

Лекция 6.

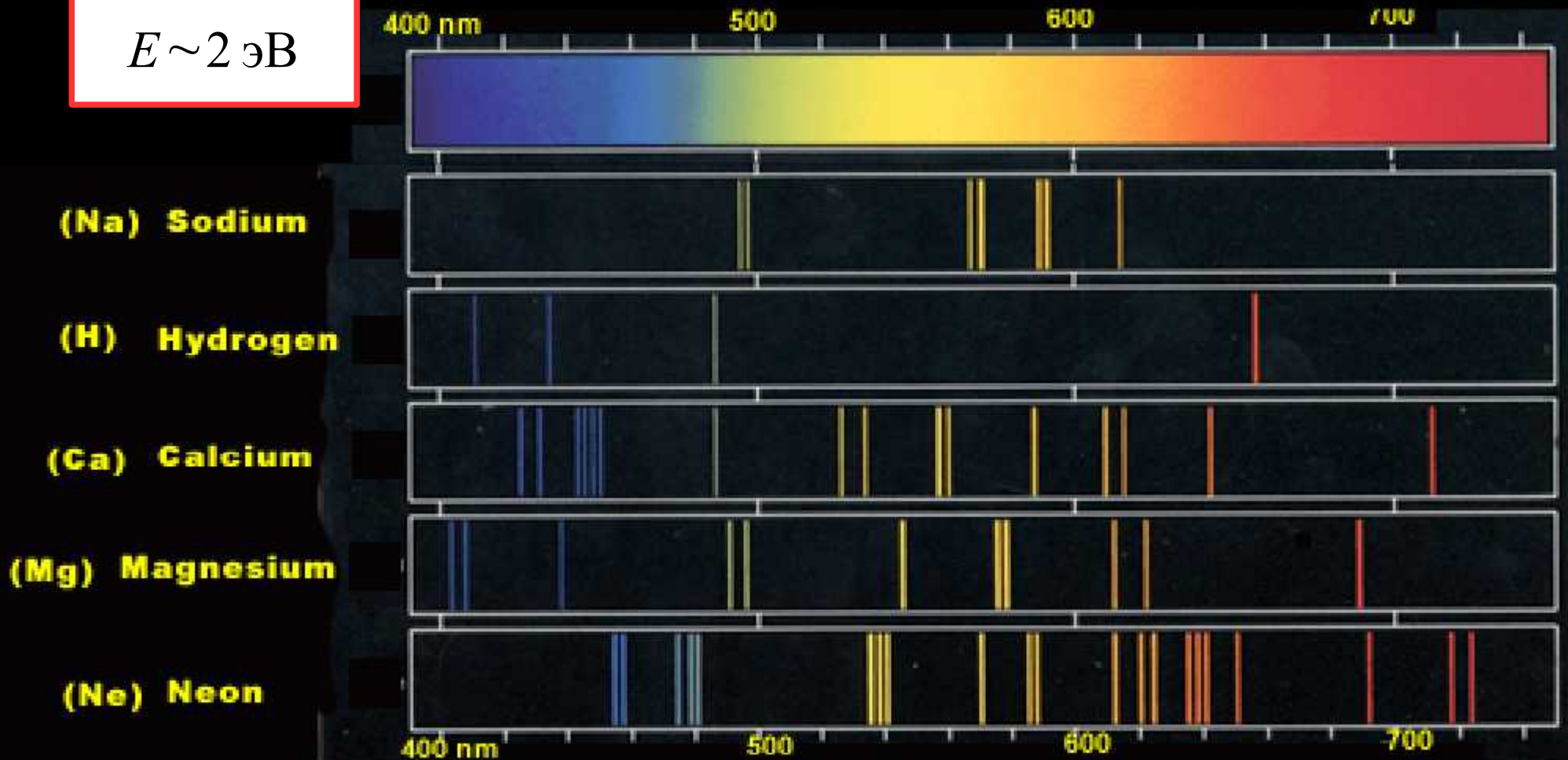
Водородоподобный атом.

Оптические спектры атомов. Колебательные и вращательные уровни энергии молекул.

Часть 1. Водородоподобный атом:
простые способы «увидеть» атом и
некоторые результаты строгой теории

Оптические спектры атомов

$$E \sim 2 \text{ эВ}$$



Adapted from Honolulu Community College Science 122 site

Опыты Ленгмюра

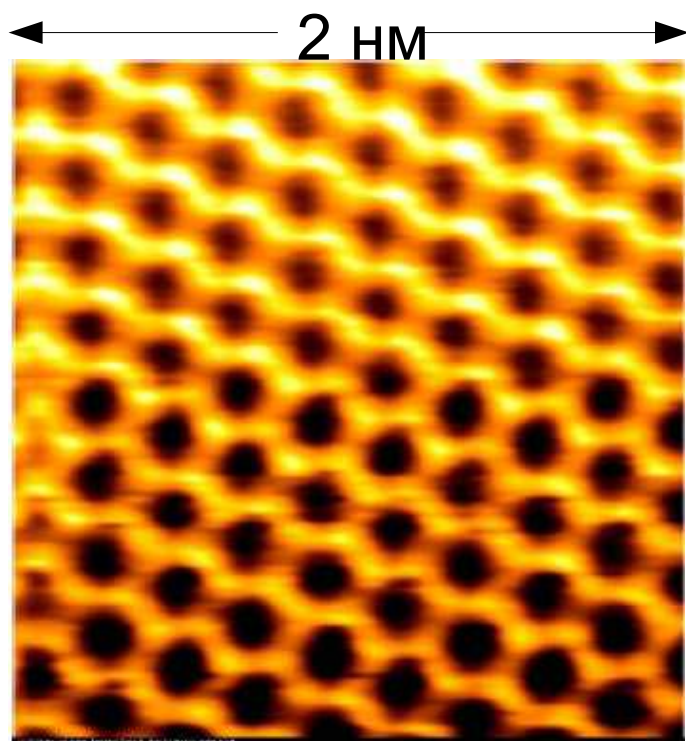
Также см.: Irving Langmuir, Surface Chemistry (Nobel Lecture), 1932,
https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1932/langmuir-lecture.html



Scott Milam @ youtube.com, Chemistry lab oleic acid, 2017,
<https://www.youtube.com/watch?v=M0Hemmj1nTg>

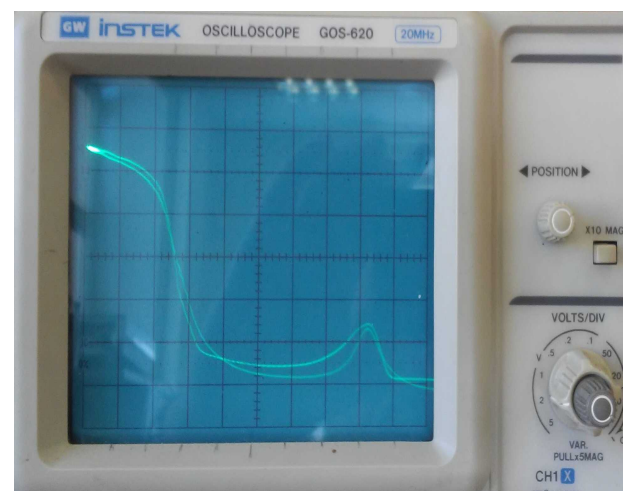
Ещё несколько способов...

Атомный силовой микроскоп

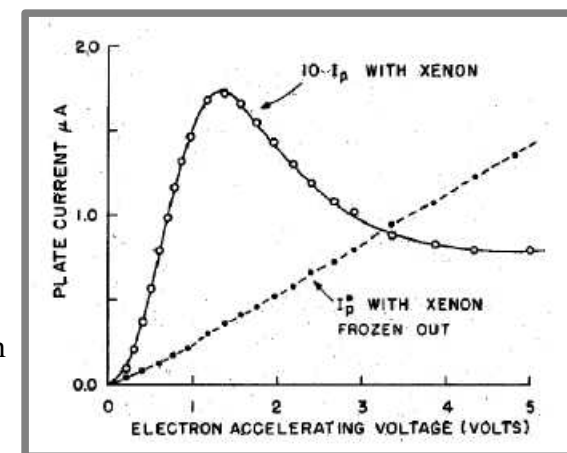


EP6, University of Augsburg, AFM images gallery, 2012, http://www.physik.uniaugsburg.de/exp6/imagegallery/afmimages/afmimages_e.shtml

Эффект Рамзауэра

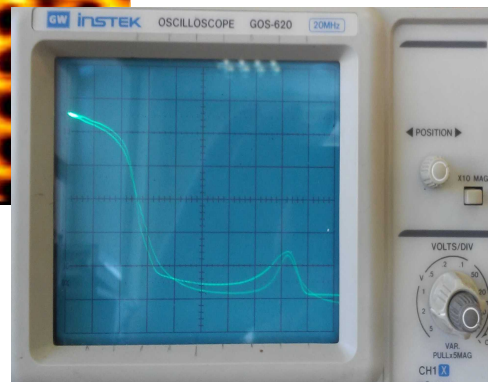
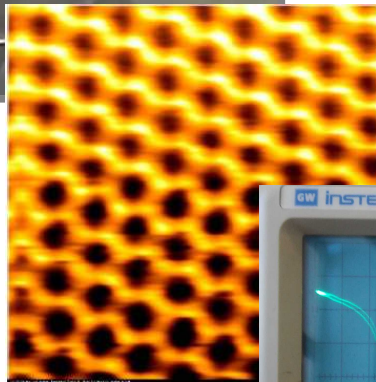
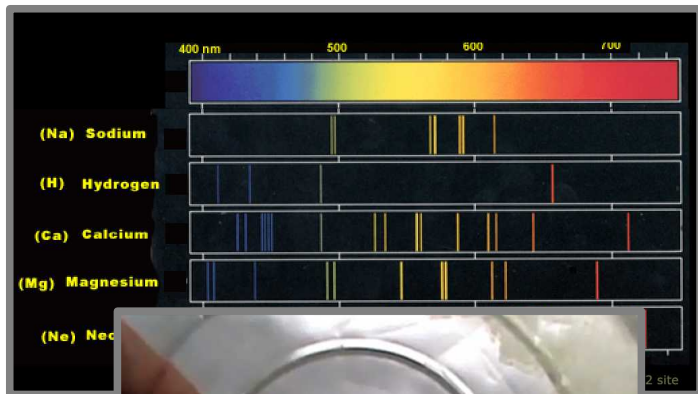


практикум
МФТИ



S.G.Kukolich, Demonstration of the Ramsauer-Townsend effect in a Xenon Tyatron, 1968

Типичные характеристики атома



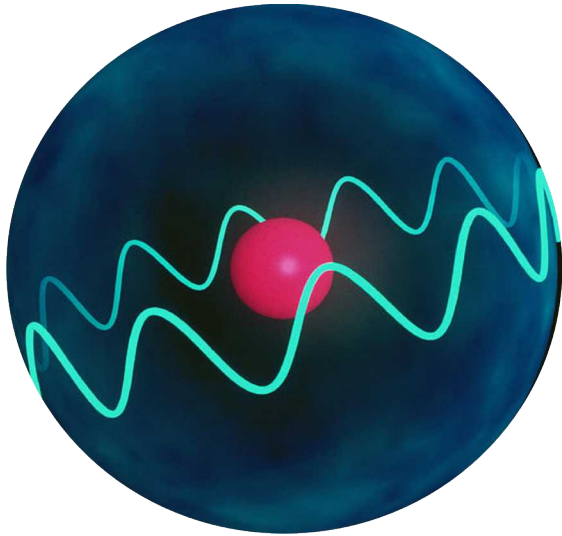
Энергия связи (энергия ионизации, энергии переходов между уровнями электрона в атоме):

1...10 эВ

Размер атома (межатомные расстояния, размеры «маленьких» молекул)

1...3 Å

Водородоподобный атом: система двух тел



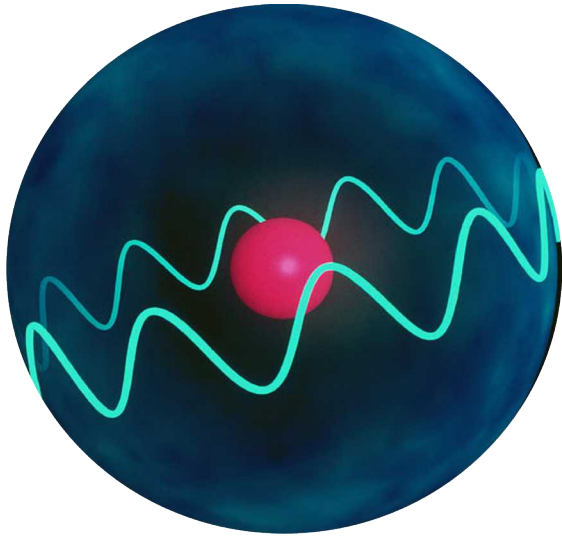
$$\Psi(\vec{R}, \vec{r})$$

↑
Координата ядра

↑
Координата электрона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} + U(|\vec{R} - \vec{r}|)$$

Водородоподобный атом: система двух тел



$$\Psi(\vec{R}, \vec{r})$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2(M+m)} \Delta_{R_{\text{цм}}}}_{\text{Свободное движение всей системы}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{\rho}} + U(\rho)}_{\text{Движение тела с приведенной массой в центральном поле}}$$

Свободное
движение всей
системы

Движение тела с
приведенной
массой в
центральной
поле

Точное решение уравнения Шредингера в кулоновском поле

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{\rho}$$

$$\Delta = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\hat{l}^2}{\rho^2}$$

Точное решение уравнения Шредингера в кулоновском поле

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{\rho}$$

$$\Delta = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\hat{l}^2}{\rho^2}$$

$$\Psi = \frac{\xi(r)}{r} \times Y_{lm}(\Theta, \phi) = R_{nl} \times Y_{lm}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \xi'' + \left(-\frac{e^2}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \xi = E \xi$$

Точное решение уравнения Шредингера в кулоновском поле

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{\rho}$$

$$\Delta = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\hat{l}^2}{\rho^2}$$

$$\Psi = \frac{\xi(r)}{r} \times Y_{lm}(\Theta, \phi) = R_{nl} \times Y_{lm}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \xi'' + \left(-\frac{e^2}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \xi = E \xi$$

Только ответы:

- 1) случайное вырождение по орбитальному квантовому числу
- 2) энергию определяет главное квантовое число $n = n_r + l + 1$
- 3) возможные значения момента $l = 0, 1, \dots, (n-1)$

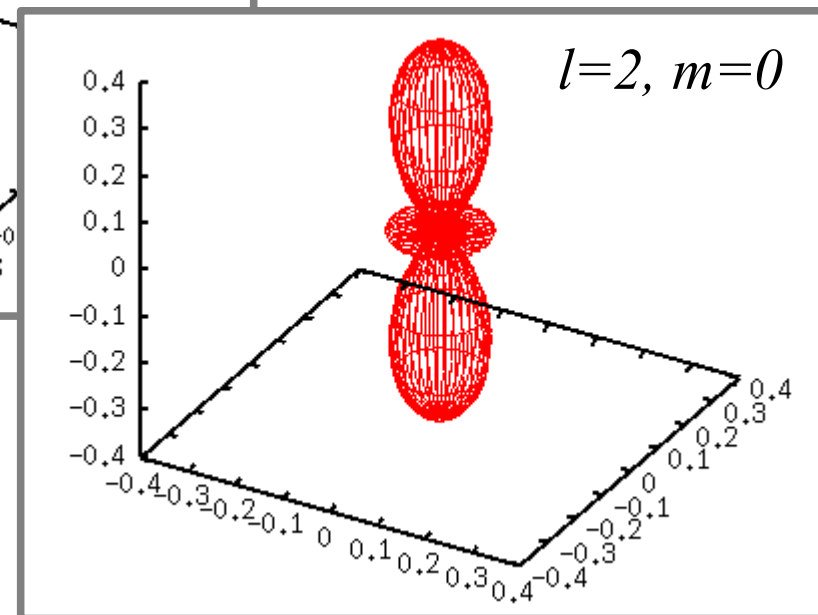
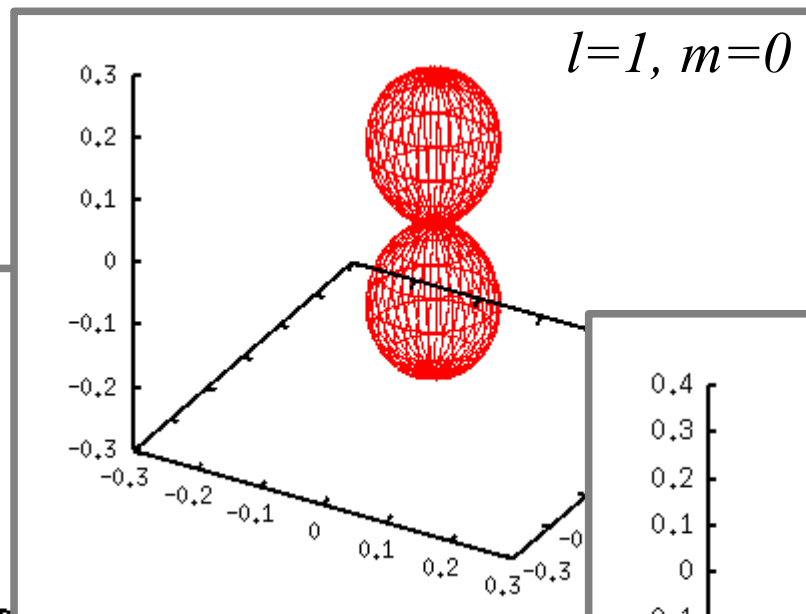
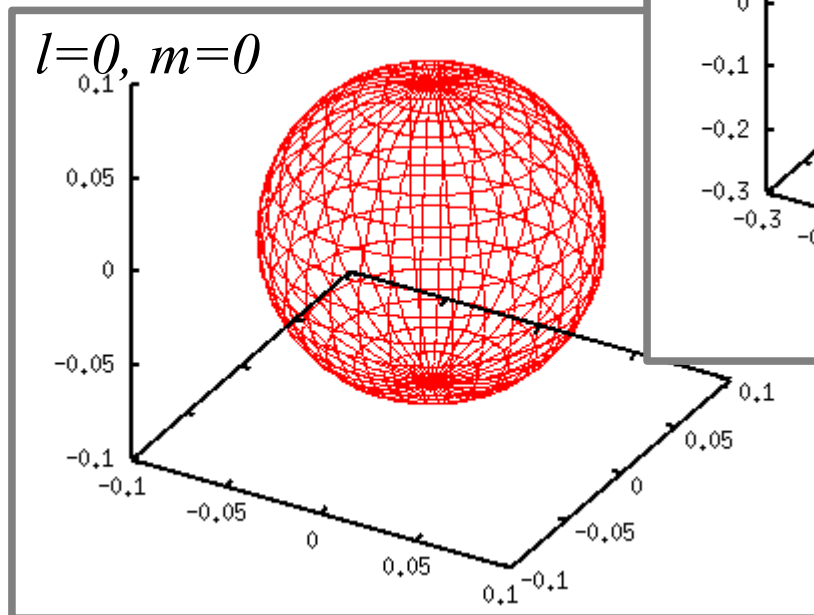
$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

↑
13.6 эВ

Вид некоторых волновых функций электрона в атоме водорода (угловая часть).

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \xi'' + \left(U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \xi = E \xi$$

$$\Psi = \frac{\xi(r)}{r} \times Y_{lm}(\Theta, \phi)$$



Вид некоторых волновых функций электрона в атоме водорода (радиальная часть).

