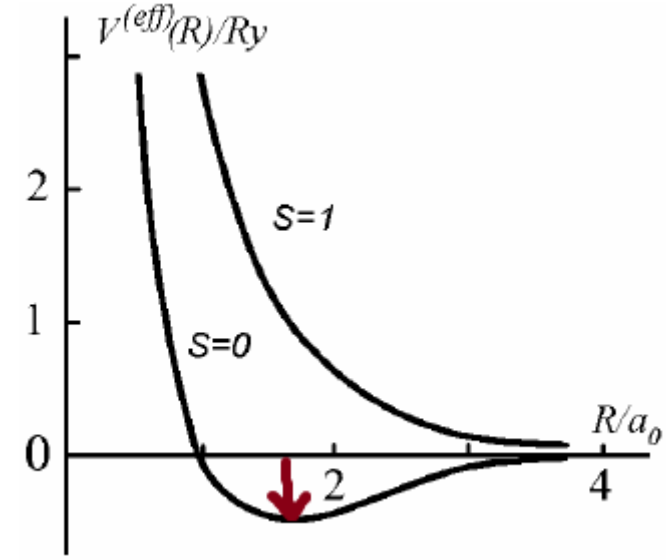
- обменный интеграл, который возникает вследствие учета свойств симметрии волновой функции относительно перестановки электронов местами.

А знак «плюс или минус» определяется направленностью или противонаправленностью спинов!

Но основное выяснится, когда мы построим графики.



Получили мы не что иное, как энергия взаимодействия двух ядер.
У одного графика с сонаправленными спинами, потенциал монотонно спадает при R->8, и атомы разлетаются. А вот если спины противонаправлены, то существует потенциальная яма, соответствующая минимуму потенциальной энергии.
Более того, глубину этой потенциальной ямы даже можно померить. Эта та энергия, которую надо приложить, чтобы полностью растащить молекулу H_2 на атомы:



В теории она соответствует длине волны 0,88 ангстрем, в эксперименте – 0,74 ангстрем.

Терминология: связанное состояние называется синглетним, а разлётное – триплетным. Как запомнить? По первой букве: ***С***вязанное состояние – ***С***инглетное. Ну а вообще по мультиплетности: в связанном мультиплетность один (single), а в триплетном три.

Предлагаю сделать перерыв и обсудить тему попроще.
Термы молекул.

Напомню, что вся систематика атомов (вот эти все термы и состояния) были нужны для физхима, который будет в 6 семестре. Чтобы там не просто говорили «вот есть атом углерода и атом кислорода, они между собой цацкаются», а «вот есть атом углерода с таким-то основным термом и атом кислорода с основным термом таким-то, и цацкаются не ядра, а электронные оболочки, которые как раз и описываются этими термами».
Однако в той же химии частенько взаимодействуют не атомы, а молекулы, что поставило перед физиками начально-краевую задачу… простите, просто задачу: ввести термы для молекул.

Ничего сложного тут нет.
Спин молекулы считается как векторная сумма спинов атомов. Вот есть у нас атом водорода, в нём два атома со спинами ½. Получаем два возможных значения суммы: 0 и 1. Т.е. S (полный спин) принадлежит {0, 1}.

А вот с моментами импульса аккуратнее. В молекулах принято считать не полный момент импульса, а его проекцию, которая обозначается греческой буквой Λ:

Пример с H_2: у обоих атомов водорода проекция момента импульса =0, поэтому проекция момента импульса молекулы также 0. Λ=0!

Давайте попытаемся записать терм молекулы. Начнём с цифры. Традиционно слева сверху мы пишем не полный спин, а бесполезный кусок говна под названием мультиплетность 2S+1. Т.к. S у нас может быть 0 или 1, то мультиплетность будет принимать значения 1 или 3.

Проекция момента импульса - это уже буква, причём греческая. Если для атомов было
l=0 ⇔ «s»
l=1 ⇔ «p»
l=2 ⇔ «d»
l=3 ⇔ «f»
То в случае молекул используется греческие буквы: \

Λ	0	1	2	3
	Σ	Π	Δ	Φ

Как, кстати, запомнить порядок этих греческих букв? Σ – знак суммы, Π – знак произведения, Δ – знак . Может, ещё вам поможет то, что маленькая Σ – это σ – очень похожа на 0, и Σ соответствует Λ=0.
В данном случае Λ=0, поэтому берём Σ. Итак, два терма: $^1\Sigma$ и $^3\Sigma$.

