

К лекции 6. Соотношение энергий электронных, колебательных и вращательных уровней энергии в молекуле.

Лекция 7.

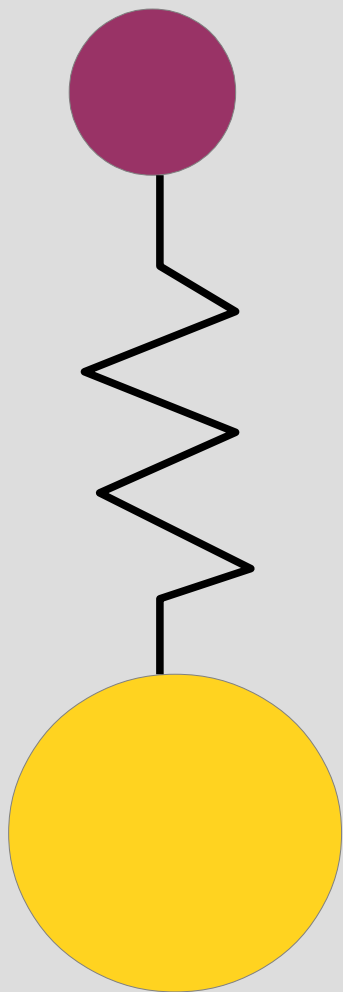
Основные эксперименты по изучению устройства атома: опыты Резерфорда, Эйнштейна-де Гааза, Штерна-Герлаха.

Спин электрона. Сложение моментов и полный момент электрона в атоме.

Элементарное представление о сложном атоме. Термы, тонкая и сверхтонкая структура энергетических уровней.

Неразличимость частиц в квантовой механике и обменное взаимодействие.

Соотношение энергий электронных, колебательных и вращательных уровней энергии в молекуле.



1) Электроны локализованы в молекуле на масштабе порядка размера атома: **должны быть дискретные уровни энергии, масштаб энергии Ry .**

2) Колебания

$$U = \frac{k x^2}{2} \simeq Ry \left(\frac{x}{a} \right)^2 \rightarrow \hbar \omega = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \simeq \hbar \sqrt{\frac{1}{\mu} \frac{m e^4}{\hbar^2} \frac{1}{(\hbar^2 / (m e^2))^2}}$$

$$Ry \sqrt{\frac{m}{\mu}}$$

3) Вращение

$$\Delta E \sim \frac{\hbar^2}{\mu a^2} = \frac{m}{\mu} \frac{m e^4}{\hbar^2} = \frac{m}{\mu} Ry$$

Электронные переходы:

$$\Delta E \sim Ry \sim 1 - 10 \text{ эВ}$$

околооптический диапазон

для «средних»
атомов

$$A \sim 50$$

$$\frac{m}{M} \sim 10^{-5}$$

Колебательные подуровни:

$$\Delta E \sim Ry \sqrt{\frac{m}{\mu}} \sim 3 - 30 \text{ мэВ}$$

расщепление оптических линий $\sim 10^{-2}$
тепловая активация при температурах
100...1000 К
непосредственное наблюдение в ИК
диапазоне ($\sim 100 \text{ мкм}$)

Вращательные подуровни

$$\Delta E \sim Ry \frac{m}{\mu} \sim 10 - 100 \text{ мкэВ}$$

размытие оптических линий $\sim 10^{-5}$
тепловая активация при температурах
1...10 К
непосредственное наблюдение в СВЧ
диапазоне ($\sim 1 \text{ см}$)

3) Вращение

$$\omega_e : \omega_{\text{кол}} : \omega_{\text{вращ}} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M} : \frac{m}{M}} = \frac{m}{\mu} \frac{m e^4}{\hbar^2} = \frac{m}{\mu} Ry$$

Часть 1. Как измерить атом.