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \xi'' + \left(U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \xi = E \xi$$

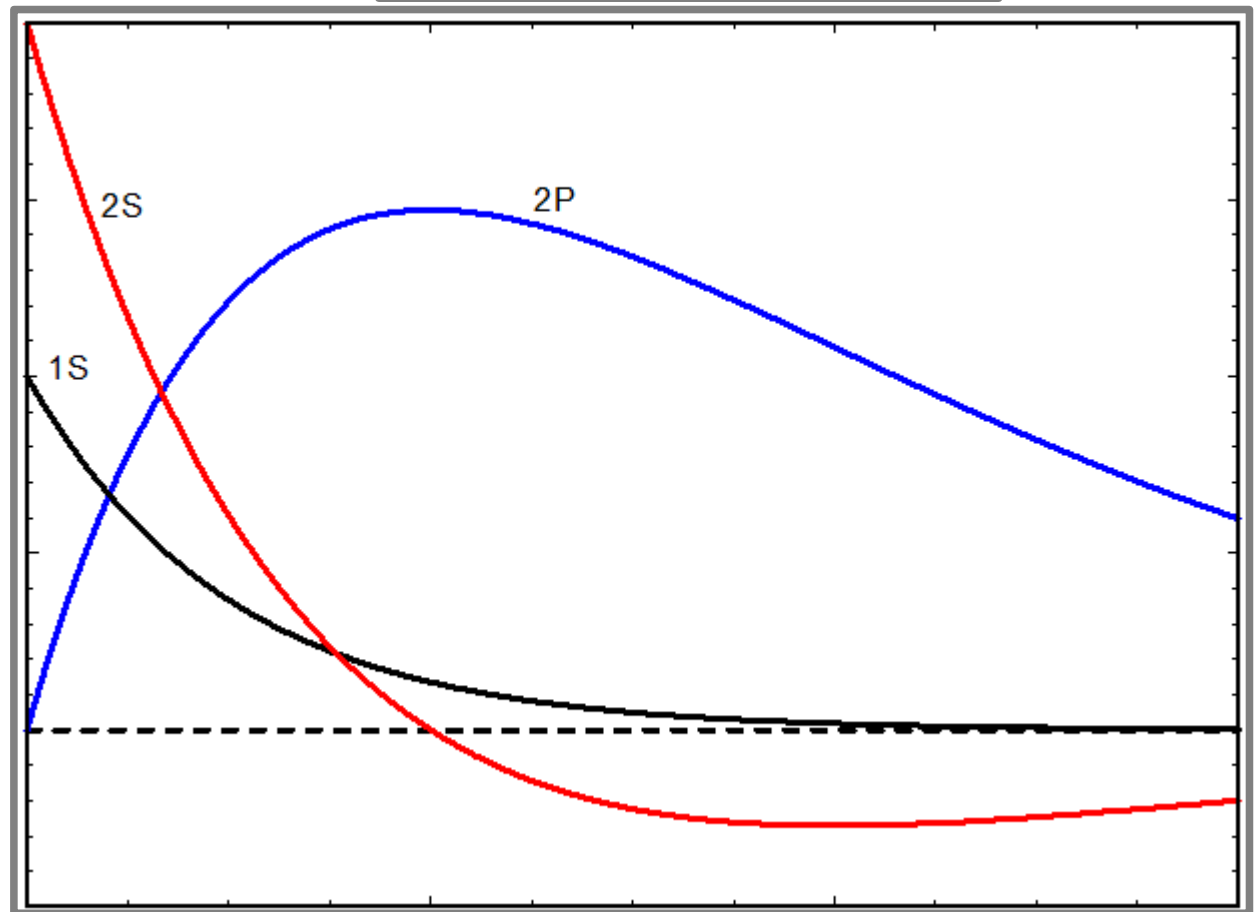
$$\Psi = \frac{\xi(r)}{r} \times Y_{lm}(\Theta, \phi)$$

$$R_{10}(r) \propto e^{-r/r_0}$$

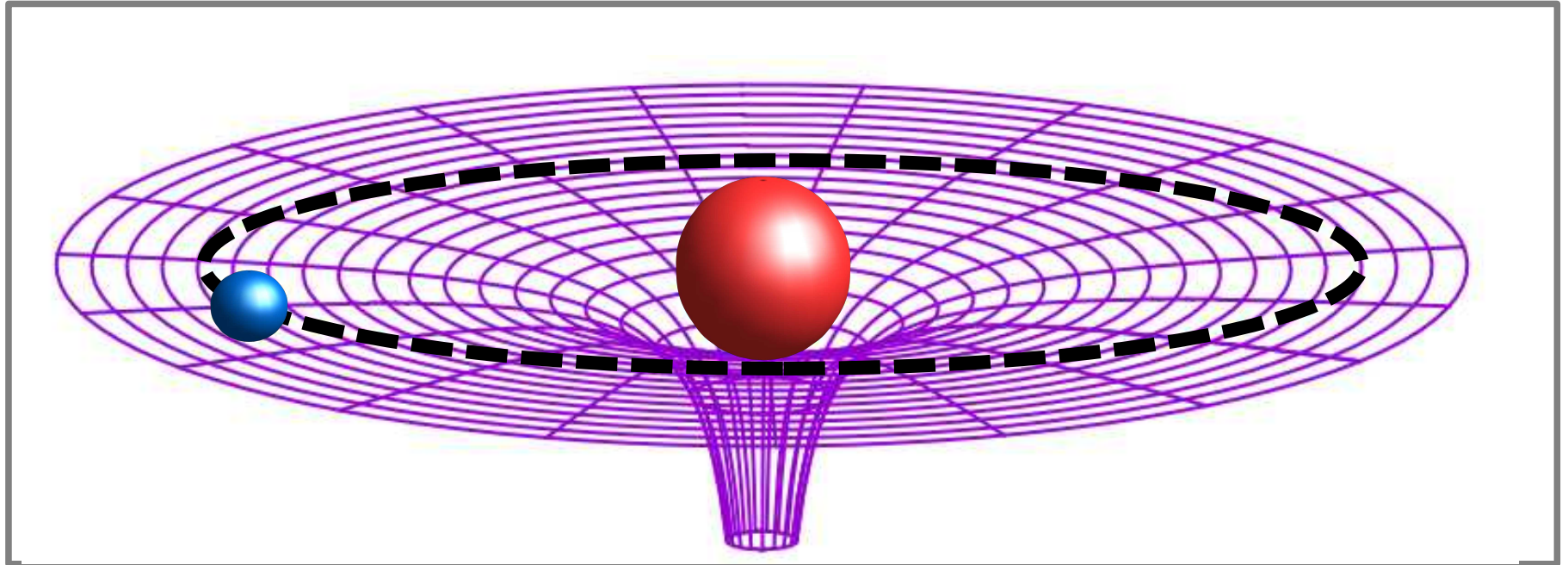
$$R_{20}(r) \propto e^{-r/(2r_0)} \left(1 - \frac{r}{2r_0} \right)$$

$$R_{21}(r) \propto e^{-r/(2r_0)} \frac{r}{r_0}$$

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} \approx 0.53 \text{ \AA}$$



О модели Бора атома водорода



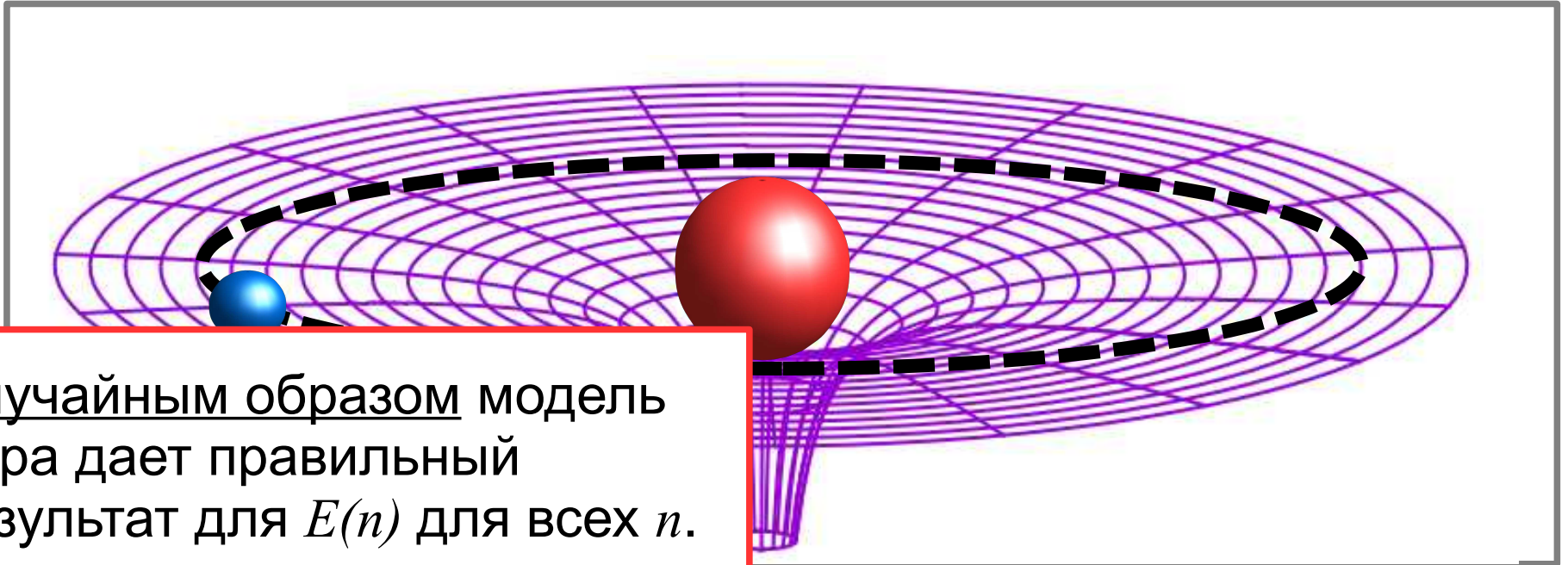
Правило
квантования Бора

$$p_n r_n = n \hbar$$

Квазиклассическое правило
Бора-Зоммерфельда

$$\oint \vec{p} d\vec{l} = n h \text{ для } n \gg 1$$

О модели Бора атома водорода



Случайным образом модель Бора дает правильный результат для $E(n)$ для всех n .

Есть проверяемое различие с точным результатом для $n=1$:

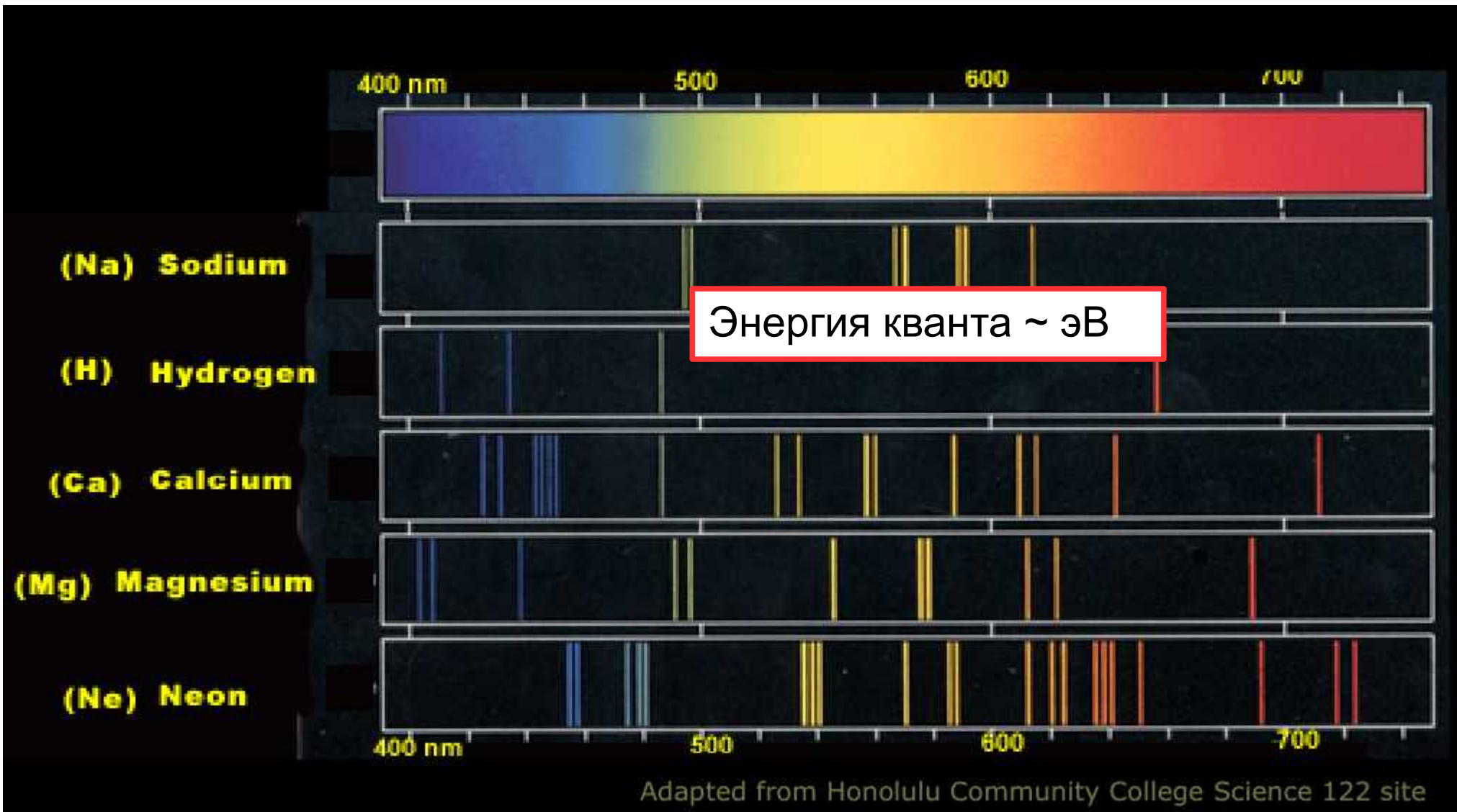
$l=1$ (Бор) vs. $l=0$ (точно)

Квазиклассическое правило Бора-Зоммерфельда

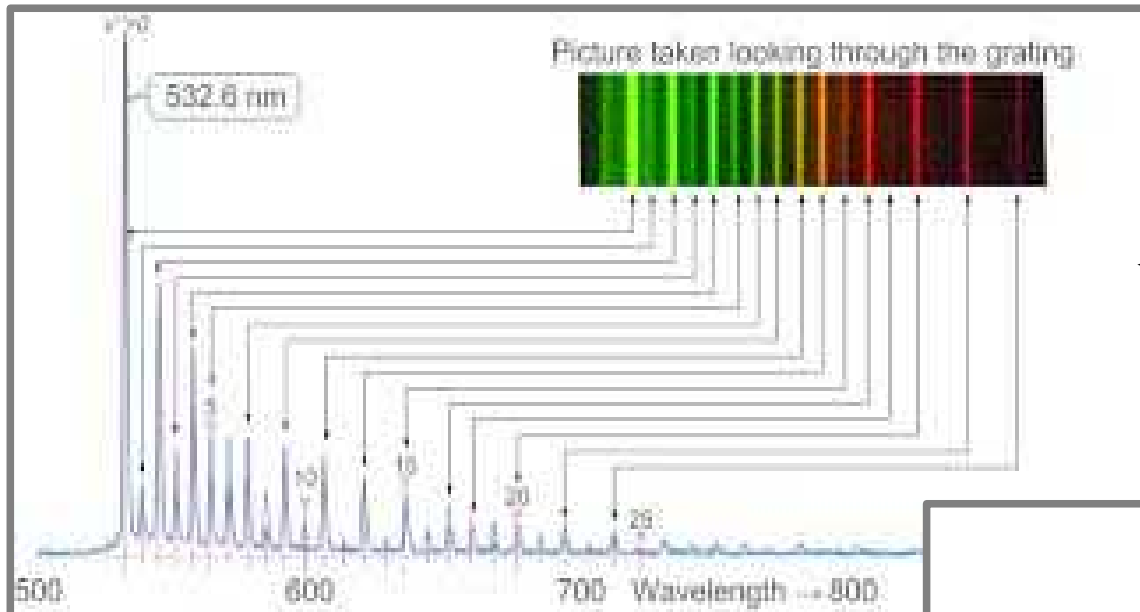
$$\oint \vec{p} d\vec{l} = n h \text{ для } n \gg 1$$

Часть 2. Спектры атомов и молекул: оценки масштабов

Спектры атомов: масштабы энергии



Спектры молекул: масштабы энергии

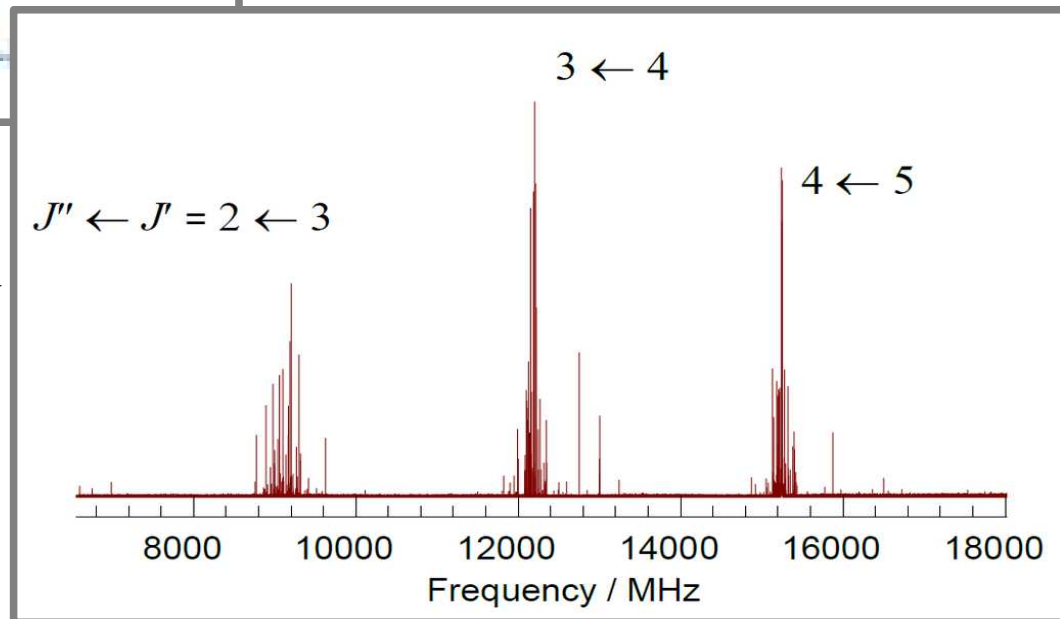


Колебательные уровни в молекуле иода I_2 , квант ~ 0.01 эВ



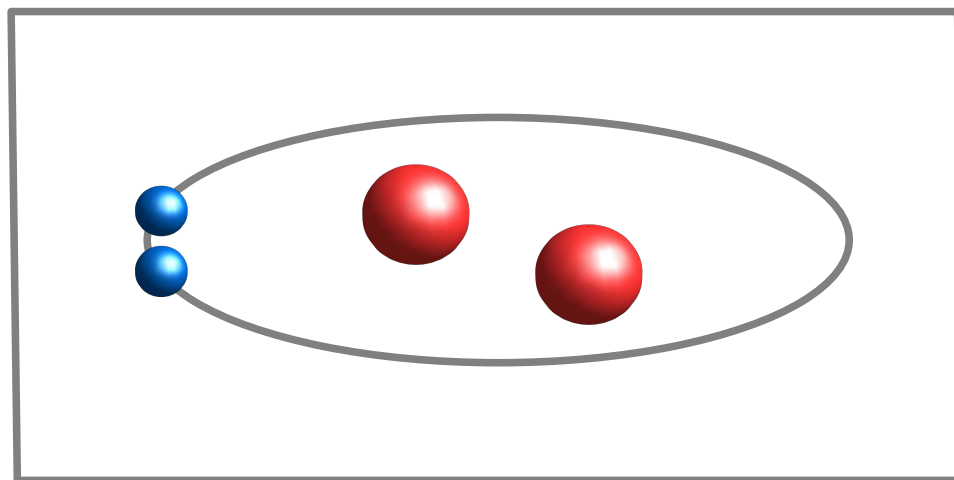
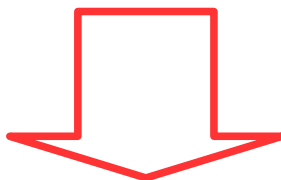
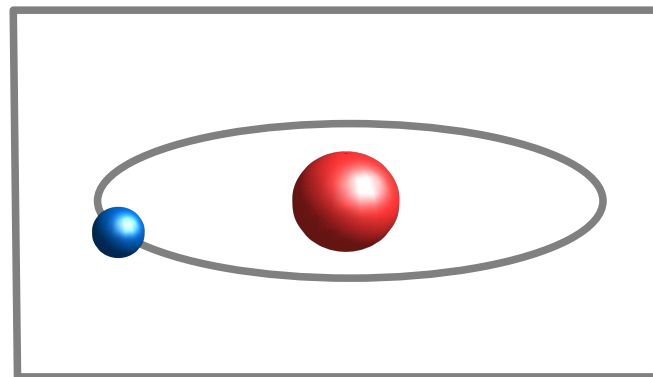
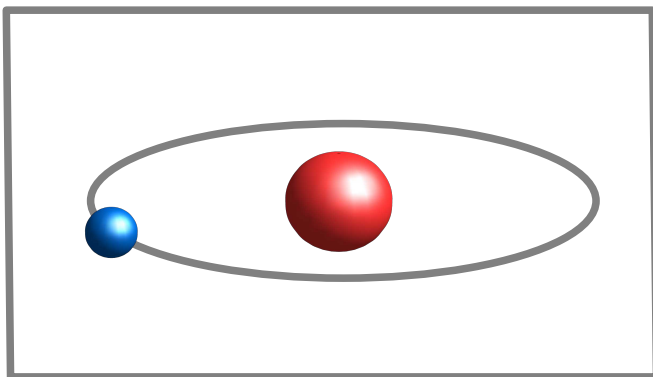
<http://alkaad.com/pe-1600-iodine-molecular-spectroscopy.html>