А вот вам более сложный пример от Ворониной – она считает молекулу FO. Правда, она долго не живёт (потому что кислород двухвалентен), но термы это нам посчитать не мешает:

$$\left.\begin{array}{lll} 0 & {}^3\mathrm{P} & L_1 = 1, M_{L_1} = 0 \pm 1;\ S_1 = 1 \\ F & {}^2\mathrm{P} & L_2 = 1, M_{L_2} = 0, \pm 1;\ S_2 = \frac{1}{2} \end{array}\right\} \mathcal{M}_L = 0, \pm 1, \pm 2;\ \Lambda = 0,1,2;\ S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

Тогда термы равны $\quad {}^{2,4}\Sigma\Pi\Delta$

Также, как и для атомов существуют правила отбора (естественно, для электрического дипольного приближения):

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0$$

Возвращаемся к харду.

Ядра-то двигаются!

Ранее мы считали, что ядра покоятся. Как вы понимаете, это не так, они двигаются. Сразу выкинем поступательное движение, перейдя в систему центра масс. Останется вращательное и колебательное движение.

И они для нас тоже представляют интерес.

Если мы запихнём в спектрограф атом, он нам покажет линии, вызванные ***электронными*** переходами.

Если мы запихнём в спектрограф атом, он нам покажет как электронные переходы, так и, как сейчас выяснится, линии, связанные с вращательным и колебательным движением ***ядер***. Потому что они тоже вносят свою поправку к энергии.

Предлагаю сделать упрощение: мы будем рассматривать только ядра. Потому что во вращении и колебаниях двигаются именно они! Маленькие электроны здесь особой роли не играют. Ну вспомним басню Крылова «Слон и Моська!» Тут у нас движутся два слона – два ядра, а электроны никакого влияния на движение слонов-ядер оказать не могут, им остаётся лишь подстраиваться под их движение.

Тогда у нас останется всего лишь два тела, а задачу двух тел мы худо-бедно решать умеем.

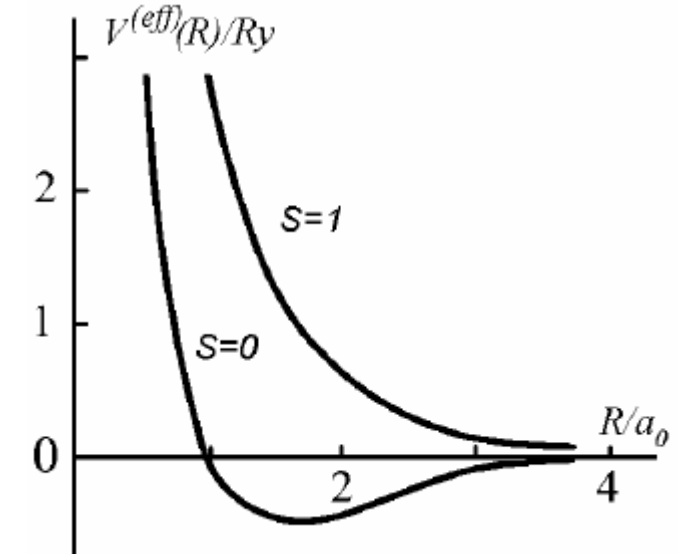
Строгое название этого метода не «басня Крылова», а «адиабатическое приближение». Мы считаем, что по пространству бегают слоны-ядра и Моськи-электроны. Слонам пофиг на движение Мосек, а вот Моськам не пофиг на движение слонов, они вынуждены под них подстраиваться. Но зато они очень подвижные и постоянно успевают под них подстраиваться.

Начнём с колебаний.

Пишем наше любимое уравнение на СЗ Гамильтониана «аш пси = е пси»

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + V^{(eff)}(R)\right)\Phi(R) = E^{(vib)}\Phi(R)$$

Хм, а какой же нам взять эффективный потенциал? Ведь ядра не соединены никакой пружинкой. Что же их заставляет притягиваться, если мы попытаемся их растащить? Электронные оболочки!
Упс, а электроны мы совсем недавно выкинули. Возвращать их назад? Ну уж нет, мы чокнемся.
На самом деле $V_{эфф}(R)$ мы уже вывели ранее, когда решали задачу с неподвижными ядрами. Помните эти графики?