Опыты Ленгмюра

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



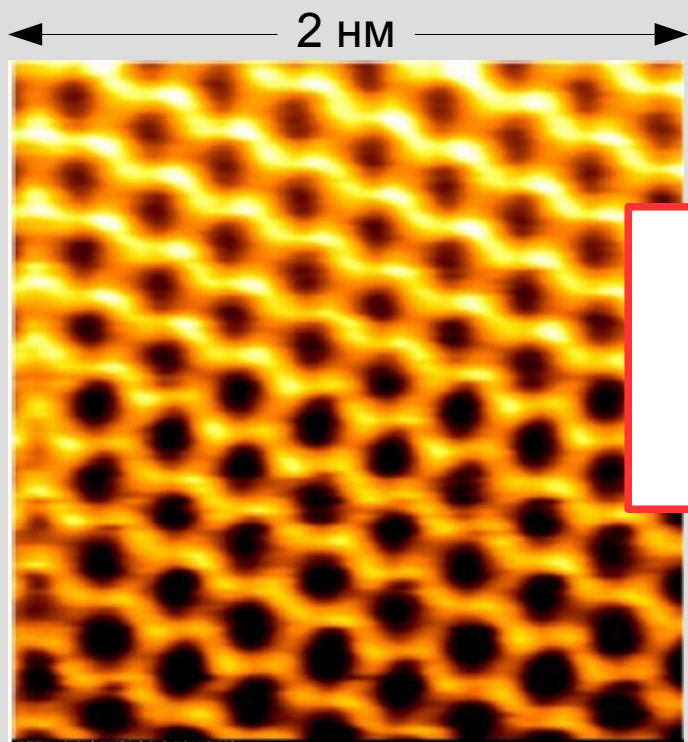
**монослой
молекул!**

Из площади
слоя можно
оценить
характерный
размер:

**несколько
ангстрем**

Ещё несколько способов...

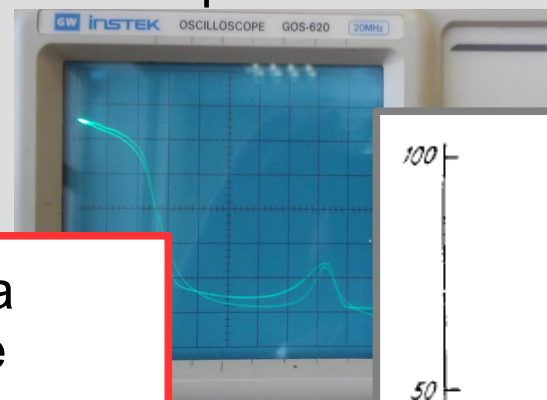
Атомный силовой микроскоп



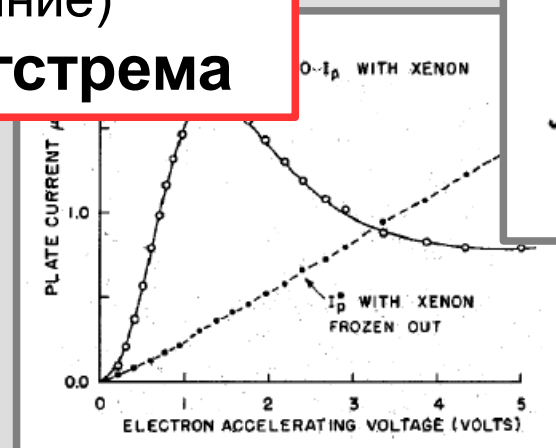
размер атома
(межатомное
расстояние)
около ангстрема

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

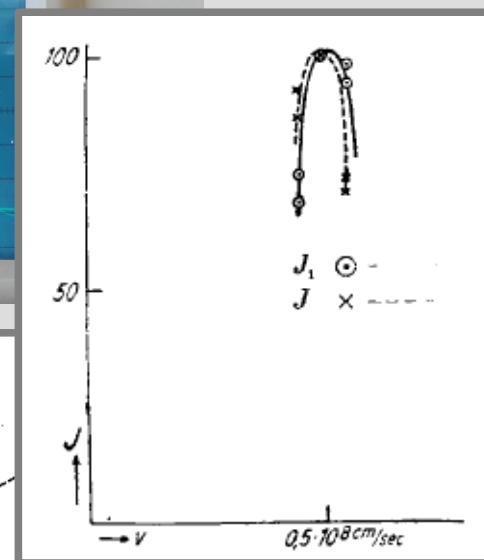
Эффект Рамзауэра
(«просветление»
потенциальной ямы)