Вращательные уровни в молекуле CF_3 , СВЧ-спектр (1 см), квант $\sim 10^{-4}$ эВ

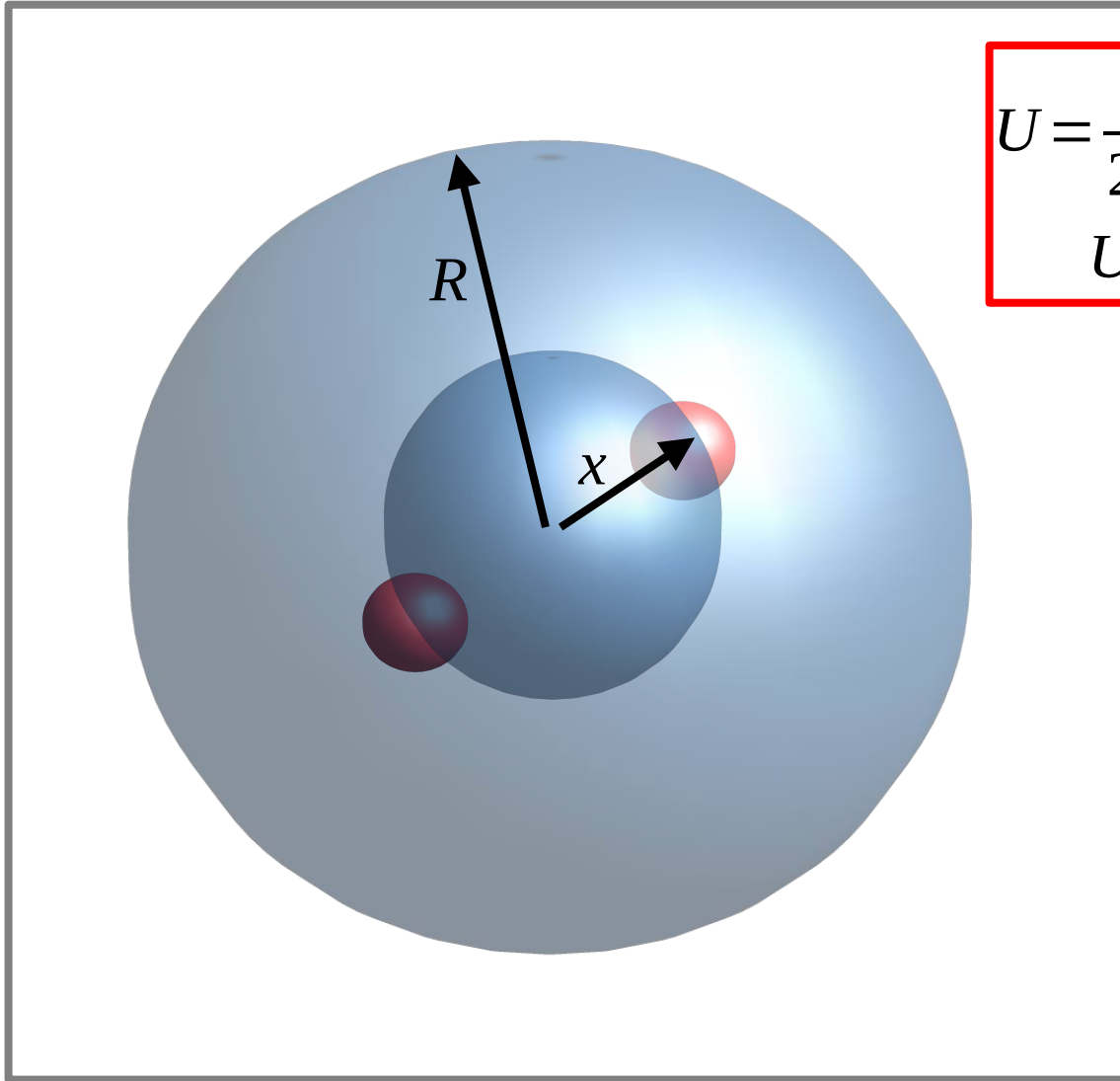


Part of the rotational spectrum of trifluoriodomethane, CF_3
https://en.wikipedia.org/wiki/Rotational_spectroscopy

Образование молекул

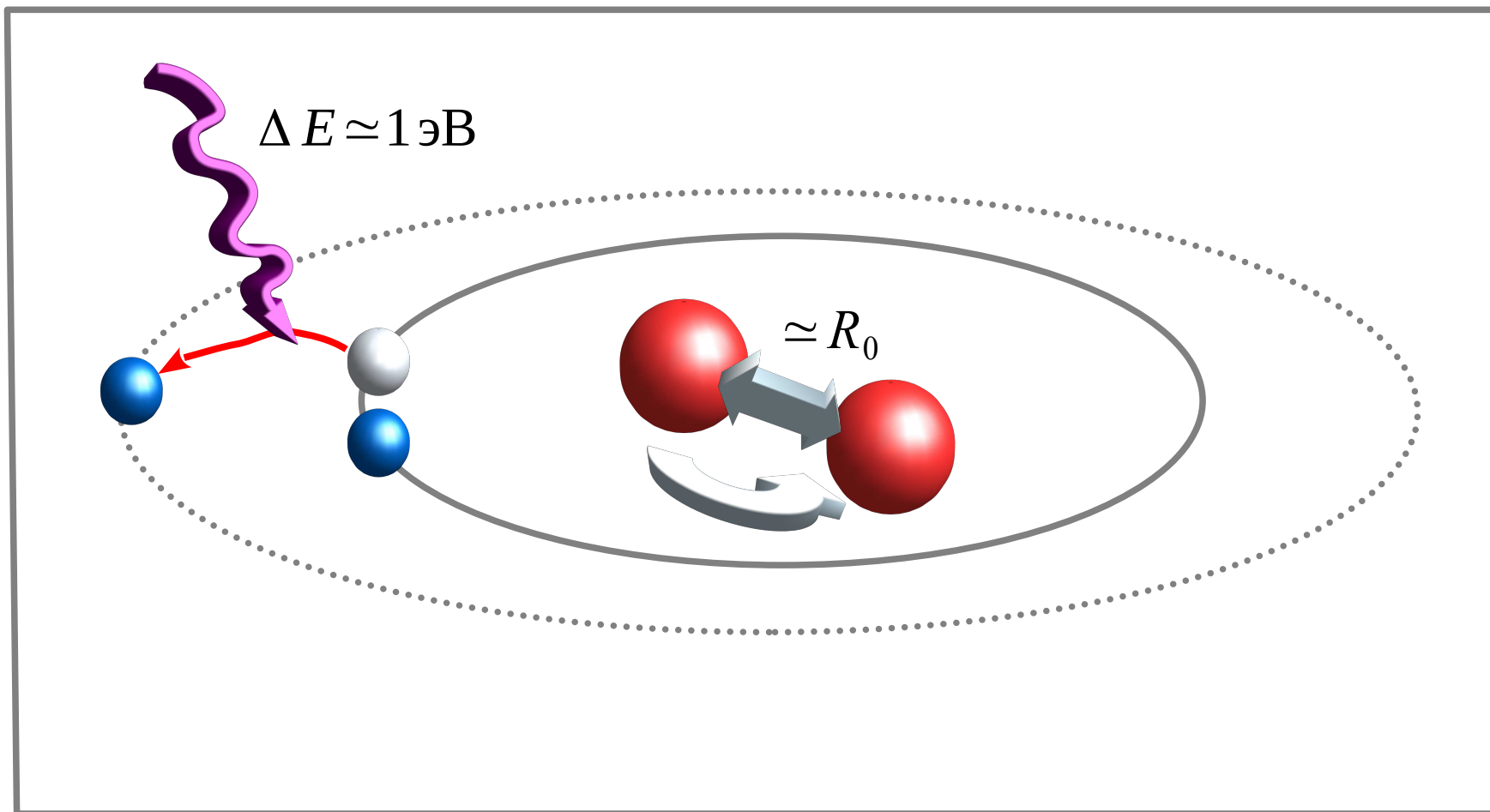


Наивная оценка в «МОДЕЛИ ПУДИНГА»

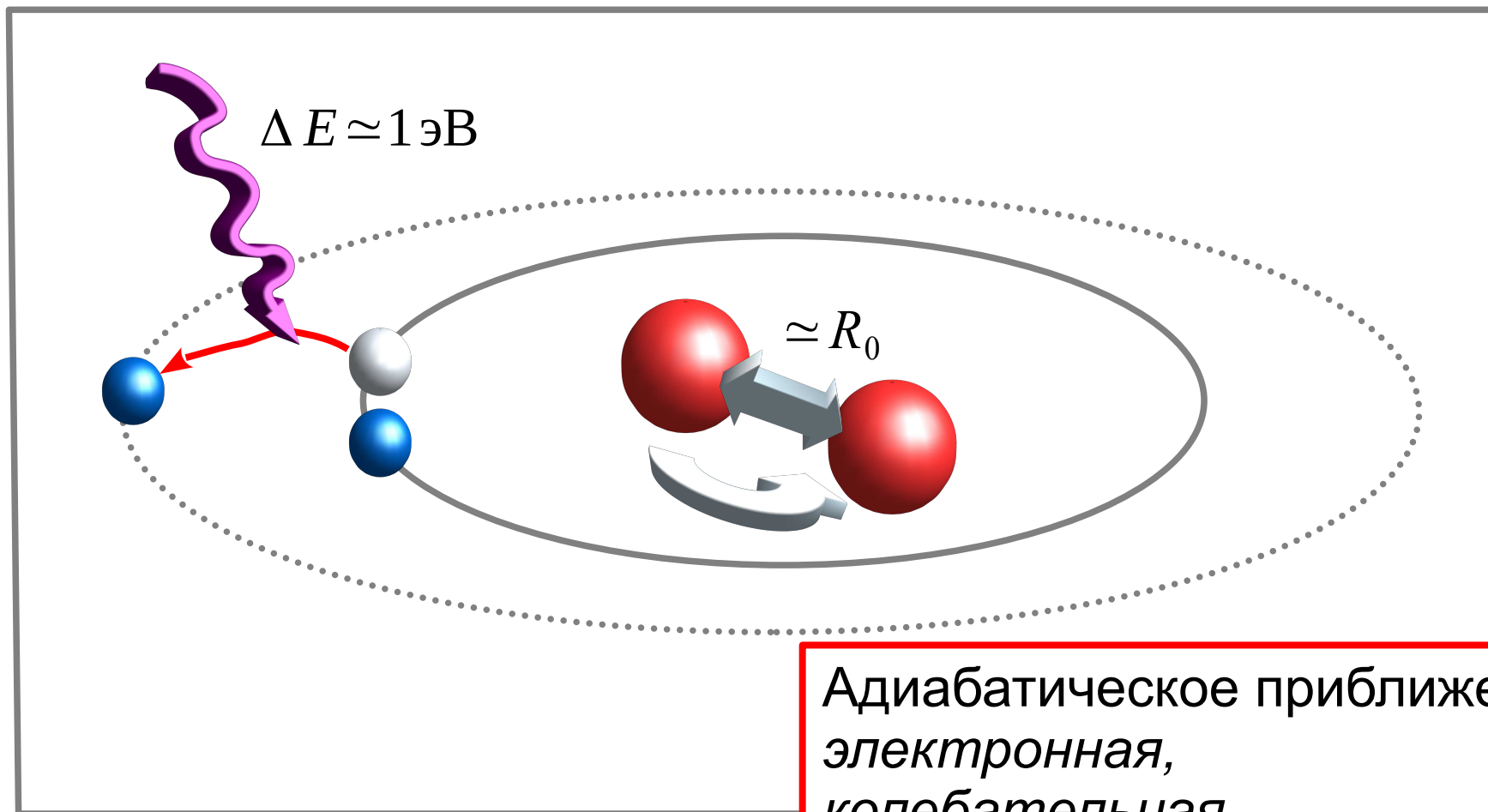


$$U = \frac{e^2}{2x} + \text{const} + 2 \frac{e^2}{R^3} x^2$$
$$U_{\min} \text{ @ } x = R/2$$

Молекулярные степени свободы

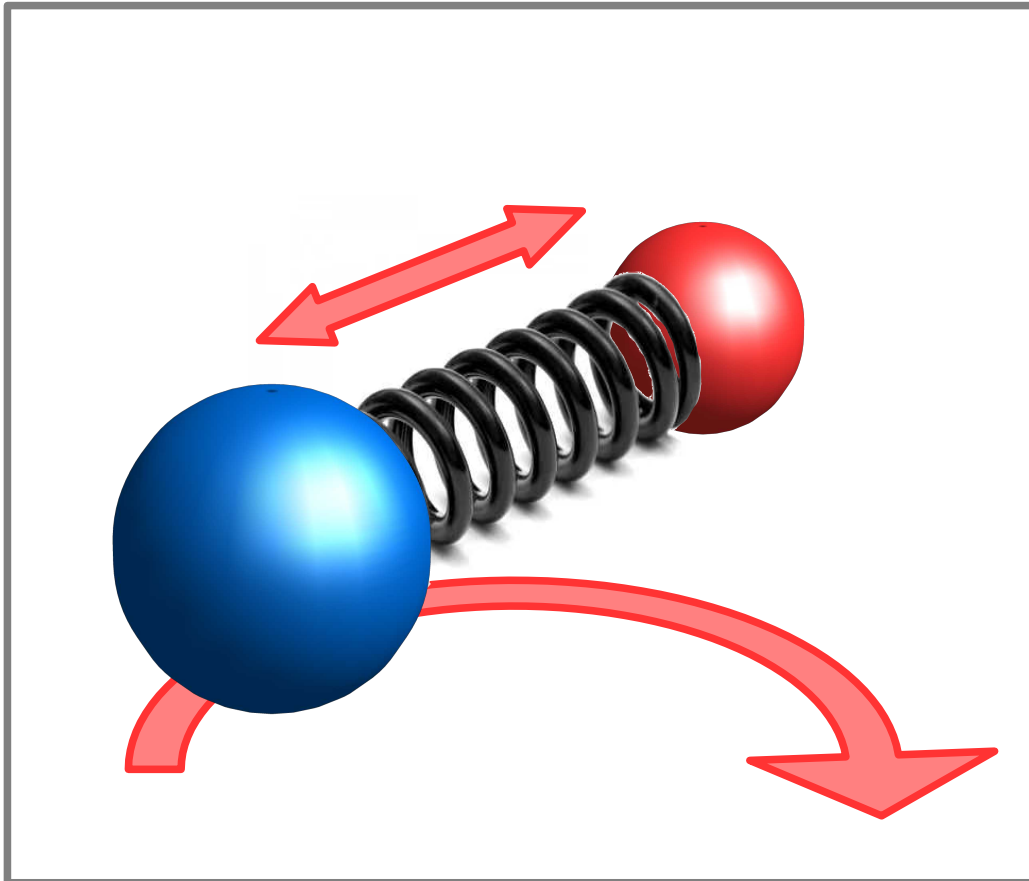


Молекулярные степени свободы

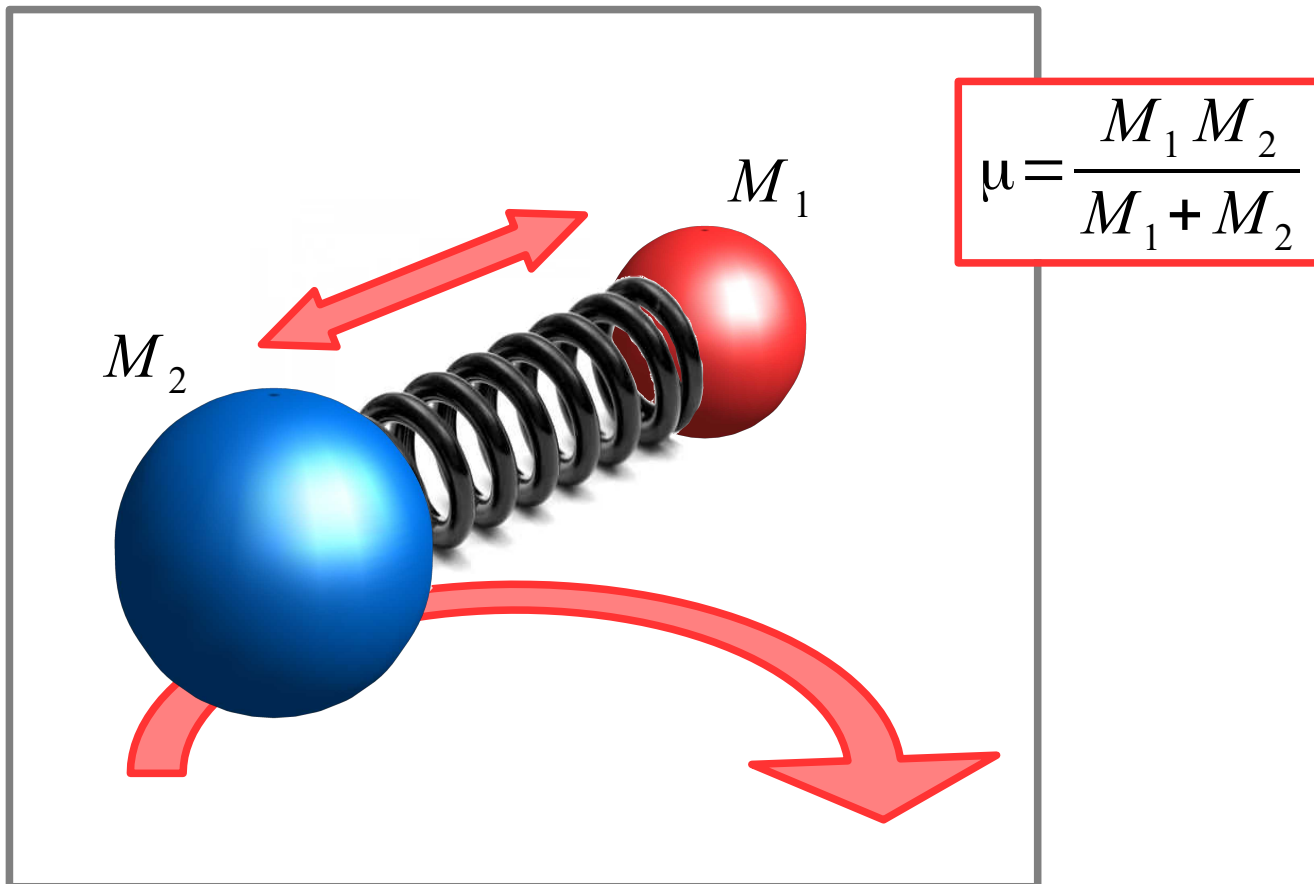


Адиабатическое приближение:
электронная,
колебательная,
вращательная
степени свободы - независимы

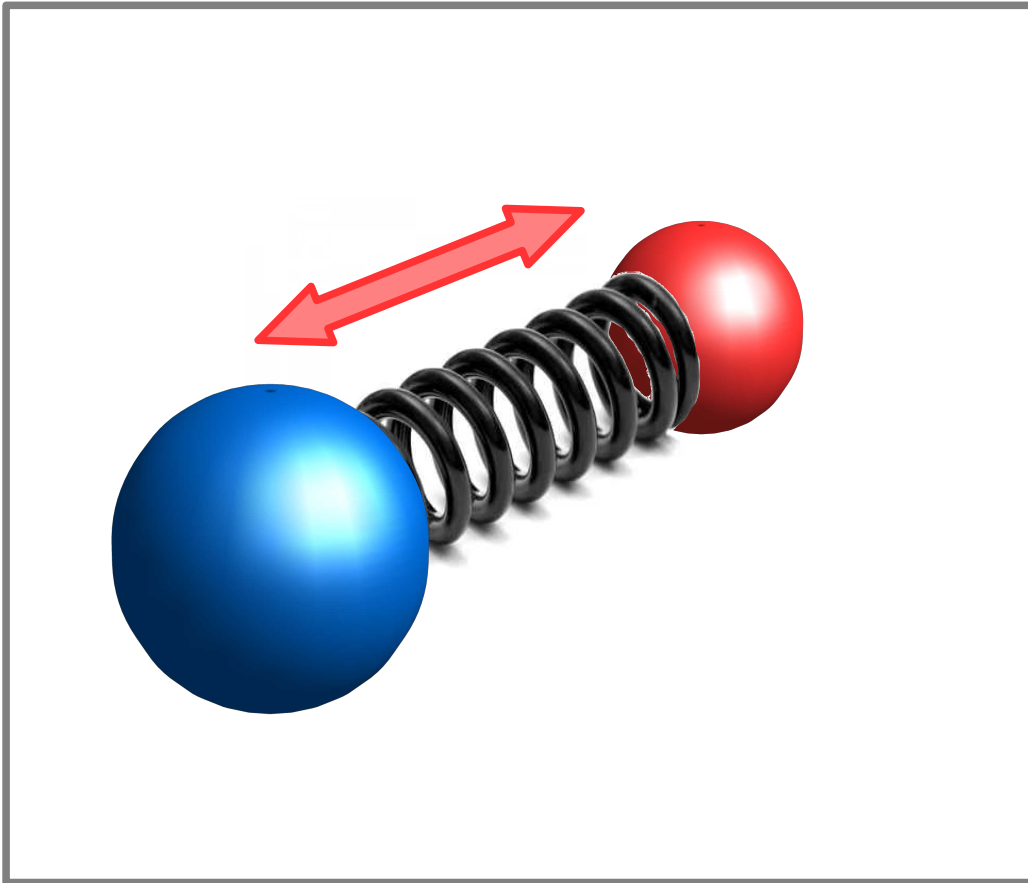
Вращательные и колебательные степени свободы молекул