У нас нам даже было аналитическое выражение для $V_{эфф}(R)$, но если мы его подставим в уравнение Шрёдингера, оно аналитически не решится. Упс.
Поэтому СДЕЛАЕМ ПРИБЛИЖЕНИЕ (какое уже по счёту?) и вспомнить слова с теормеха: «при малых колебаниях любые колебания можно считать гармоническими».
Тогда мы аппроксимируем потенциал параболой. Вблизи положения минимума это оправдано.

$$V^{(eff)}(R) = V^{(eff)}(R_0) + \frac{k(R-R_0)^2}{2}$$

Где k – какая-то константа именно для этой молекулы. Она называется ***постоянной квазиупругой силы***.
Тогда, если мы подставим такой потенциал в уравнение выше «аш пси = е пси», то получим точь-в-точь задачу для частицы в поле гармонического осциллятора. Мы её уже решали, так что готовы выписывать ответ:

$$E_v^{(vib)} = \hbar\Omega(v+1/2)$$

Где ν – натуральное или ноль. Оно называется ***колебательным квантовым числом.***
Ну а Ω – угловая частота колебаний. Логично предположить, что она равна sqrt(k/m). Почти: Ω= sqrt(k/μ).

Теперь найдём вращательную энергию.
Для этого надо разделить переменные

$$\phi^{(N)}(\vec{R}) = \Phi(R)Y(\vec{\Omega}), \qquad (16.2)$$

где $\vec{\Omega}$ есть совокупность угловых координат, определяющих положение молекулярной оси в пространстве.

Этой «совокупностью угловых координат» может быть, например, θ и φ.

Опуская выкладки (желающим познакомиться с математикой отсылаю к странице 218 учебника Попова), получим

$$E^{(rot)} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1)$$

Где J – ни в коем случае не полный момент импульса какого-то из атомов, а ***вращательное квантовое число***. Вот есть вращательное, а есть колебательное.

Чтобы лучше запомнить формулу, отметим, что в знаменателе у нас стоит момент инерции. Буква J уже занята, используем для него букву I:

$$\frac{\hbar^2}{2I} * J(J+1)$$

Общая поправка к энергии складывается из вращательной и колебательной:

$E = \hbar\Omega(v + 1/2) + BJ(J+1)$, B= $\frac{\hbar^2}{2I}$.

А какая из них больше?

молекула	R_0, A	$\hbar\Omega$, эВ	B, эВ
H_2	0.7412	0.5456	$7.54 \cdot 10^{-3}$
N_2	1.098	0.2925	$2.48 \cdot 10^{-4}$
O_2	1.207	0.1959	$1.79 \cdot 10^{-4}$
Cl_2	1.988	0.0694	$3.03 \cdot 10^{-5}$

Мы видим, что колебательная на 2-3 порядка больше вращательной. И это очень хорошо, потому что позволяет учитывать вращательную как возмущение к колебательной, что позволяет нам отдельно разделить колебания и вращения. Если бы они были бы одного порядка, то такое бы разделение было невозможно.