практикум
МФТИ

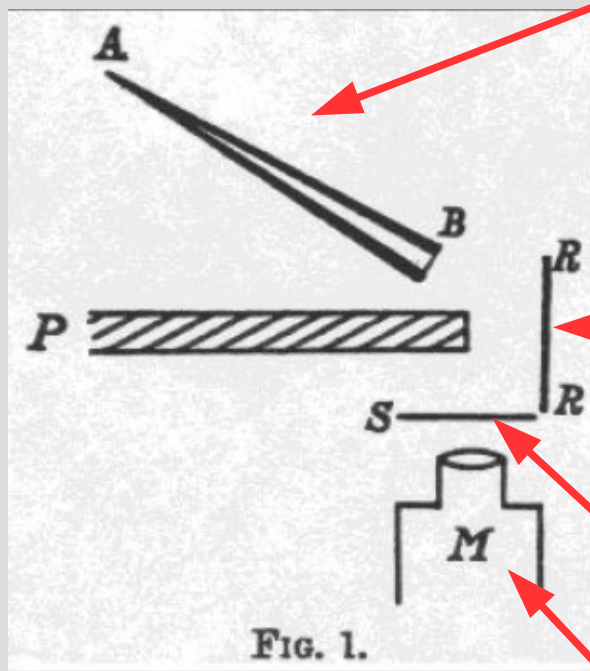


S.G.Kukulich, Demonstration of the Ramsauer-Townsend effect in a Xenon Tyatron, 1968



Ramsauer Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen, Annalen der Physik, 6, 64 (1921), pp. 513–540.

Опыты Резерфорда (опыты Гейгера-Марсдена)



источник
альфа-частиц

фольга Al, Fe,
Cu, Ag, Sn, Pt,
Au, Pb (~1 мкм
для золота)

сцинтилятор

микроскоп

Результаты:

большинство проходит
без отклонения

часть отклоняется на
небольшие углы $\sim 1^\circ$

одна из 10000 частиц
отклоняется на угол $\sim 90^\circ$

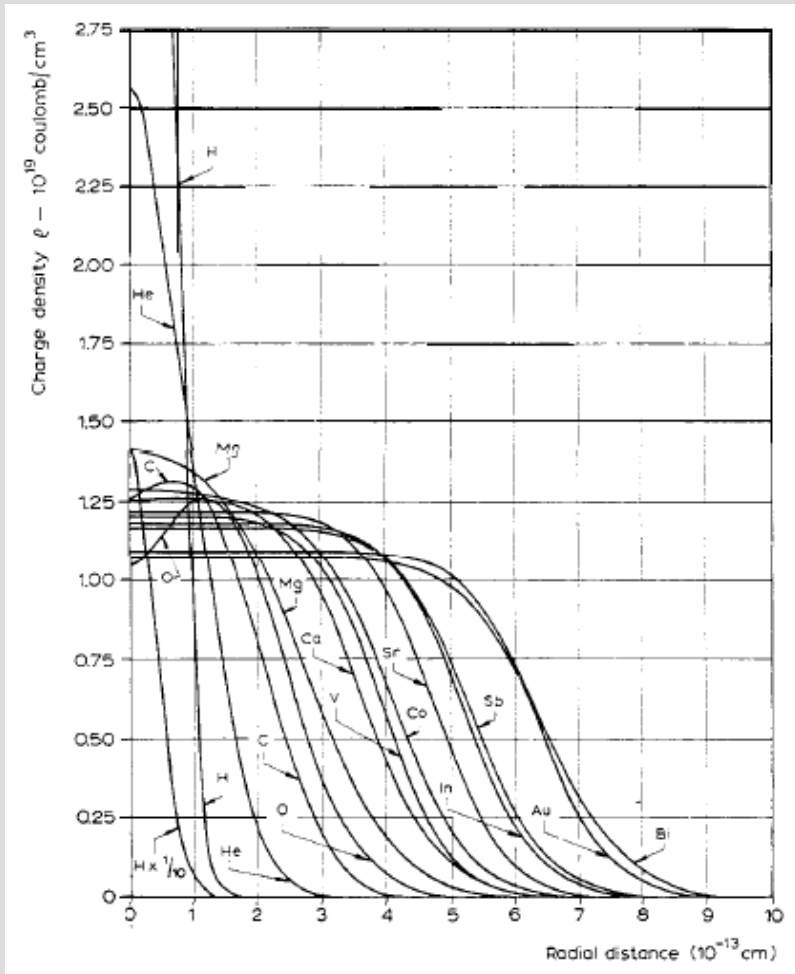
H. Geiger and E. Marsden, On a Diffuse Reflection of the α -Particles., 1909