Вращательные и колебательные степени свободы молекул

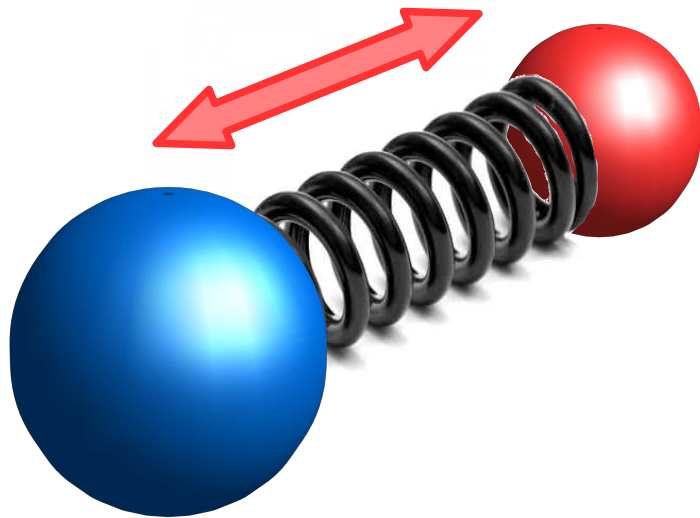


Колебания двухатомной молекулы



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\kappa(x-x_0)^2}{2}$$
$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$
$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Средняя энергия осциллятора в тепловом равновесии



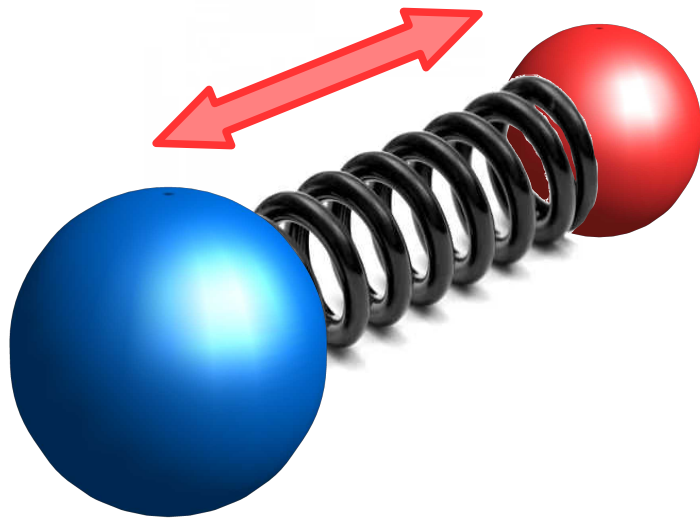
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\kappa(x-x_0)^2}{2}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\bar{E} = \sum E_n w_n = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / (kT)} - 1} + \frac{\hbar \omega}{2}$$

Средняя энергия осциллятора в тепловом равновесии



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\kappa(x-x_0)^2}{2}$$

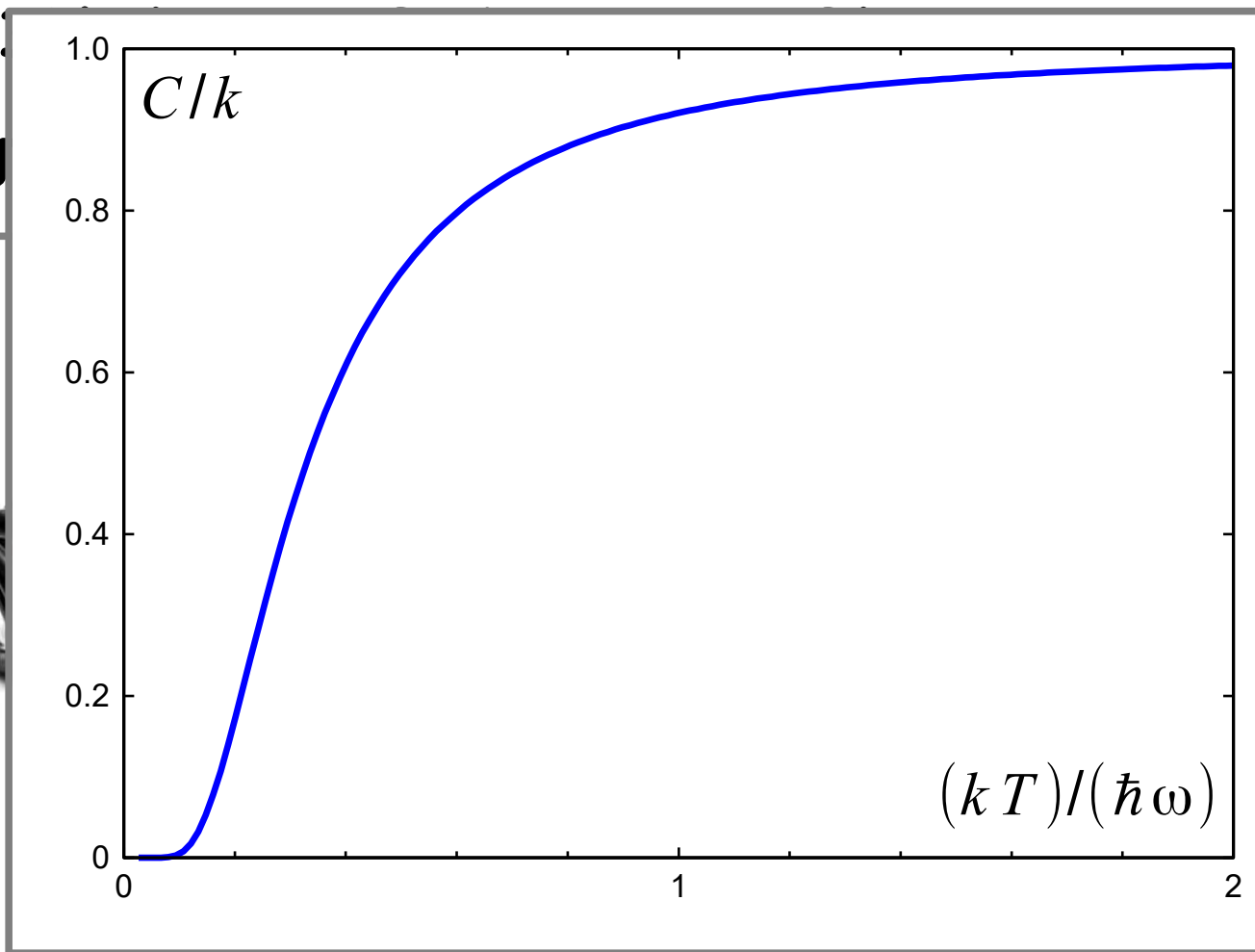
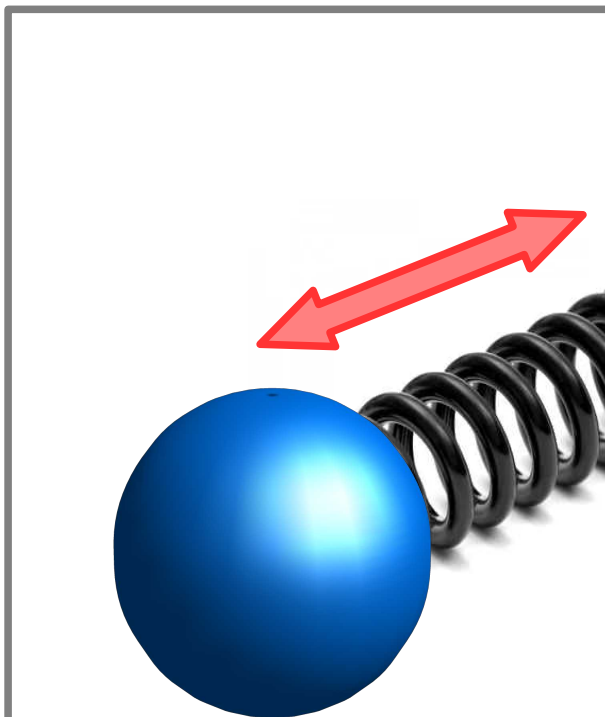
$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\bar{E} = \sum E_n w_n = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / (kT)} - 1} + \frac{\hbar \omega}{2}$$

$$C = k \frac{(\hbar \omega)^2}{(kT)^2} \frac{e^{\hbar \omega / (kT)}}{(e^{\hbar \omega / (kT)} - 1)^2}$$

Средняя
тепл



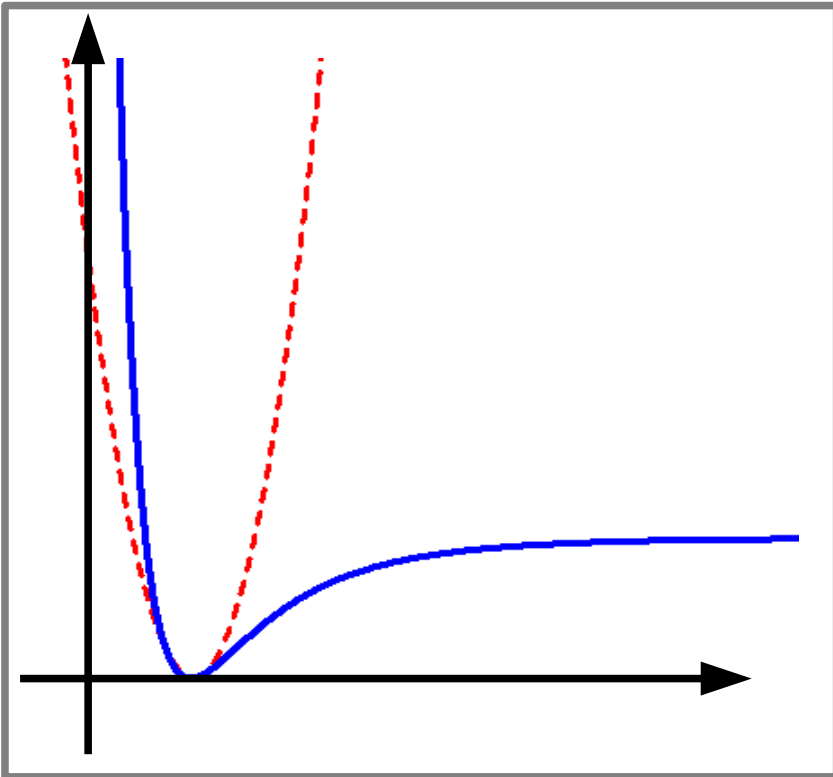
$$C = k \frac{(\hbar\omega)^2}{(kT)^2} \frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{(e^{\hbar\omega/(kT)} - 1)^2}$$

Оценка колебательного кванта молекулы

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\kappa(x-x_0)^2}{2}$$
$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

$$x_0 \simeq r_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} \approx 0.53 \text{ \AA}$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad Ry = \frac{m e^4}{2 \hbar^2} = 13.6 \text{ эВ}$$



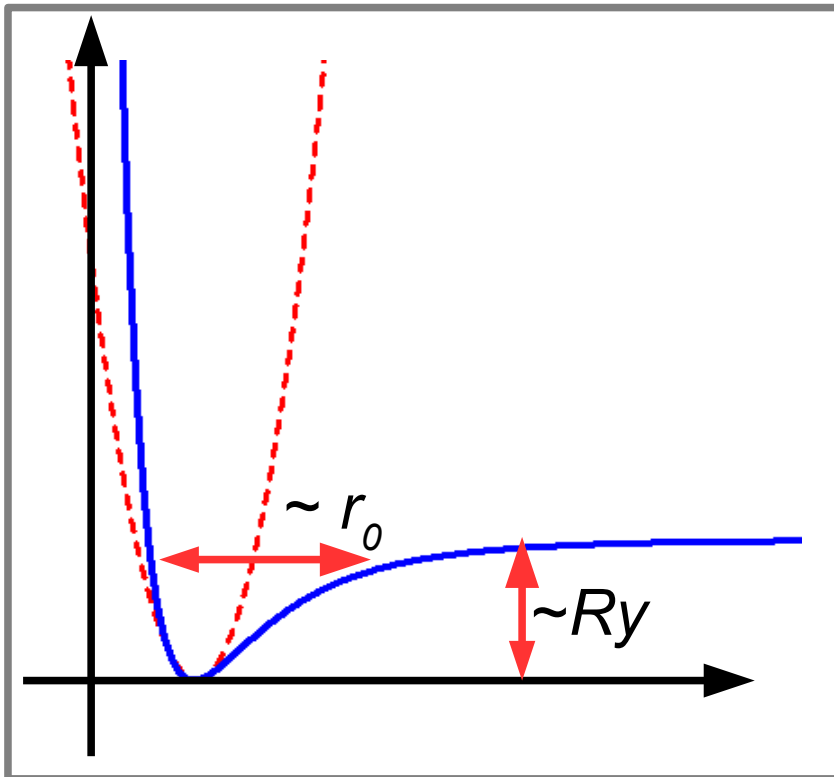
Оценка колебательного кванта молекулы

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\kappa(x-x_0)^2}{2}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

$$x_0 \approx r_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} \approx 0.53 \text{ \AA}$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad Ry = \frac{m e^4}{2 \hbar^2} = 13.6 \text{ эВ}$$

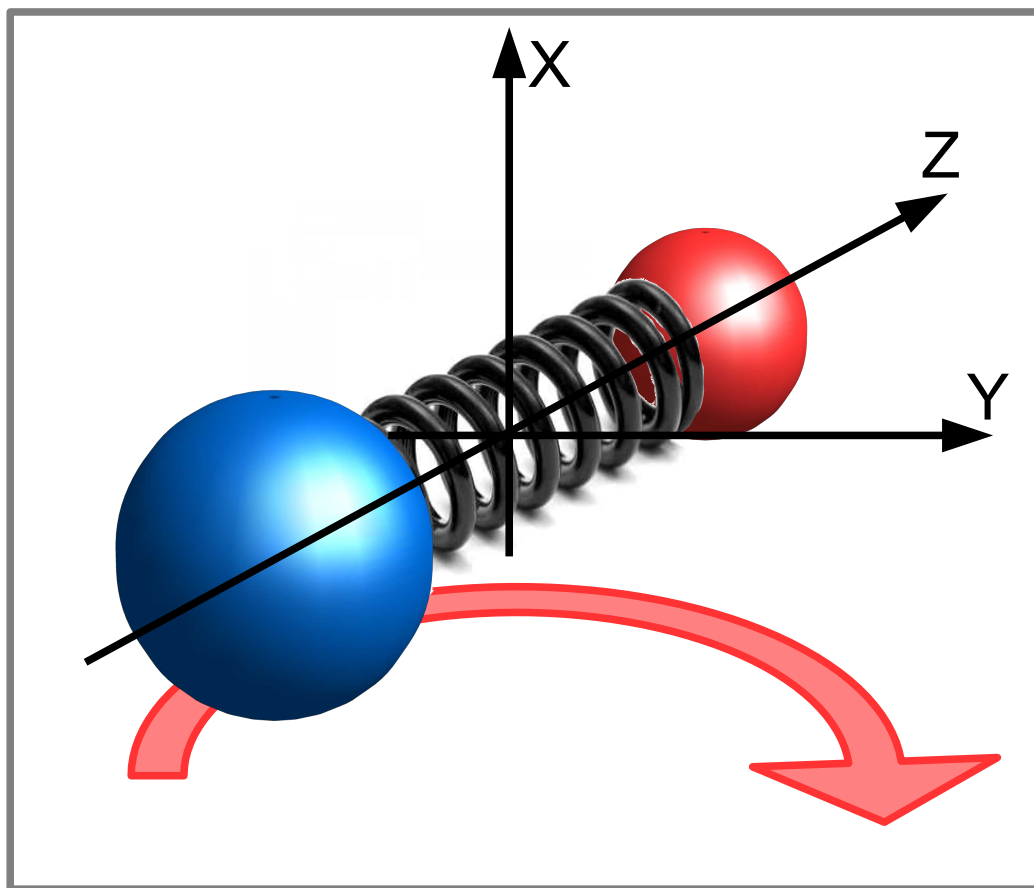


$$\kappa \sim \frac{Ry}{r_0^2} \sim \frac{m e^4 / (\hbar^2)}{(\hbar^2 / (m e^2))^2} = \frac{m^3 e^8}{\hbar^6}$$

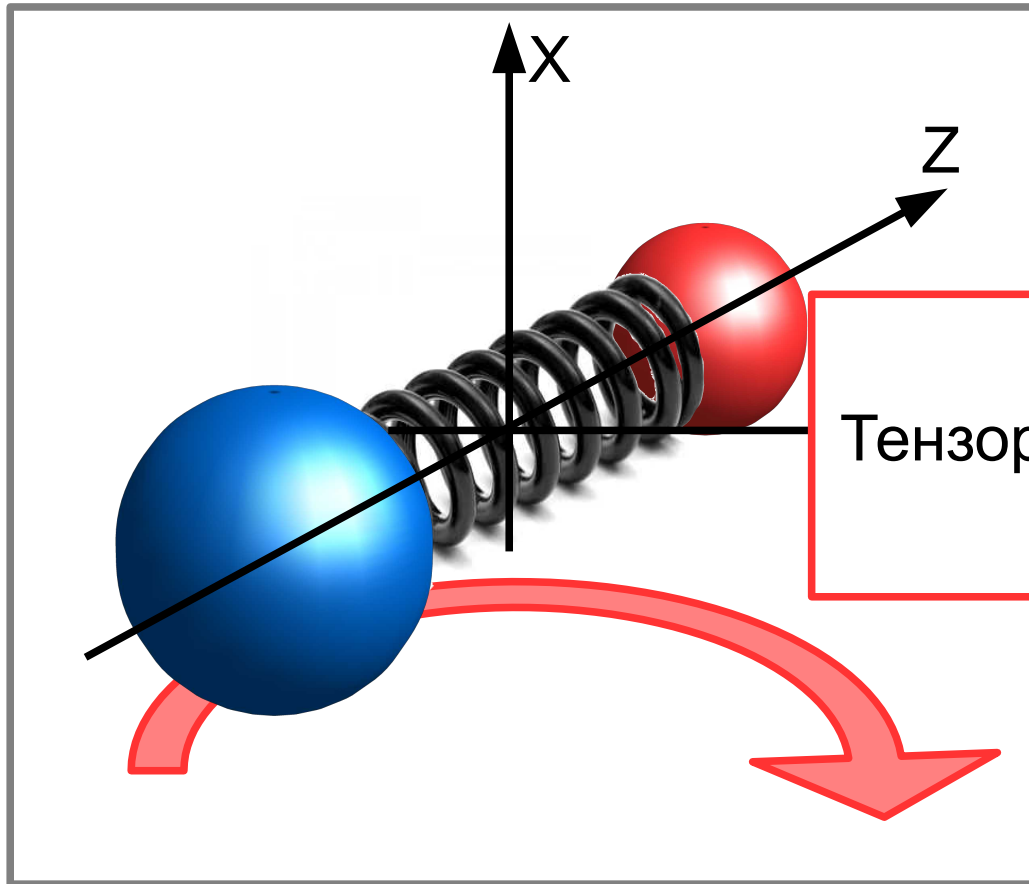
$$\hbar \omega \sim \frac{m e^4}{\hbar^2} \sqrt{\frac{m}{\mu}} = Ry \sqrt{\frac{m}{\mu}}$$