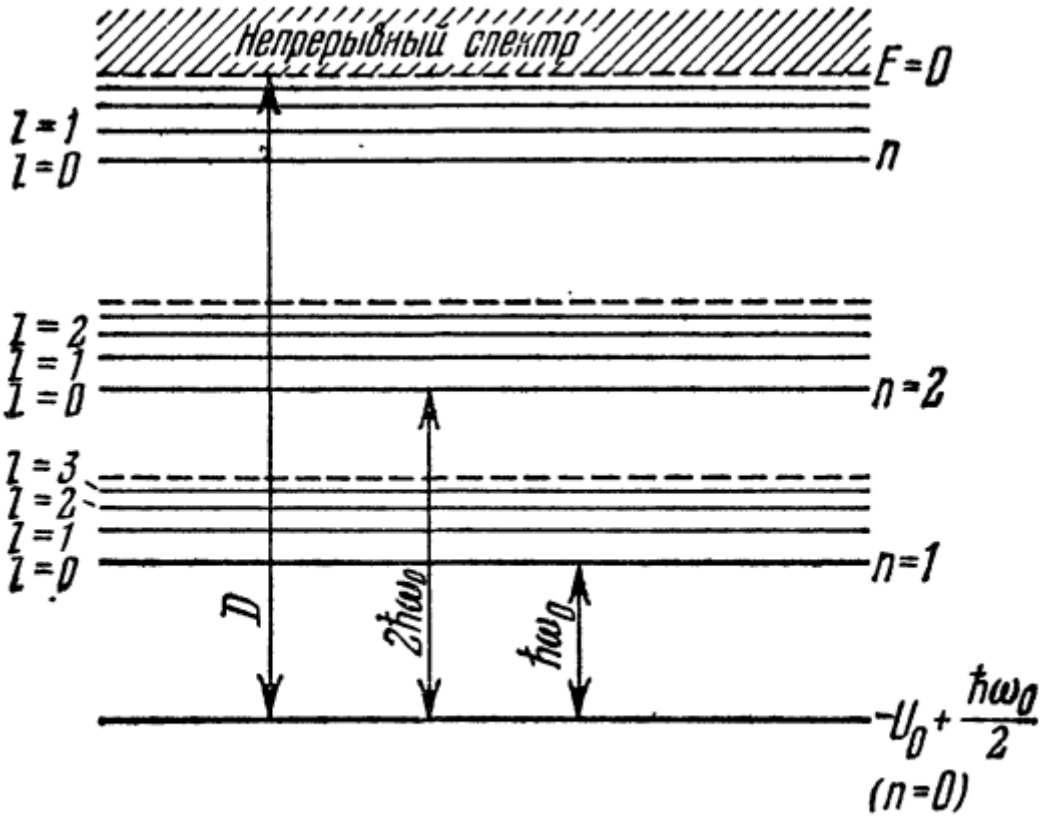


Рис. 40. Схема вибрационных n и ротационных l уровней двухатомной молекулы.

(эта схема взята из Блохинцева, у него колебательное число – это n, а вращательное число – l).

Не следует думать, что именно такую картинку мы получим в спектрографе. В молекуле всё-таки ещё есть электроны, и фотон, помимо того, что может провзаимодействовать с ядрами (что как раз соответствует изменению ν и J), может провзаимодействовать ещё и с электронами (весь наш спектр любого атома – это спектр взаимодействия именно с электронами). И лишь если мы как-то исключим взаимодействие с электронами, мы получим картинку выше.

Отличной иллюстрацией для понимания является т.н. «вымораживание». 100% у вас на молекулярных праков были беседы с преподавателями на тему теплоёмкости газов, где вы говорили «по классике у двухатомной молекулы должно быть 7/2, а в реальности 5/2, а при низких температурах ещё меньше – 3/2, и это всё обусловлено квантовыми эффектами».

Так оно и есть. Чтобы при температуре T возбуждалась колебательная степень свободы, нужно сравнить ħΩ с kT. Обычно они равны при T = порядка тысячи градусов, что и не даёт колебательную степень свободы при «земных» температурах в 300 К (некоторые атомы всё же возбуждаются за счёт случайного неоднородного распределения тепловой энергии, температура – это же среднее по больнице, но таких атомов крайне мало). А вращательная поправка, как вы помните, значительно меньше колебательной.

К kT нужно приравнять уже $\frac{\hbar^2}{2I}$, что даст значительно меньшую температуру вымораживания вращательных степеней свободы – десятки кельвинов.

Напоследок замечу, что округление до гармонического осциллятора

$$V^{(eff)}(R) = V^{(eff)}(R_0) + \frac{k(R-R_0)^2}{2}$$

Как я уже сказал, является достаточно грубым. Физики придумали и другие потенциалы. Например, потенциал Морзе:

$$V^{(eff)}(R) = D\left[1-\exp\left(-\alpha(R-R_0)\right)\right]^2$$

Где D – энергия диссоциации молекулы:

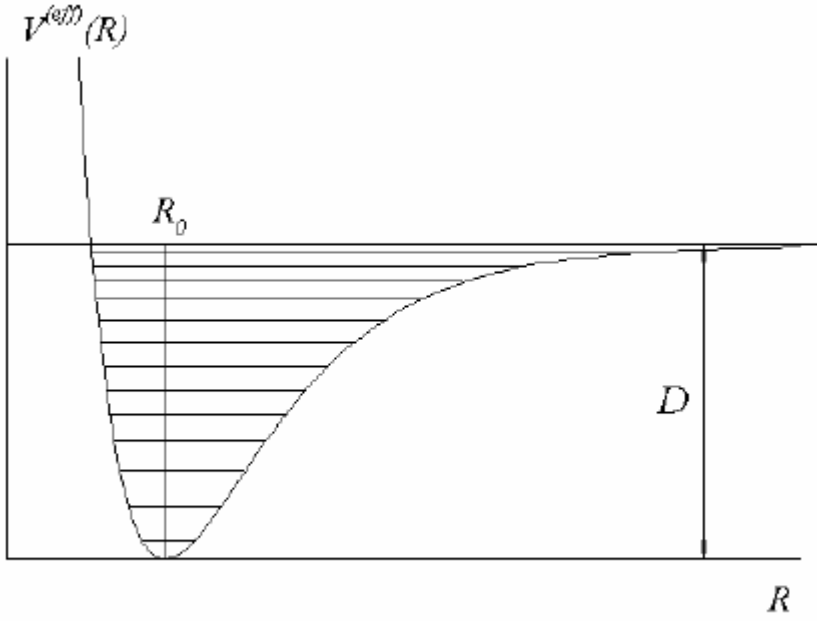


Рис.16.2. Энергетический спектр состояний в потенциале Морзе.

Как мы видим, график этого потенциала значительно более похож на реальный: при x->бесконечности он не уходит на бесконечность, как парабола, которая была у нас до этого, а забирается на конечную высоту, которая и является энергией диссоциации.

Энергия колебательного движения для потенциала Морзе:

$$E_v^{(vib)} = \hbar\Omega(v+1/2) - \frac{(\hbar\Omega)^2}{4D}(v+1/2)^2$$

Есть ещё один потенциал - Леннарда-Джонса. Наверняка он был у вас в школе на химии или на молекуле на ФФ:

$$V^{(eff)}(R) = V_0\left[\left(\frac{a}{R}\right)^{12} - \left(\frac{a}{R}\right)^{6}\right].$$

Это всё, конечно, хорошо, однако что насчёт переходов?

Пусть у нас в молекуле совершаются колебания с колебательным квантовым числом ν и вращательным квантовым числом J. И что, они там будут происходить до конца Вселенной? Может, если мы запустим в молекулу фотоном, мы сможем изменить ν и J? Или, напротив, могут ли они измениться за счёт испускания, а не поглощения, молекулой фотона?

Доказывается это всё через матричные элементы и там надо повозиться. Желающих разобраться с математикой отзываю к Попову. Здесь же пробегусь по основным моментам.

Гомоядерные молекулы – молекулы с двумя одинаковыми молекулами. H_2, N_2, O_2…
Гетероядерные молекулы – молекулы с двумя разными молекулами. Например, CO (угарный газ), NO. Последняя молекула, может быть, вам незнакома, но она существует и стабильна.

Оказывается, что за один раз ν и J могут измениться ровно на 1. В гетероядерных молекулах доступна ещё опция «не менять J вообще». Но ν надо поменять обязательно.

$\Delta v = \pm 1$ (приближение гармонического осциллятора для колебательно вращательных переходов в гетероядерных молекулах),

$$\Delta J = \begin{cases} \pm 1 & \text{для гомоядерных молекул,} \\ 0, \pm 1 & \text{для гетероядерных молекул.} \end{cases}$$

А вот в гомоядерных молекулах, наоборот, дополнительно ограничение: если терм при этом не меняется, то ни ν, ни J меняться не будут! (естественно, в рамках электрического дипольного приближения).
В Попове это так и написано:

В гомоядерных молекулах колебательно-вращательные переходы в пределах одного электронного терма запрещены.