E. Rutherford, The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom, 1911

Вывод:

- 1) большие отклонения = наличие массивного (по сравнению с альфа-частицей!) ядра размером минимум на 2-3 порядка меньше атомного
- 2) малые отклонения = рассеяние на лёгких электронах

Измерение размера ядра



Электроны с энергией ~ 100 МэВ

$$\lambda = \frac{h}{p} = (T \gg mc^2 !!!) = \frac{hc}{T} =$$

$$= \frac{6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{10^8 \times 1.6 \times 10^{-19}} \sim 10^{-15} \text{ м} = 1 \text{ фМ}$$

Р.Хофштадтер, Нобелевская лекция, 1961

О модели Бора атома водорода

Модель полуклассическая, **неправильная** для нижних уровней электрона в атоме!
Но правильно угадывает боровский радиус и уровни энергии.

Правило квантования Бора

$$p_n r_n = n \hbar$$



Квазиклассическое правило
Бора-Зоммерфельда

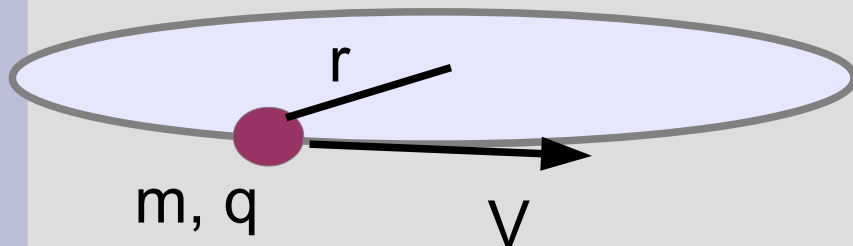
$$\oint \vec{p} d\vec{l} = n h \quad \text{для } n \gg 1$$

Модель Бора:
основное состояние ($n=1$)
имеет момент импульса \hbar
Точная теория
состояние с $n=1$ — $1s, L=0$

как проверить?

Часть 2. Спин электрона.

Гиромагнитное отношение



Орбитальное движение
заряженной частицы:

- момент импульса
- магнитный момент (СГС)

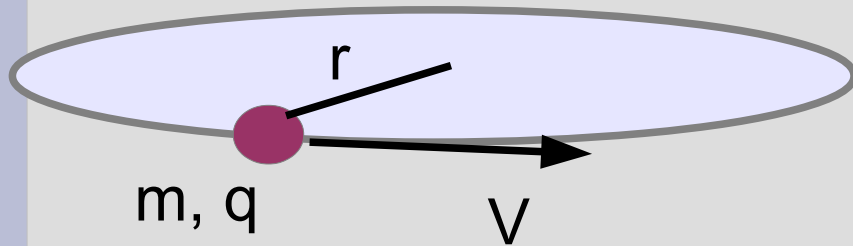
$$L = m V r$$

$$M = \frac{1}{c} \pi r^2 \frac{q}{2\pi r/V} = \frac{q V r}{2c}$$

$$\frac{M}{L} = \frac{q}{2mc}$$

Связь между намагниченностью и механическим моментом импульса!