десятки мЭВ,
сотни и тысячи К

Вращение двухатомной молекулы

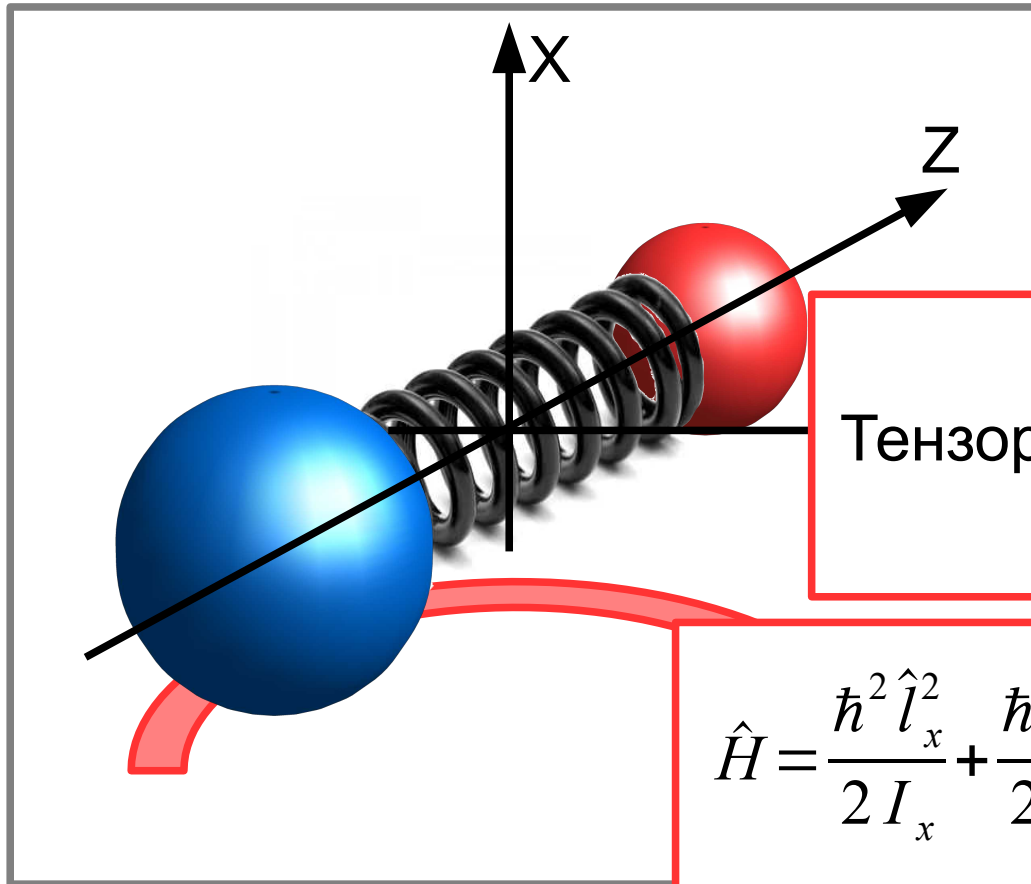


Вращение двухатомной молекулы



Тензор инерции $\hat{I} = I \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}, \quad \varepsilon \ll 1$

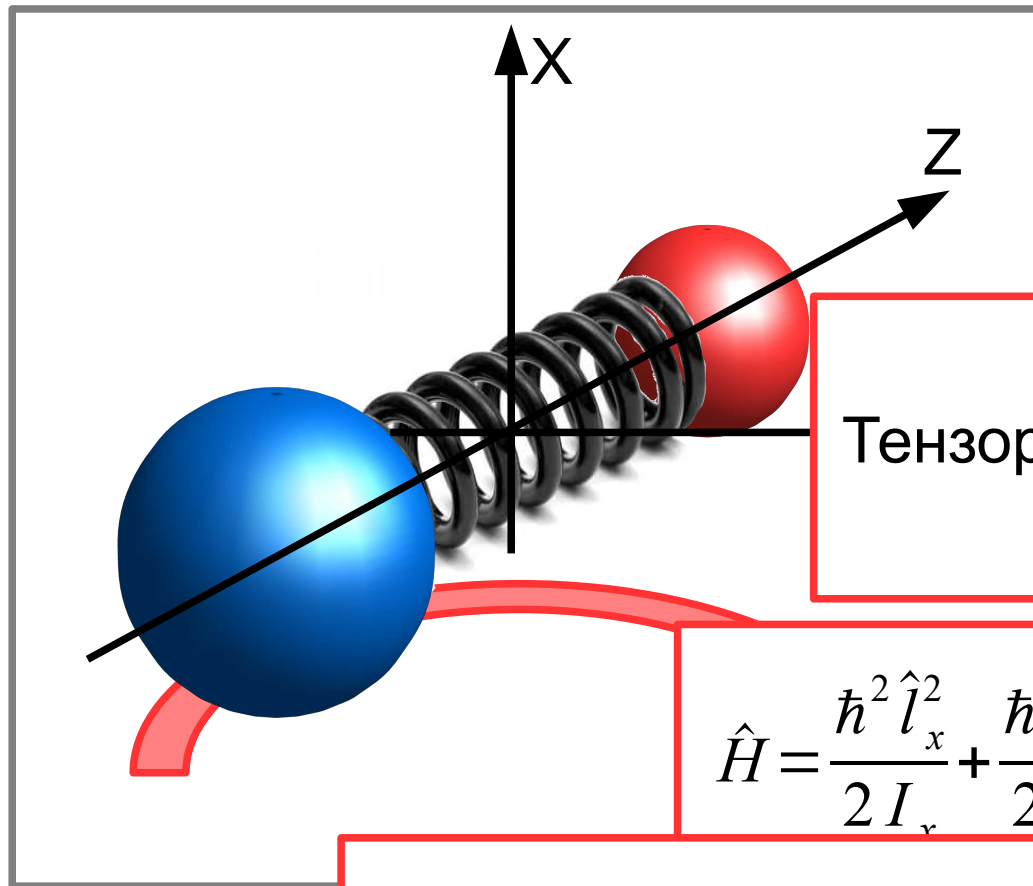
Вращение двухатомной молекулы



Тензор инерции $\hat{I} = I \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}, \quad \varepsilon \ll 1$

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2 \hat{l}_x^2}{2I_x} + \frac{\hbar^2 \hat{l}_y^2}{2I_y} + \frac{\hbar^2 \hat{l}_z^2}{2I_z} = \frac{\hbar^2 \hat{l}^2}{2I} + \underbrace{\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)}_{m=0} \frac{\hbar^2 \hat{l}_z^2}{2I}$$

Вращение двухатомной молекулы

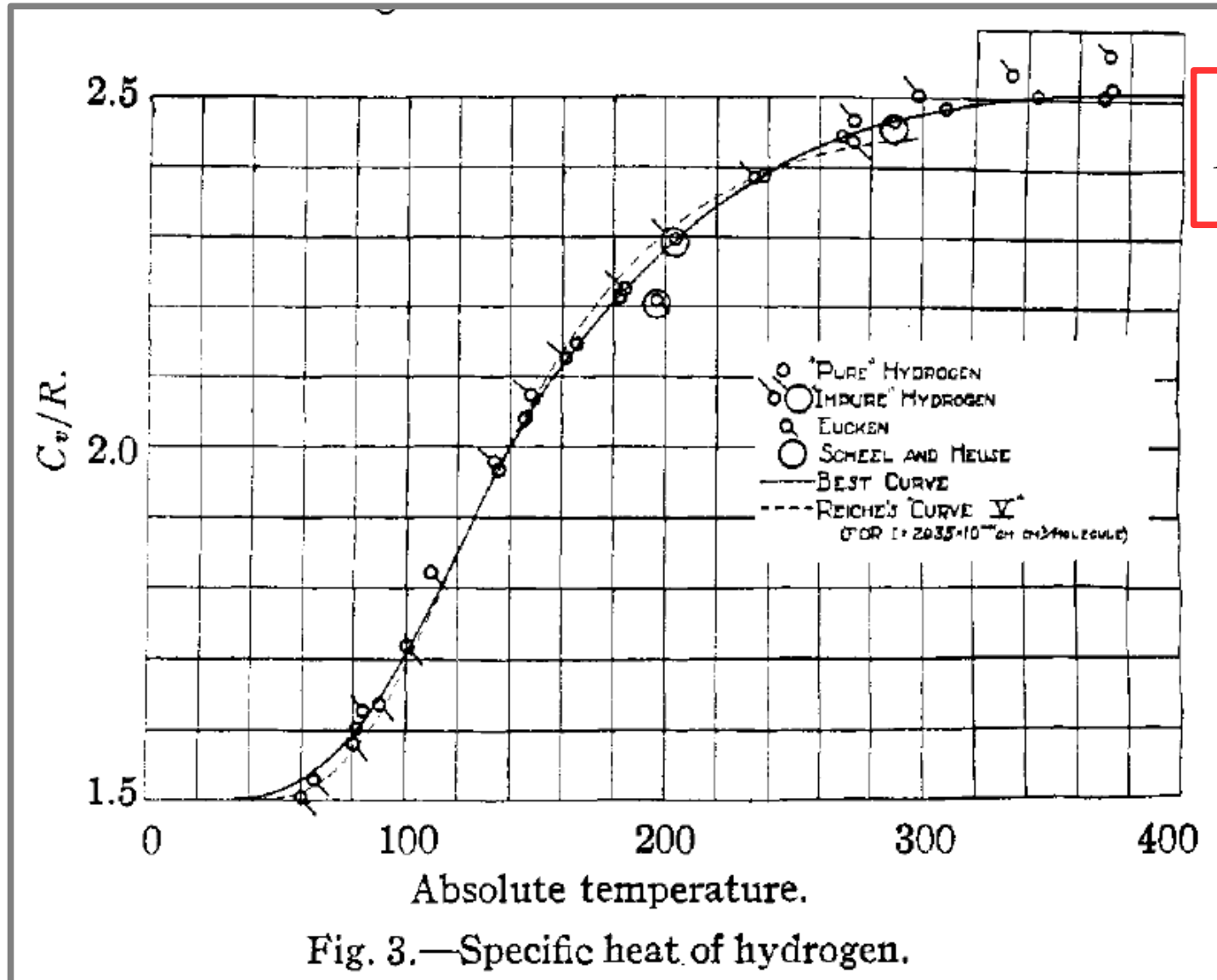


Тензор инерции $\hat{I} = I \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}, \quad \varepsilon \ll 1$

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2 \hat{l}_x^2}{2I_x} + \frac{\hbar^2 \hat{l}_y^2}{2I_y} + \frac{\hbar^2 \hat{l}_z^2}{2I_z} = \frac{\hbar^2 \hat{l}^2}{2I} + \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \frac{\hbar^2 \hat{l}_z^2}{2I}$$

Набор невырожденных уровней, энергии уровней $E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}, l = 0, 1, 2, \dots$

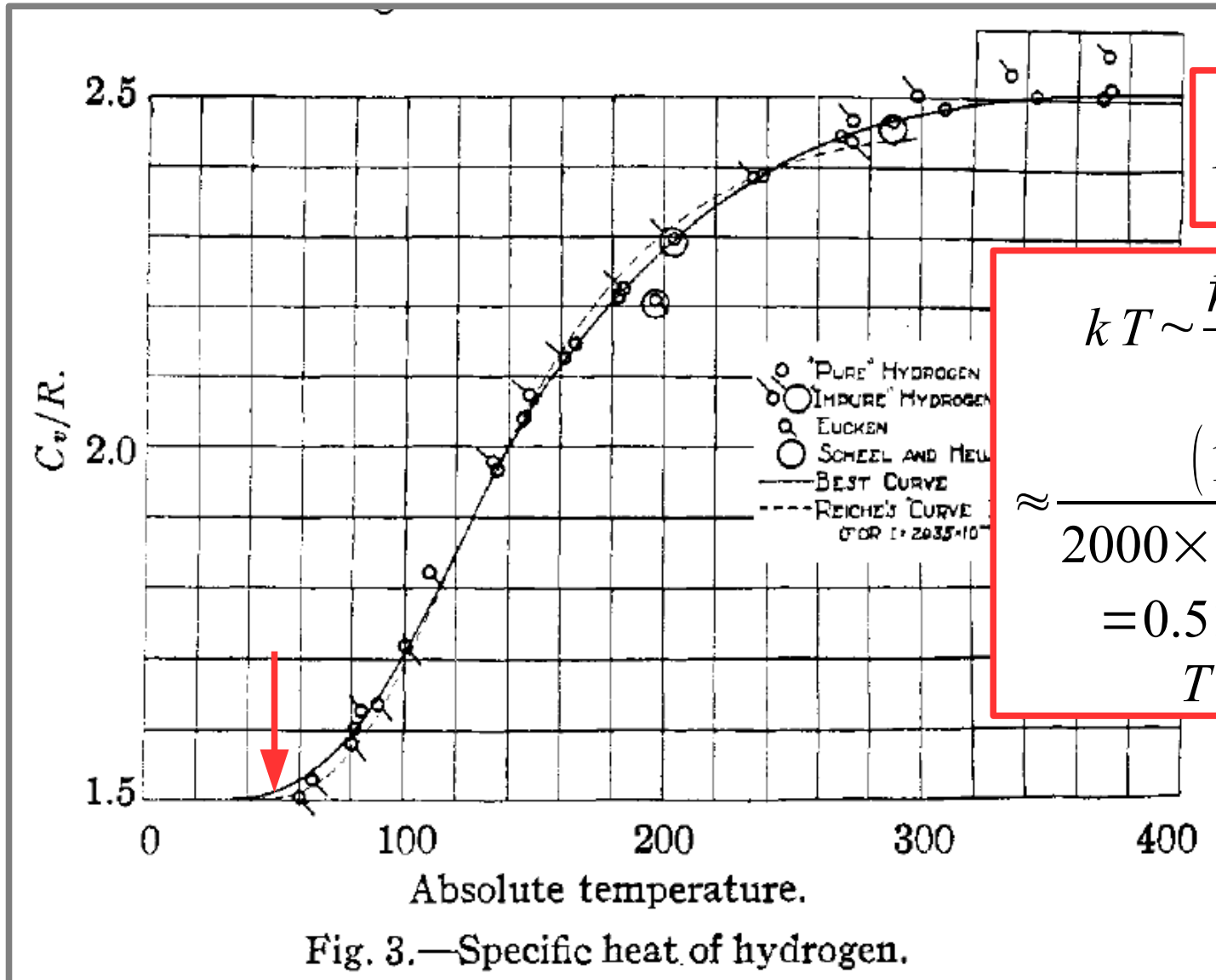
Теплоёмкость молекулы водорода



$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

рисунок из статьи R.E.Cornish and E.D.Eastman "The specific heat of hydrogen gas at low temperatures...", J.Am.Chem.Soc. 50, 627 (1928)

Теплоёмкость молекулы водорода



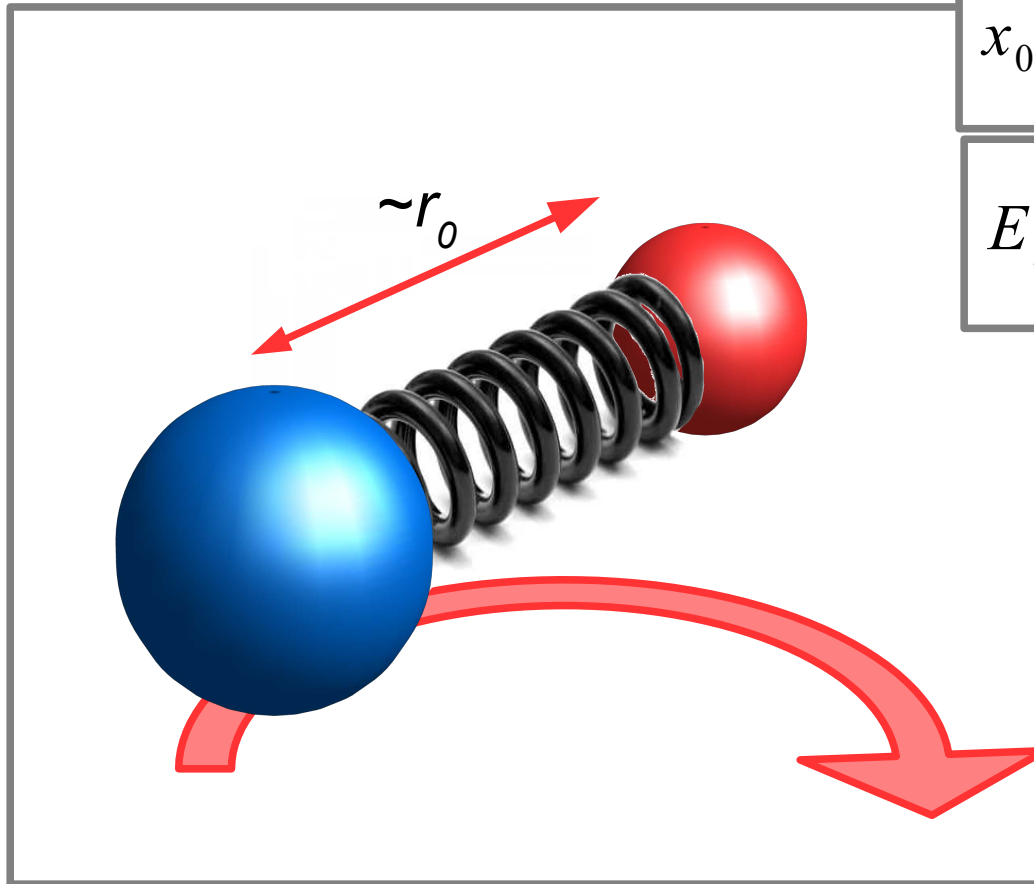
$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

$$kT \sim \frac{\hbar^2}{I} \sim \frac{\hbar^2}{M r_0^2} \approx \frac{(10^{-27})^2}{2000 \times 10^{-27} \times 10^{-16}} = 0.5 \times 10^{-14} \text{ эрг}$$

$$T \approx 50 \text{ K}$$

рисунок из статьи R.E.Cornish and E.D.Eastman "The specific heat of hydrogen gas at low temperatures...", J.Am.Chem.Soc. 50, 627 (1928)

Оценка вращательного кванта энергии



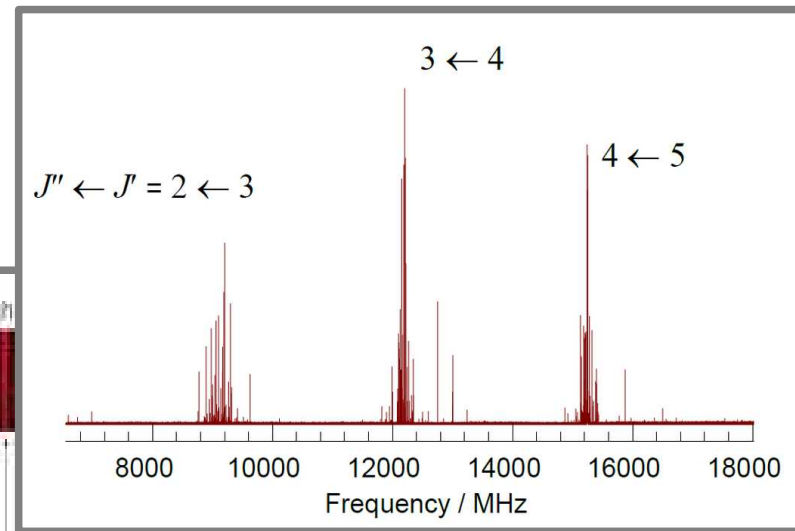
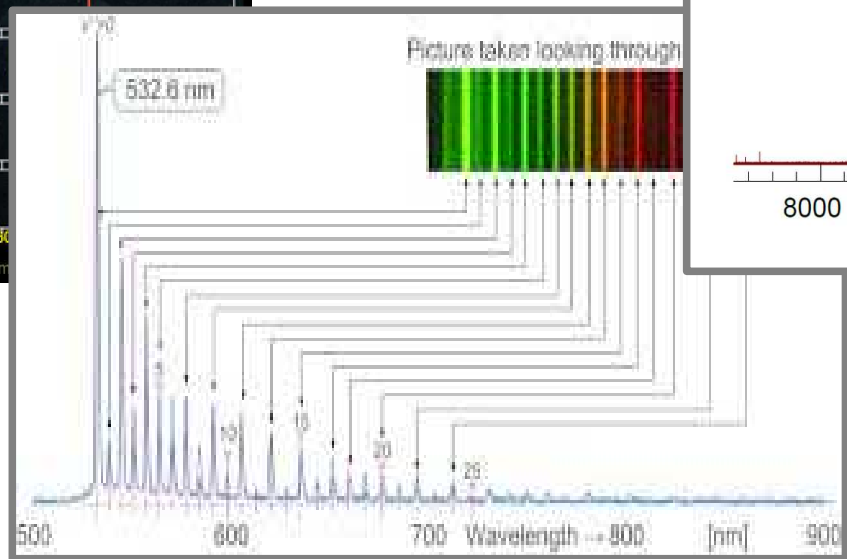
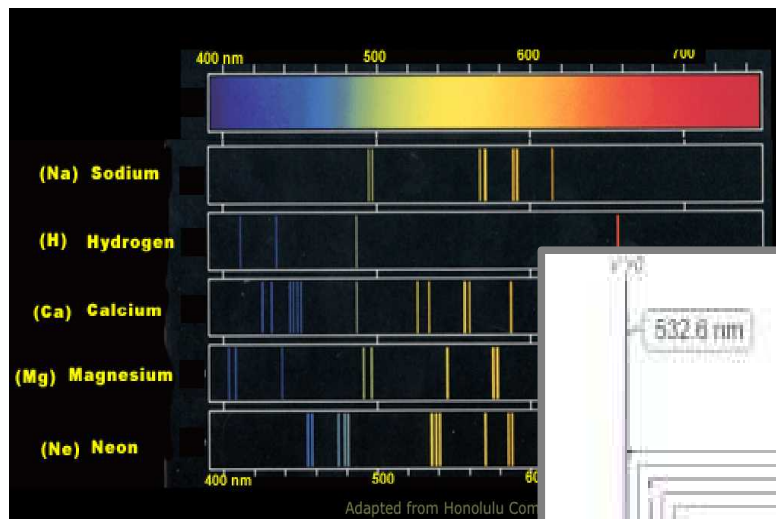
$$x_0 \simeq r_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} \approx 0.53 \text{ \AA}$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad Ry = \frac{m e^4}{2 \hbar^2} = 13.6 \text{ эВ}$$

$$\begin{aligned} \hbar \omega &\sim \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2} = \frac{\hbar^2}{\mu (\hbar^2 / (m e^2))^2} = \\ &= \frac{m}{\mu} \frac{m e^4}{\hbar^2} \simeq \frac{m}{\mu} Ry \end{aligned}$$