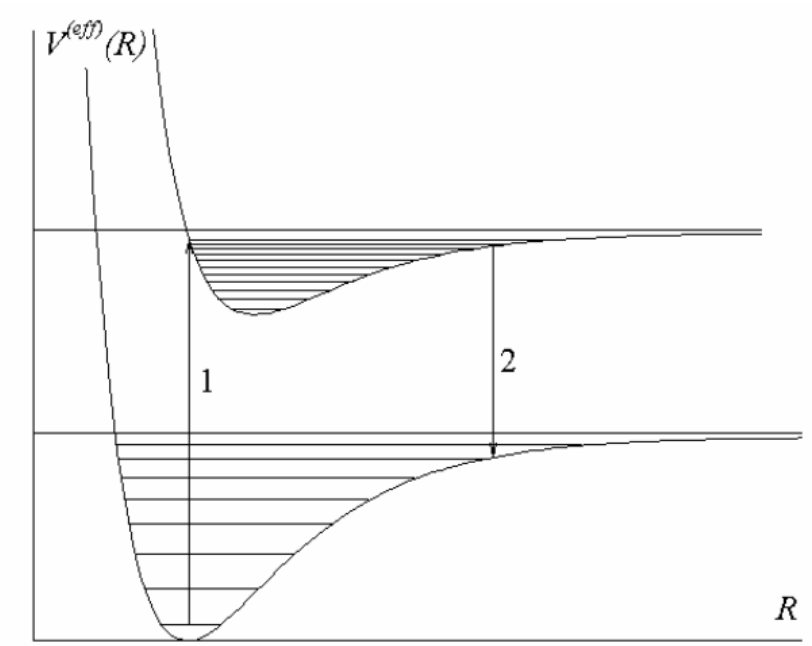
Чтобы поменять ν или J, гомоядерным молекулам надо поменять ещё дополнительно и терм.

Вопрос на понимание. Вася работал на спектрографе на атомном праке и приносит вам на подпись результаты, где есть линия $\frac{\hbar^2}{2I}$ *6. Он говорит, что она соответствует переходе между с J=3 и J=2 (снижением вращательного квантового числа), ведь как 3(3+1)-2(2+1)=6. Ваши действия?
Ответ: Вася померил чёт не то, потому что у него при переходе не изменилось колебательное квантовое число, а оно должно измениться на 1 (см. правила отбора!), причём вклад от изменения энергии колебательного движения должен затмить изменение вращательного движения. Может,

конечно, Васе повезло (это, в конце концов, электрическое дипольное приближении), но any way сомнительно.
Но т.к. вы сотрудник кафедры атомной физики, вы простите Васю и поставите ему отл. Если бы это был бы ядерный практикум, то нужно было бы отправить Васю на перезапись. И ещё полюлюкать над ним.
(Ладно, это всё стереотипы, у меня по ядерным пракам три отла из четырёх и ни разу я не встречался с улюлюкиванием, а на перезапись из тех, кто были со мной в одной комнате, за четыре прака отправили всего одного человека).

Принцип Франка-Кондона, который есть в билетах.
Вася приходит к Пете.
- Петь, а Петь, а подсчитай мне матричный элемент из такого-то в такое-то.
- Нет проблем, Вась. Давай мне Ψ_i и Ψ_f. Они, естественно, должны зависеть от координат двух ядер (уже 6 аргументов), от координат двух электронов (ещё 6 аргументов, уже 12), ещё ты должен мне назвать серию и номер паспорта, номер банковской карты и три цифры сзади.
- Ну ладно паспорт, но я тебе две волновые функции назову? 12 аргументов – офигеть же. Я с таким трудом подсчитал энергию, а вот ВФ, боюсь, аналитически не подсчитаю.
- Ничем, Вась, помочь не могу.

Вася приходит к Севе.
- Сев, а Сев. А подсчитай мне матричный элемент из такого-то в такое-то.
- Дай начальный и конечный потенциал $V_{эфф}(R)$.
- Всего две функции одной переменной?
- Да. А всё потому, что я пользуюсь Vanish, удаляющим до 99% процентов пятен…
(ладно, это была несмешная шутка)
- Да. А всё потому, что я пользуюсь принципом Франка-Кондона!
Он утверждает, что вместо подсчёта $< \Psi_f | \Psi_i >$, что очень сложно, можно считать $<V^f_{эфф}| V^i_{эфф} >$, и они приблизительно равны.
Вася кладёт на стол к Севе два графика.



Сева отвечает: хм, они в целом похожи, минимумы в них не сильно отличаются, их скалярное произведение (т.е. матричный элемент) не будет сильно отличаться от 0. Такой переход возможен!