промагн



Отношение M/L не зависит от траектории — верно для любого типа движения

Типичный масштаб магнитного момента электрона (магнетон Бора)

$$\mu_B =_{(CGS)} \frac{e \hbar}{2 m c} = 0.927 \times 10^{-20} \text{ эрг/Гс} = 5.8 \times 10^{-9} \text{ эВ/Гс}$$

3. N.B.: в «лабнике» в магнетоне Бора опечатка на 10 порядков

• магнитный момент (СГС)

магнитного момента ядра (ядерный магнетон)

$$\mu_n =_{(CGS)} \frac{e \hbar}{2 m_p c} \approx \frac{1}{2000} \mu_B$$

$$\frac{M}{L} = \frac{q}{2 m c}$$

Опыты Эйнштейна-де Гааза

Идея:

- измерить изменение момента импульса при полном перемагничивании образца.

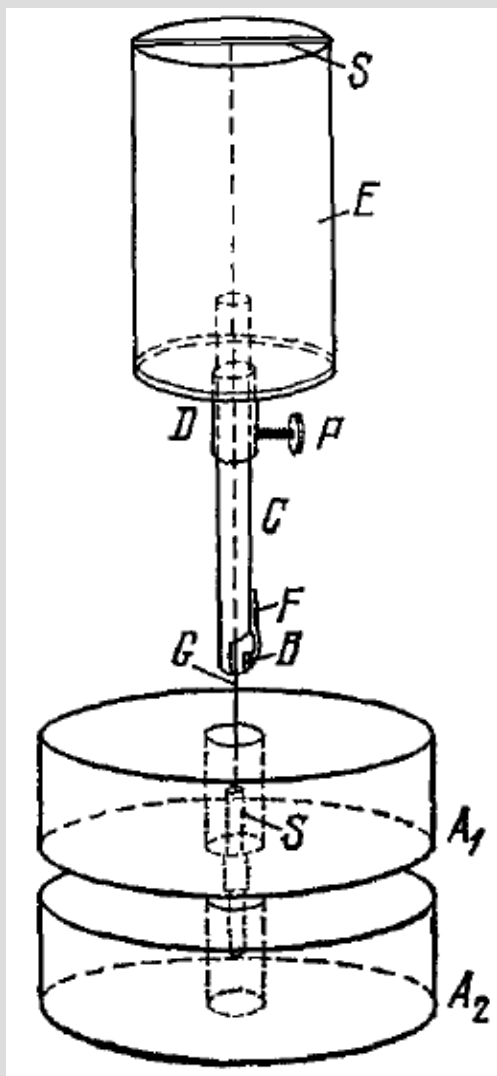
Оценка:

- 1 моль вещества
- изменение момента импульса $2N_A \hbar \sim 10^{-3}$ г см/с
- масса ~ 100 г
- радиус образца ~ 1 мм
- момент инерции ~ 1 г см²

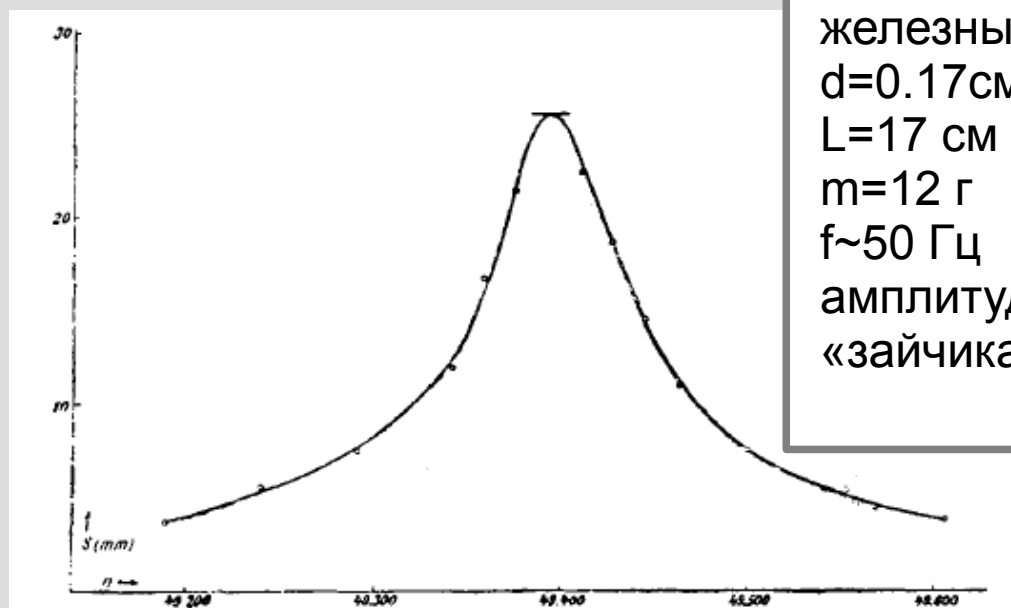
$$\Omega = \frac{\Delta L}{I} \sim 10^{-3} \frac{1}{c}$$