доли мэВ,
единицы и десятки К

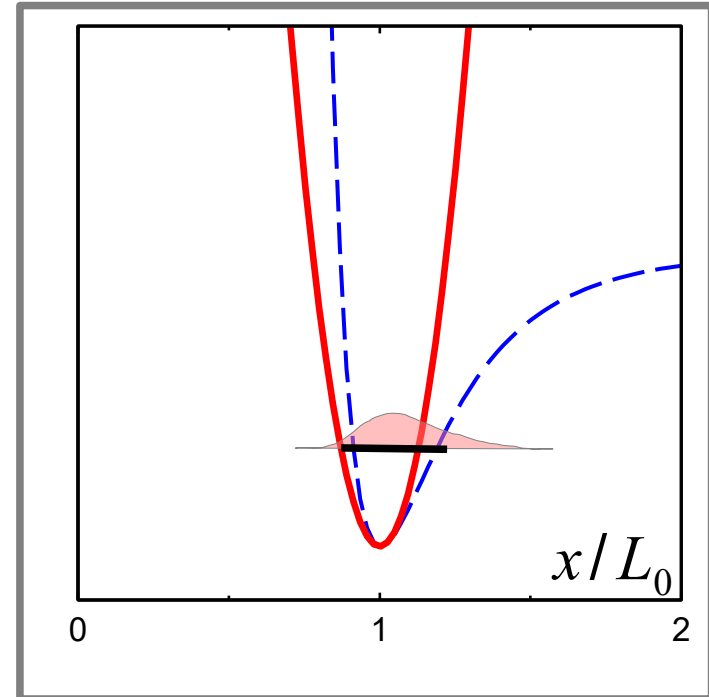
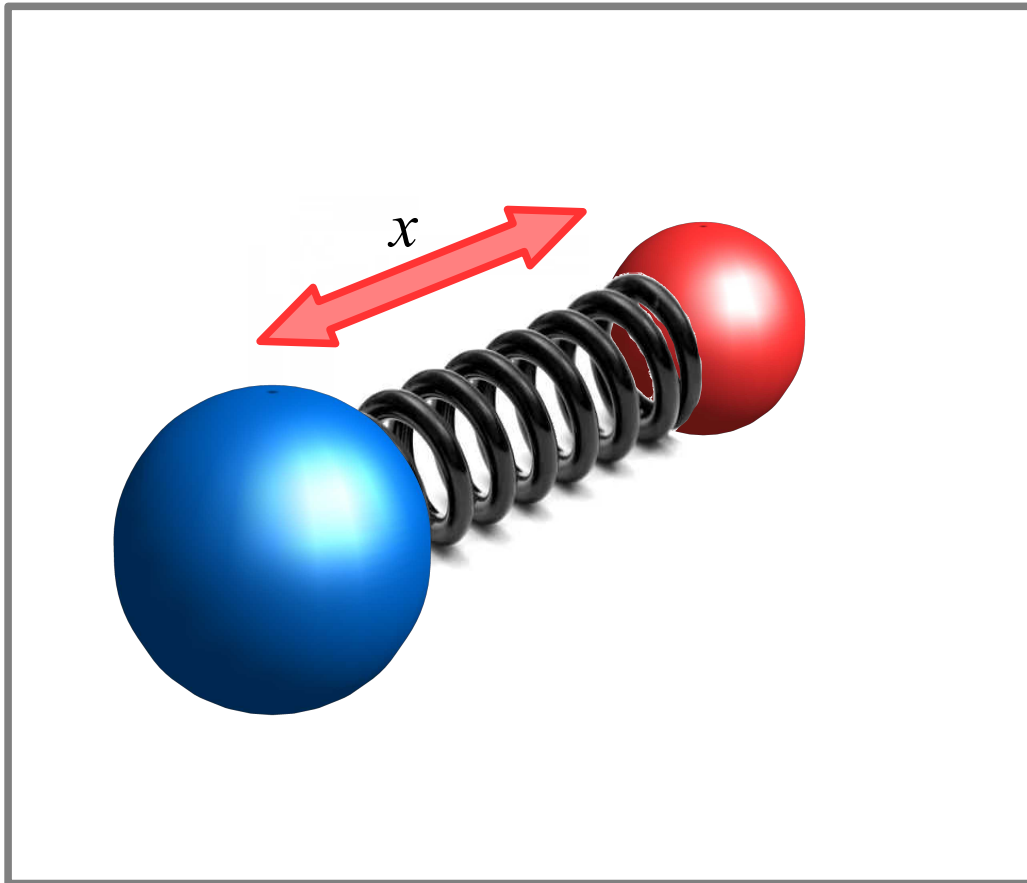
Сравнение масштабов расщепления спектров



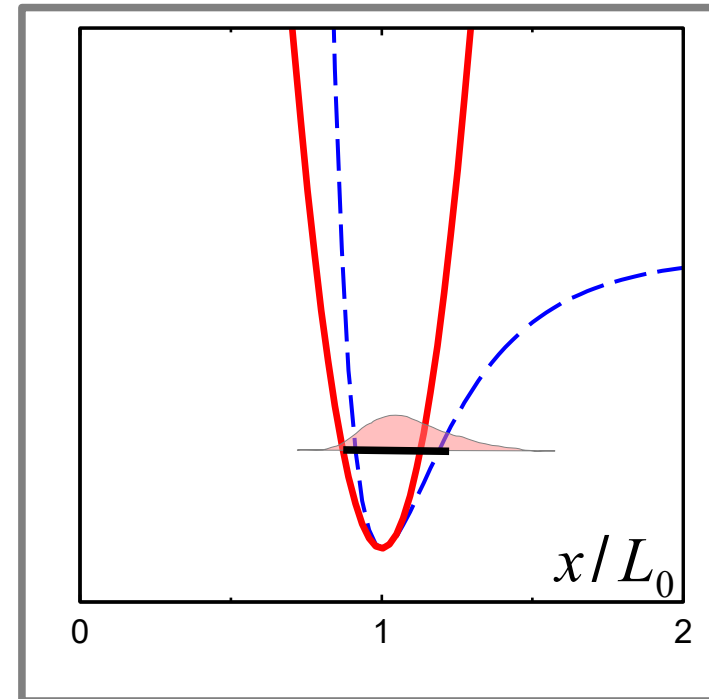
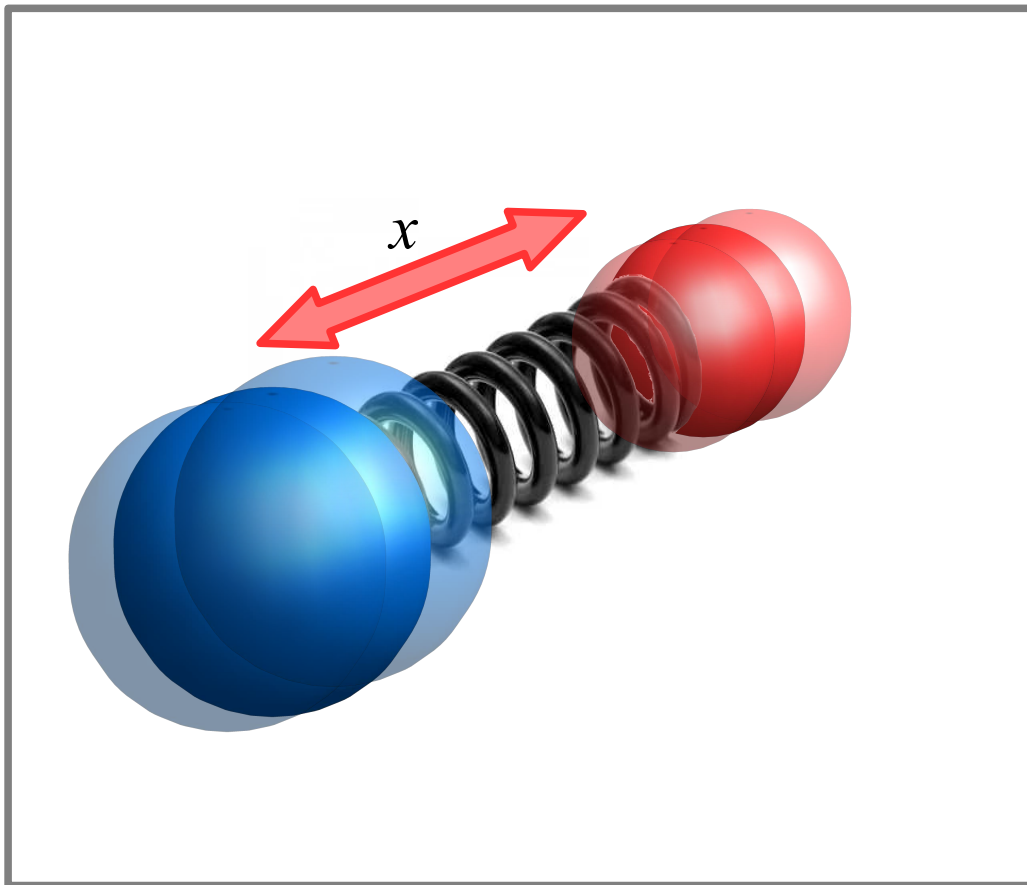
$$\omega_e : \omega_{\text{кол}} : \omega_{\text{вращ}} = 1 : \sqrt{\frac{m}{\mu}} : \frac{m}{\mu}$$

Часть 3. «Нулевые колебания»
осциллятора: молекулы и атомы в
кристалле

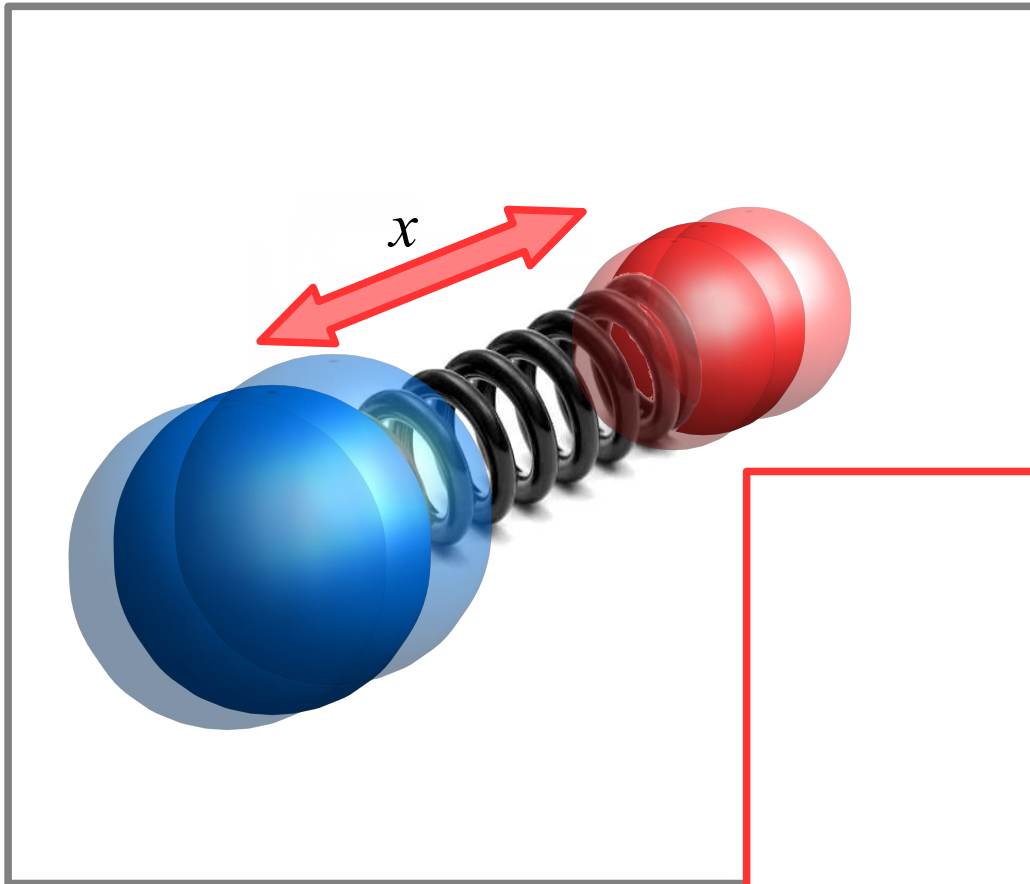
«Нулевые колебания» в молекуле



«Нулевые колебания» в молекуле

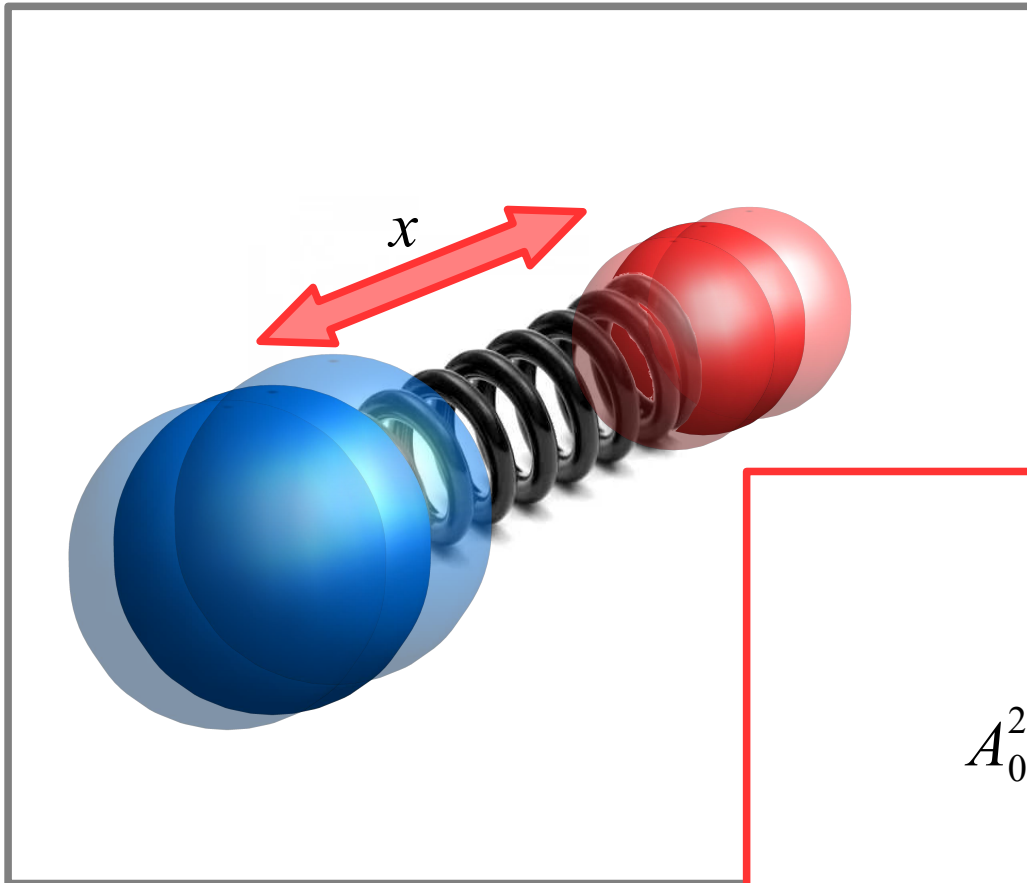


«Нулевые колебания» в молекуле



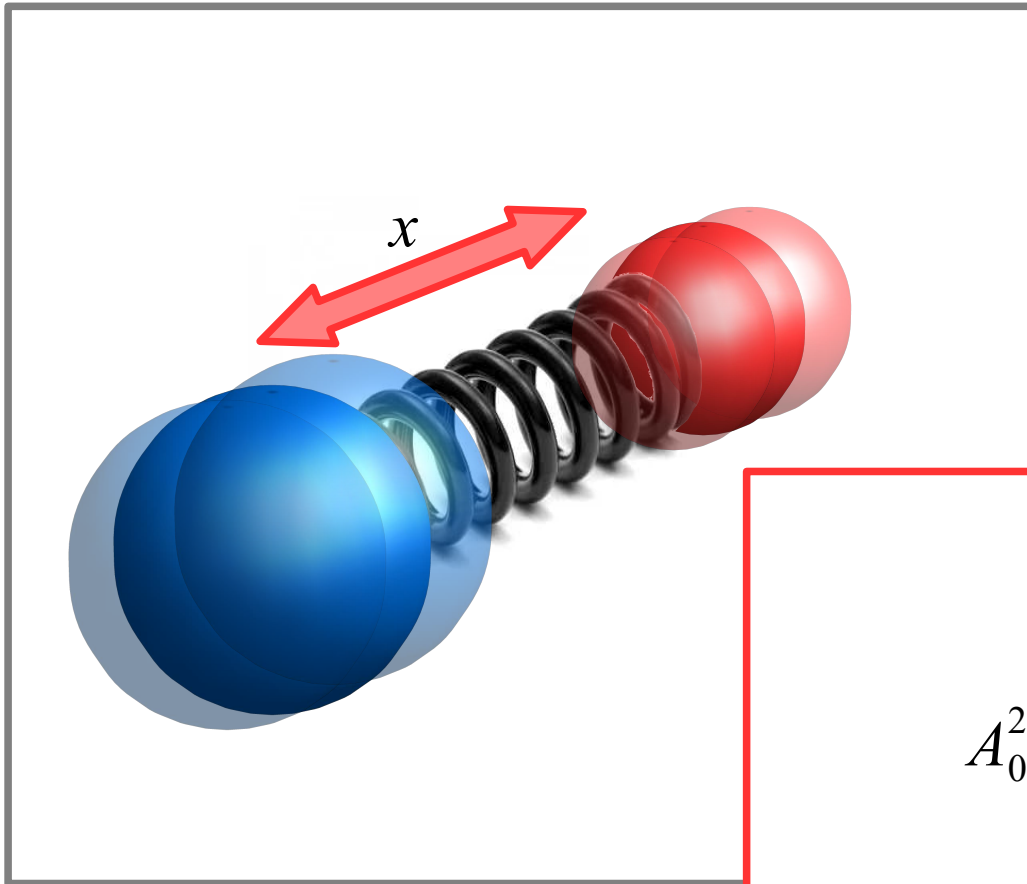
$$\frac{\kappa A_0^2}{2} = \frac{\hbar \omega}{2} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

«Нулевые колебания» в молекуле



$$\frac{\kappa A_0^2}{2} = \frac{\hbar \omega}{2} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$
$$A_0^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{\kappa \mu}} = \frac{\hbar}{\omega \mu} \sim \frac{\hbar^2}{Ry \sqrt{m \mu}} \sim$$

«Нулевые колебания» в молекуле



$$\frac{\kappa A_0^2}{2} = \frac{\hbar \omega}{2} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

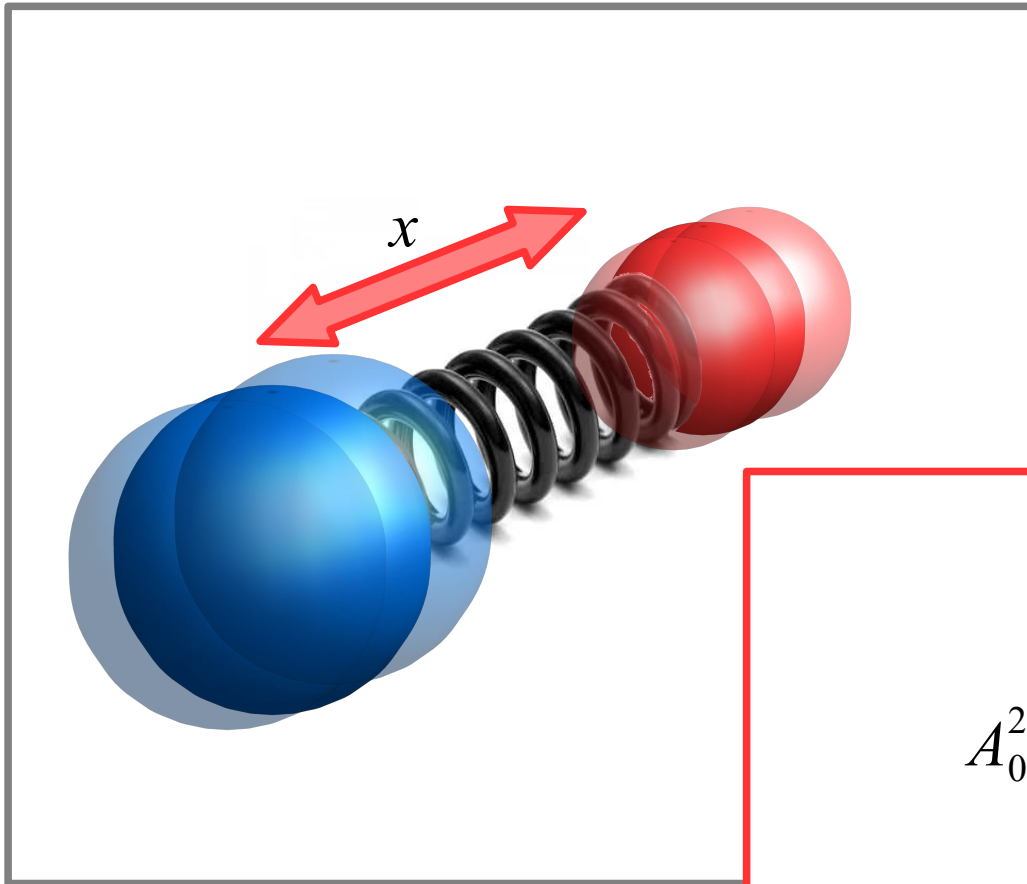
$$A_0^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{\kappa \mu}} = \frac{\hbar}{\omega \mu} \sim \frac{\hbar^2}{Ry \sqrt{m \mu}}$$

$$\sim \frac{(10^{-27})^2}{13.6 \times 1.6 \times 10^{-12} \times 10^{-27} \sqrt{2000 \times 16}} \text{ cm}^2 \approx$$

$$\approx 2.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 = (5 \times 10^{-10} \text{ cm})^2$$

O₂

«Нулевые колебания» в молекуле



несколько %
от
межатомного

$$\frac{\kappa A_0^2}{2} = \frac{\hbar \omega}{2}$$

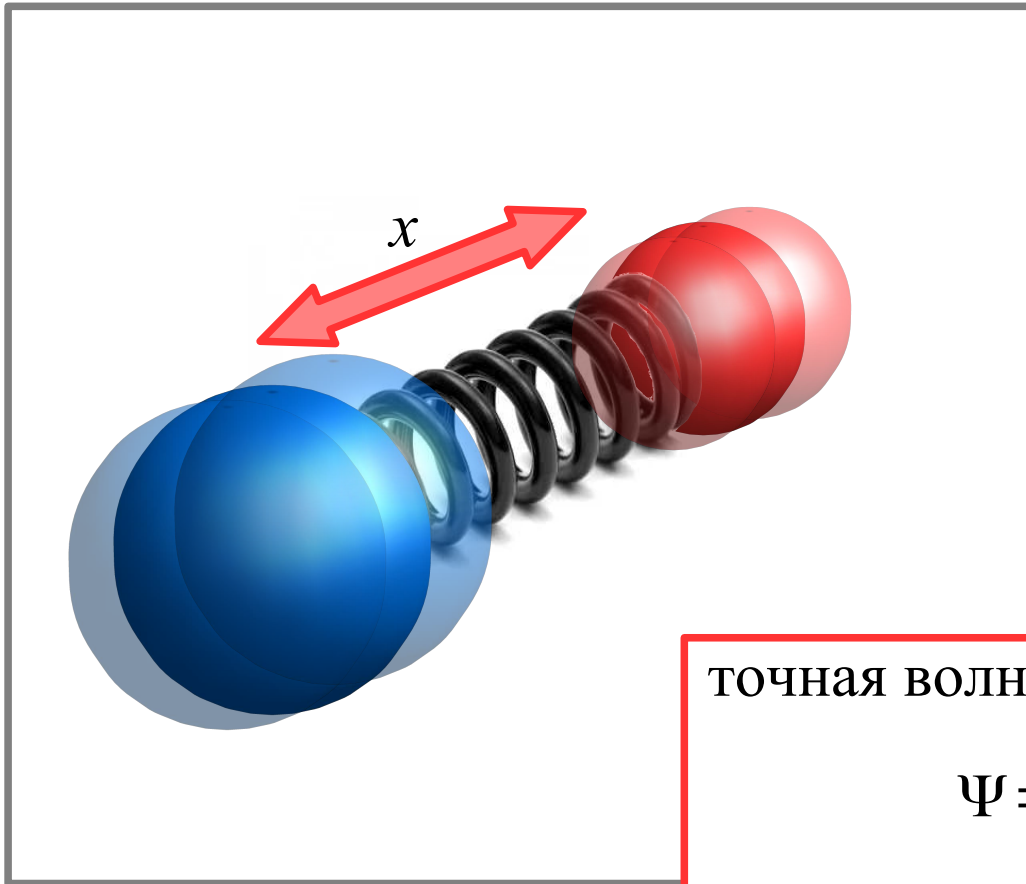
$$A_0^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{\kappa \mu}} = \frac{\hbar}{\omega \mu} \sim \frac{\hbar^2}{R y \mu}$$

O₂

$$\sim \frac{(10^{-27})^2}{13.6 \times 1.6 \times 10^{-12} \times 10^{-27} \sqrt{2000 \times 16}} \text{ см}^2 \approx$$

$$\approx 2.5 \times 10^{-19} \text{ см}^2 = (5 \times 10^{-10} \text{ см})^2$$

Строгий результат



$$\text{оценка: } A_0^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{\kappa \mu}} = \frac{\hbar}{\omega \mu}$$

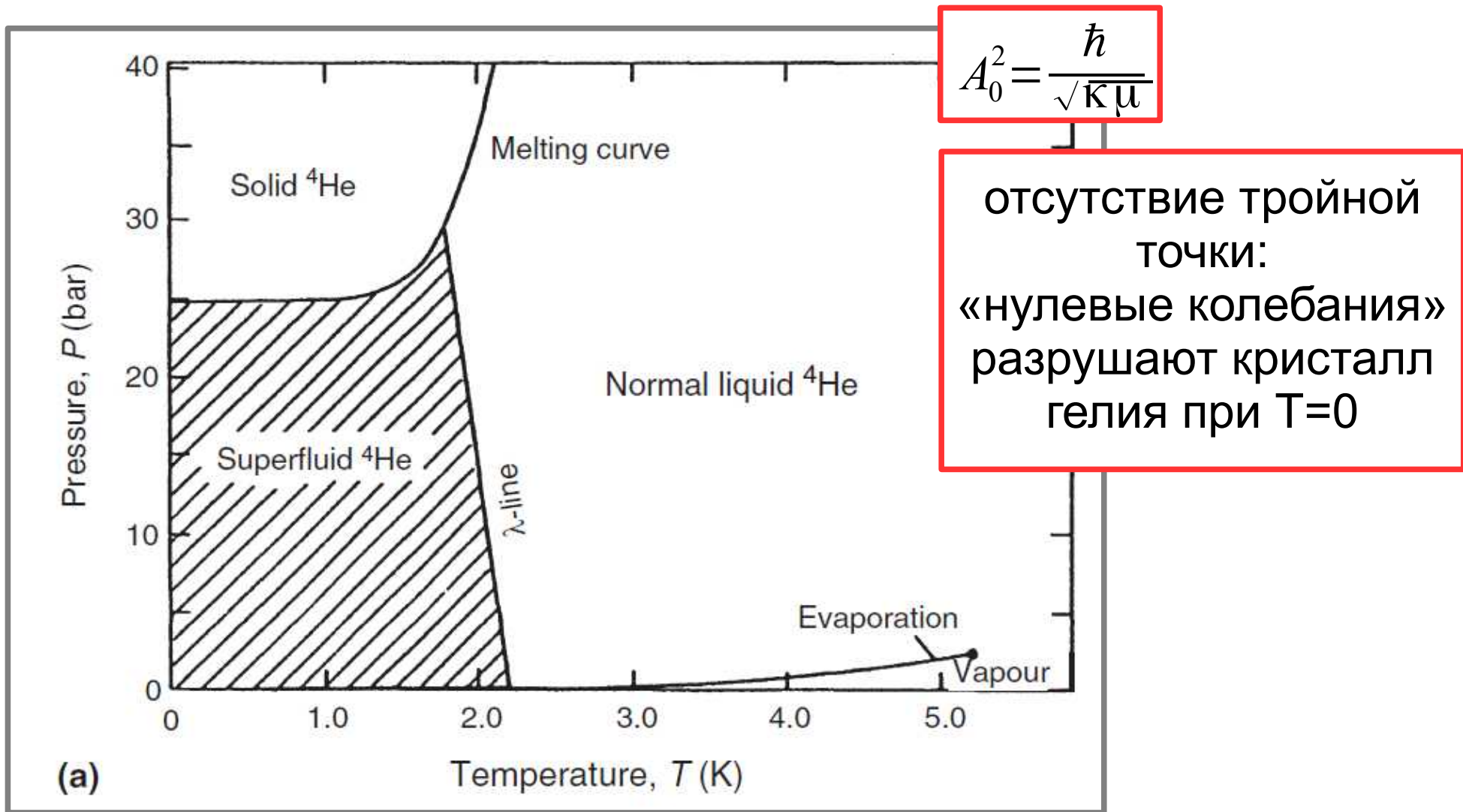
точная волновая функция (см. ЛЛ III):

$$\Psi = \left(\frac{m \omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \exp \left(- \frac{m \omega}{2 \hbar} x^2 \right)$$

среднеквадратичное отклонение:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \Psi^2 dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\hbar}{m \omega} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m \omega}$$

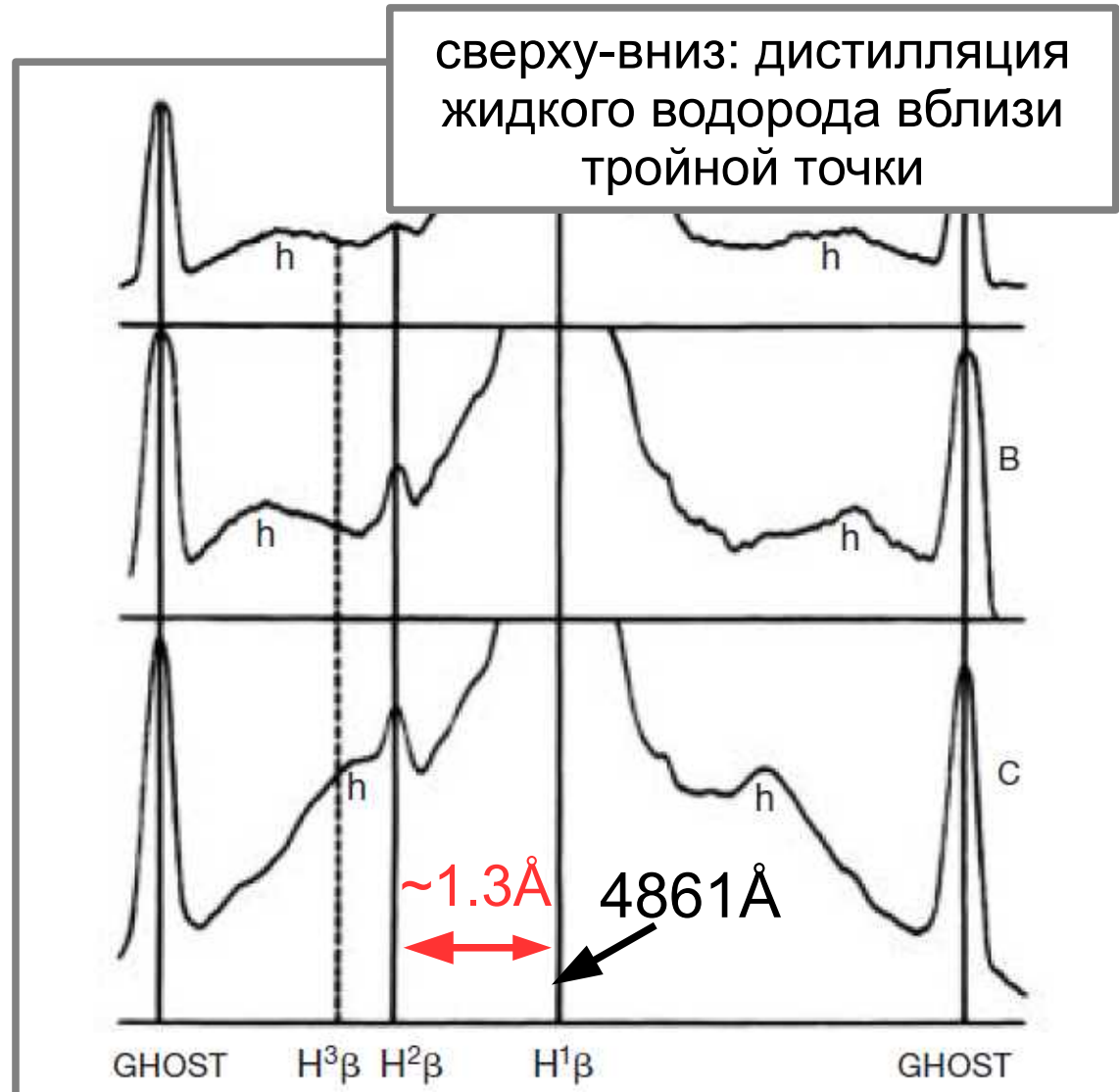
«Нулевые колебания» в кристалле: случай фазовой диаграммы гелия



Часть 4. Примеры водородоподобных АТОМОВ

Водород и его изотопы, щелочные металлы, ионы...

$$E_n = -\frac{\mu Z_{eff}^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

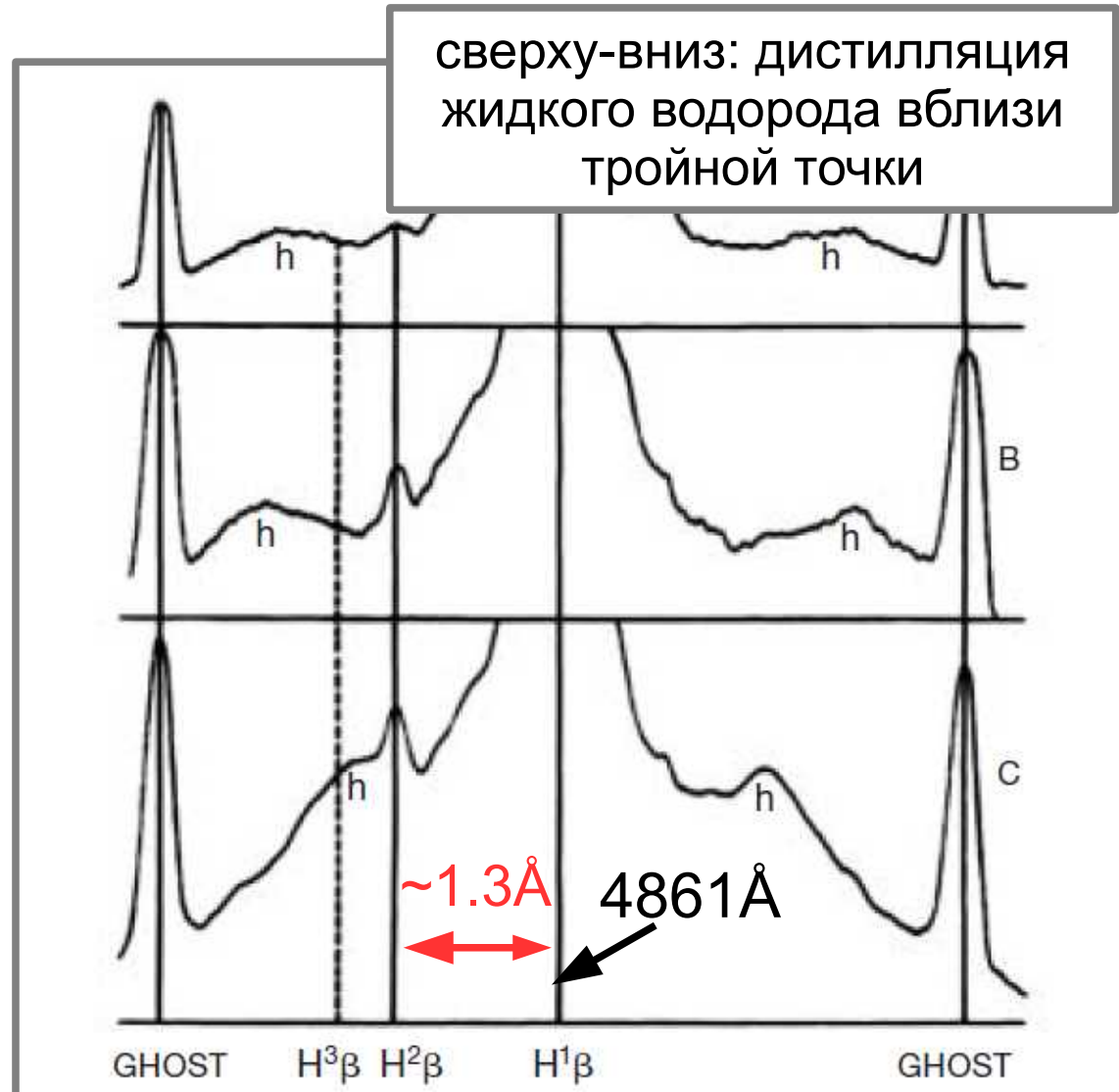


Водород и его изотопы, щелочные металлы, ионы...

$$E_n = -\frac{\mu Z_{eff}^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$\mu = \frac{mM}{m+M} = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}}$$

$$\frac{hc}{\lambda_{mn}} = \frac{\hbar\omega_{mn}^{(0)}}{1 + \frac{m}{M}} \Leftrightarrow \lambda_{mn} = \lambda_{mn}^{(0)} \left(1 + \frac{m}{M} \right)$$



Водород и его изотопы, щелочные металлы, ионы...

$$E_n = -\frac{\mu Z_{eff}^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

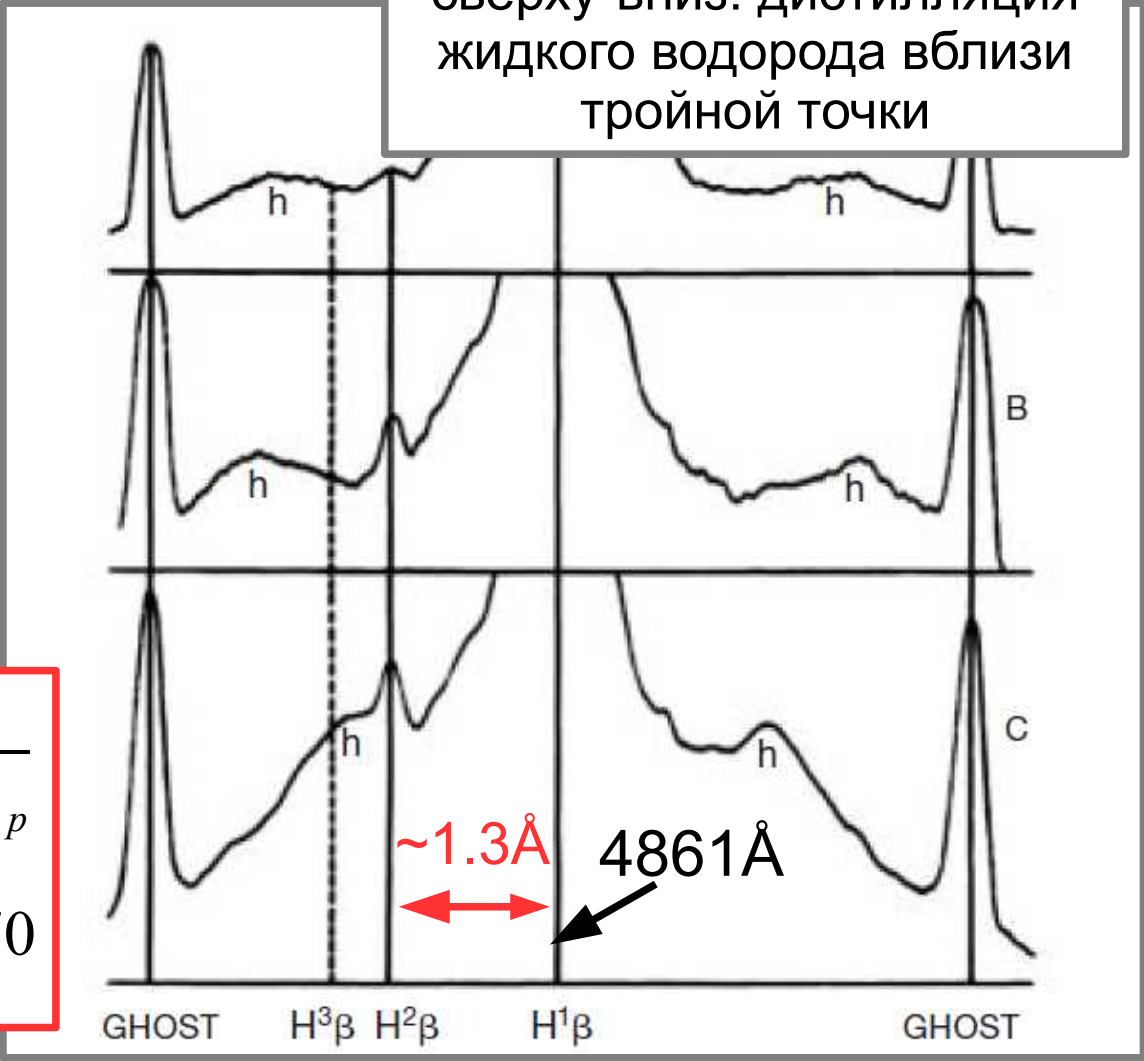
$$\mu = \frac{mM}{m+M} = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}}$$

$$\frac{hc}{\lambda_{mn}} = \frac{\hbar\omega_{mn}^{(0)}}{1 + \frac{m}{M}} \Leftrightarrow \lambda_{mn} = \lambda_{mn}^{(0)} \left(1 + \frac{m}{M} \right)$$

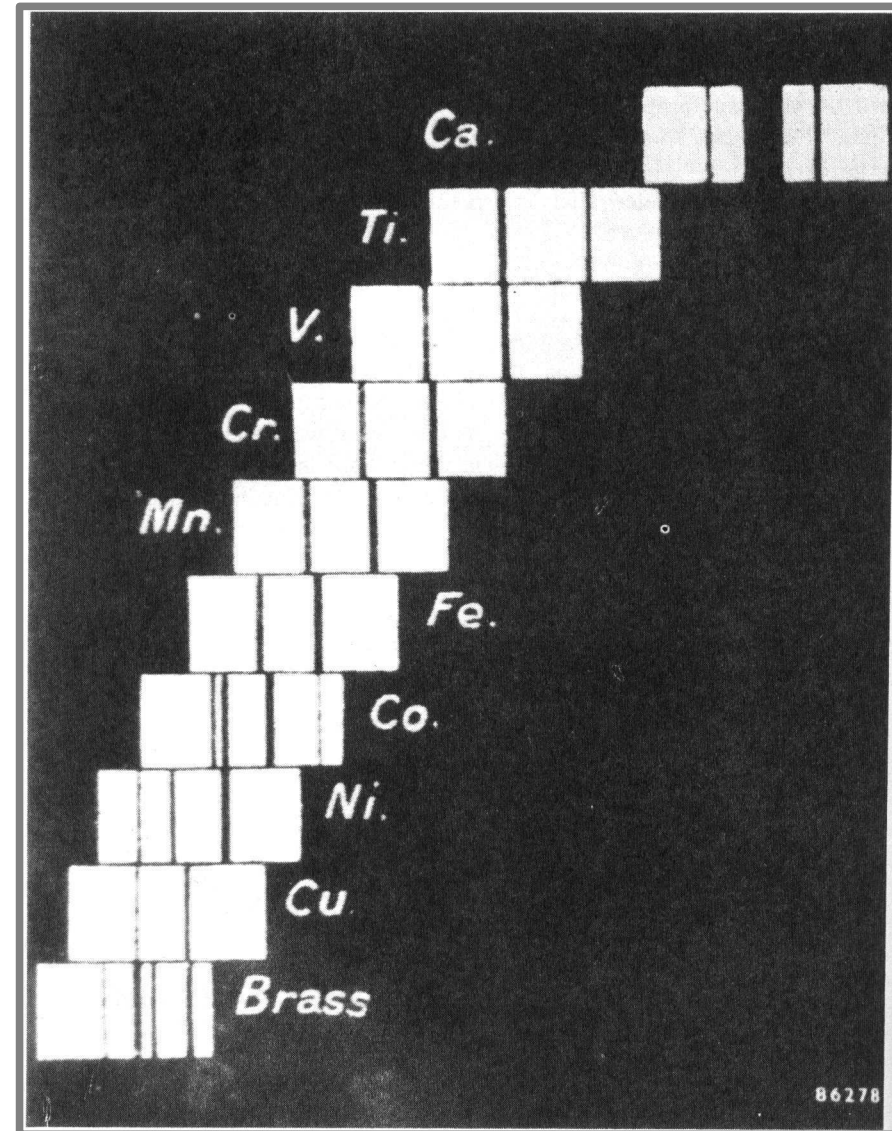
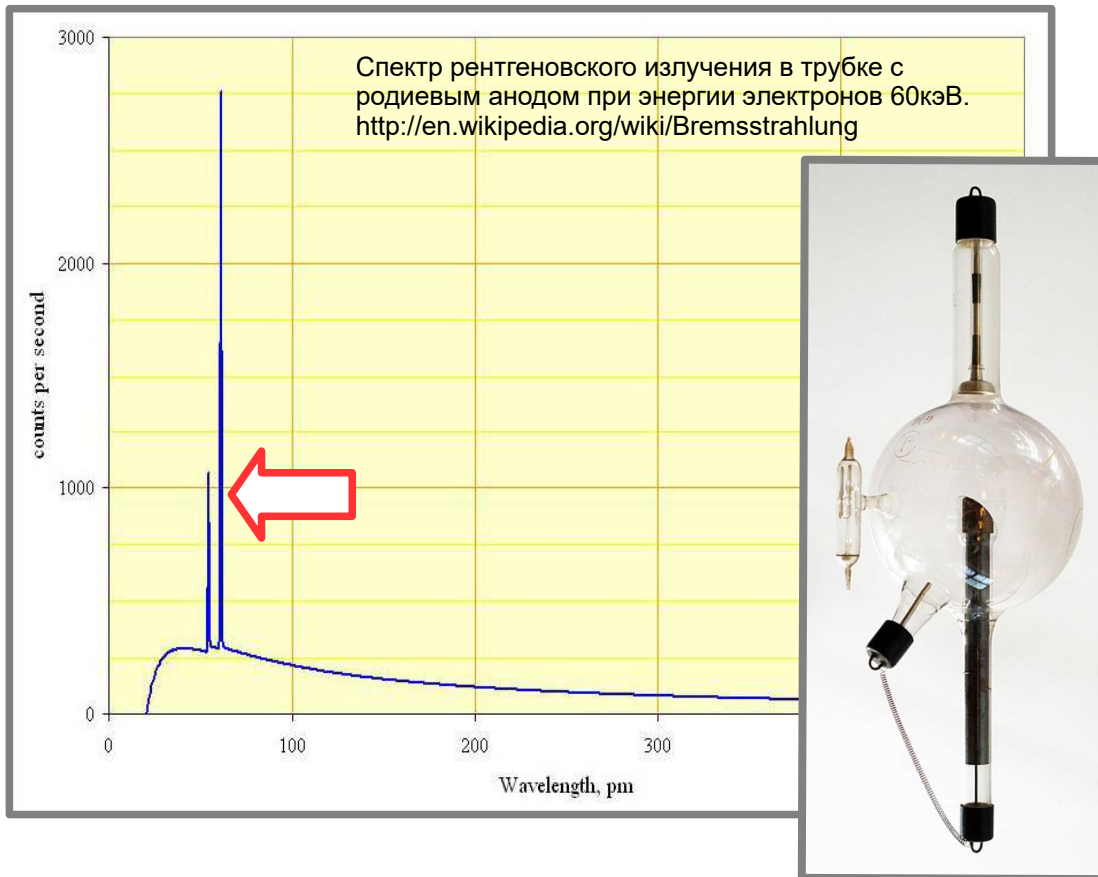
$$\frac{\lambda^H - \lambda^D}{\lambda^H} \approx \frac{m}{2M_p}$$

$$\left(\frac{M_p}{m} \right)_{\text{эксп}} \approx 1870$$

сверху-вниз: дистилляция жидкого водорода вблизи тройной точки

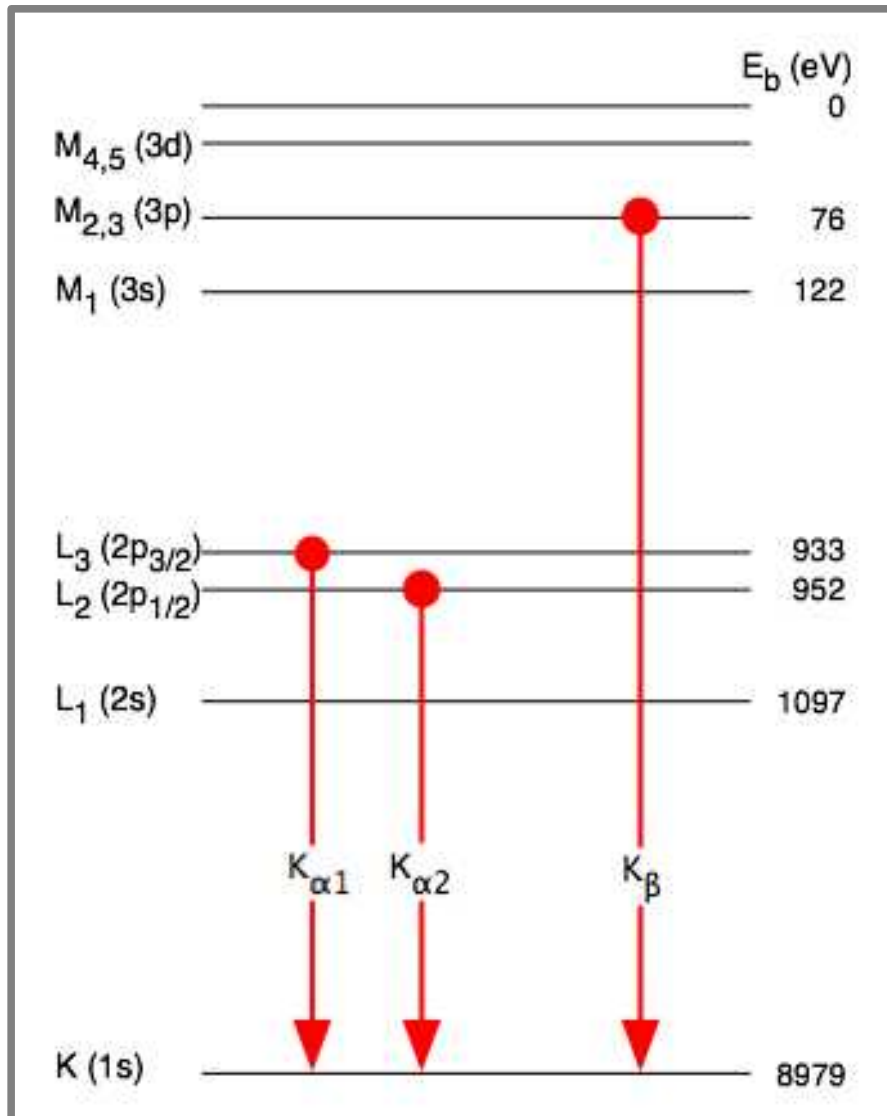


Внутренние оболочки сложных атомов. Характеристическое излучение



Серия фотопластинок с записью линий характеристического рентгеновского излучения разных материалов из работы Г.Мозли (1913). С сайта University of Wisconsin–Madison, EPMA History - Some documents and oral history links, 2016, <http://www.geology.wisc.edu/~johnf/g777/EPMA-history.html>

Внутренние оболочки сложных атомов. Характеристическое излучение



$$E_n = -\frac{\mu Z_{eff}^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$E_K = -\frac{m(Z - \sigma_K)^2 e^4}{2\hbar^2}$$

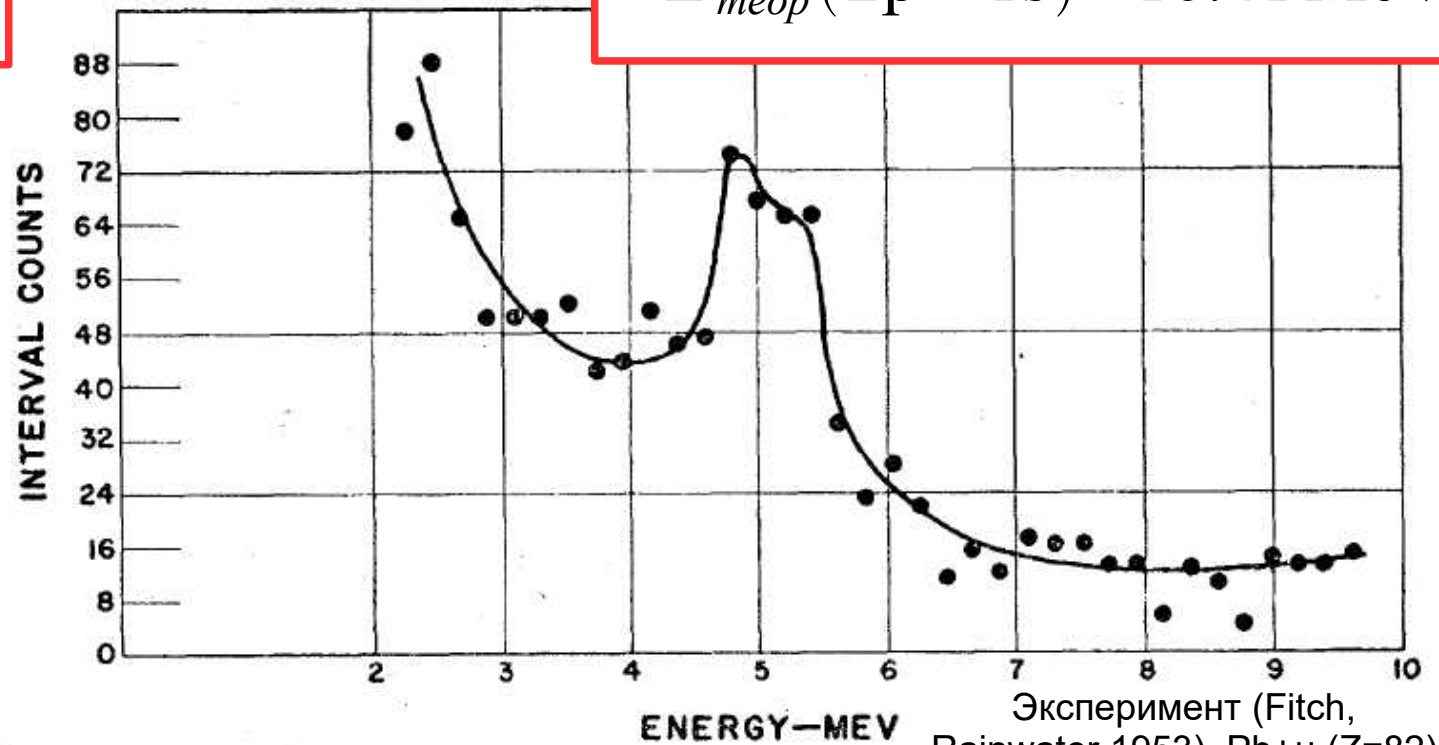
$$E_L = -\frac{1}{4} \frac{m(Z - \sigma_L)^2 e^4}{2\hbar^2}$$

Уровни энергии атома меди, wikipedia.org

«Экзотика»: мезоатомы, позитроний, протоний...

$$E_n = -\frac{\mu Z_{eff}^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$
$$r_0 = \frac{\hbar^2}{\mu Z_{eff} e^2}$$

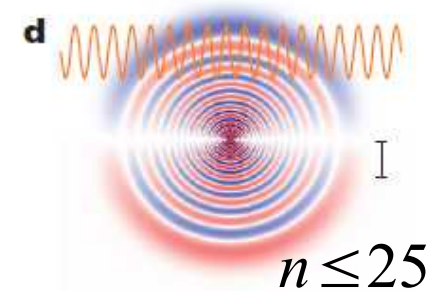
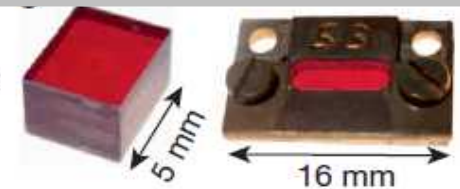
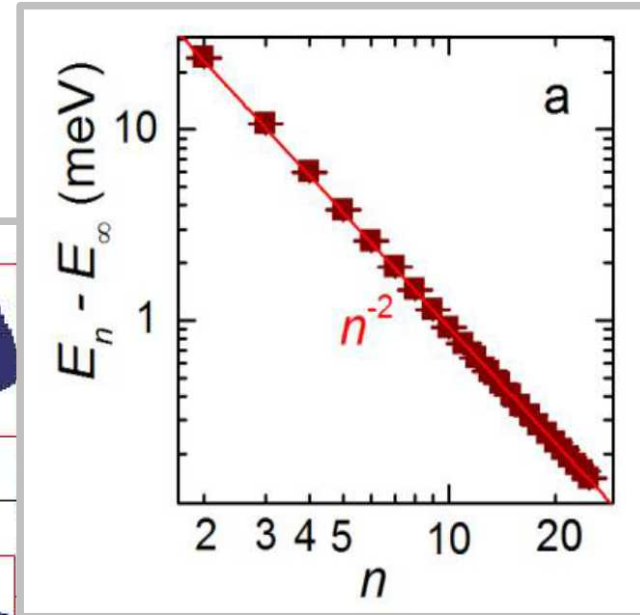
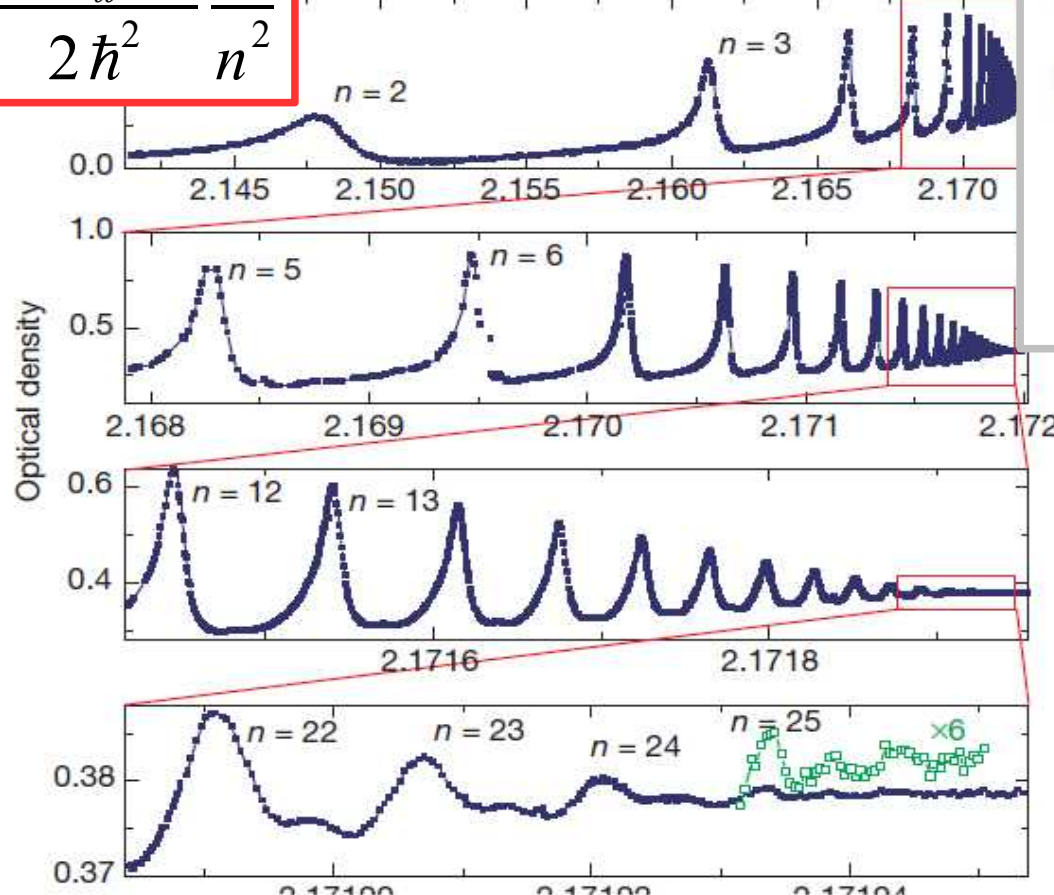
$$E_{теор}(2p \rightarrow 1s) = 16.41 \text{ MeV}$$



Эксперимент (Fitch, Rainwater 1953), Pb+μ (Z=82)

ЭКСИТОНЫ В ПОЛУПРОВОДНИКЕ

$$E_n = \Delta - \frac{\mu Z_{eff}^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$



T. Kazimierzuk, D. Fröhlich, S. Scheel, H. Stolz and M. Bayer, Giant Rydberg excitons in the copper oxide Cu₂O, Nature, 514, 343 (arxiv 1407.0691)(2014)

$r_{25} \approx 1 \mu\text{m}$