Непосредственное
измерение такого
медленного вращения
практически
невозможно!

Организация опыта Эйнштейна-де Гааза



Торсионный маятник+перемагничивание
на резонансной частоте!



железный цилиндр
 $d=0.17\text{ см}$
 $L=17\text{ см}$
 $m=12\text{ г}$
 $f\sim 50\text{ Гц}$
амплитуда колебаний
«зайчика» $\sim 10\text{ мм}$

Beck, Ann. Phys. 60, 109 (1919)

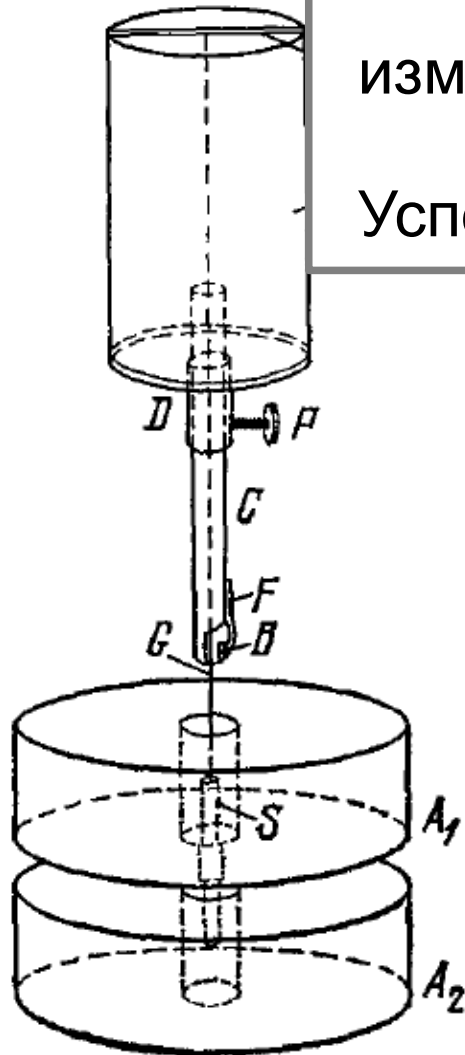
Измерение установившейся амплитуды колебаний в резонансе позволяет определить коэффициент пропорциональности между L и M

Результат Эйнштейна-де Гааза:

ожидаемое $\gamma = \frac{2m}{e} = 1.13 \times 10^{-11} \frac{\text{КГ}}{\text{КЛ}}$

измеренное $1.4 \times 10^{-11} \text{ КГ / КЛ}$

Успех?



Повторение опыта в следующие годы с повышением точности сместило результат к

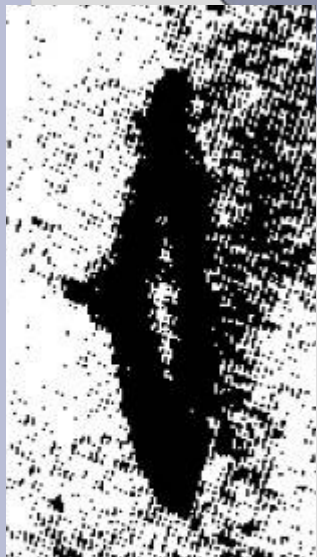
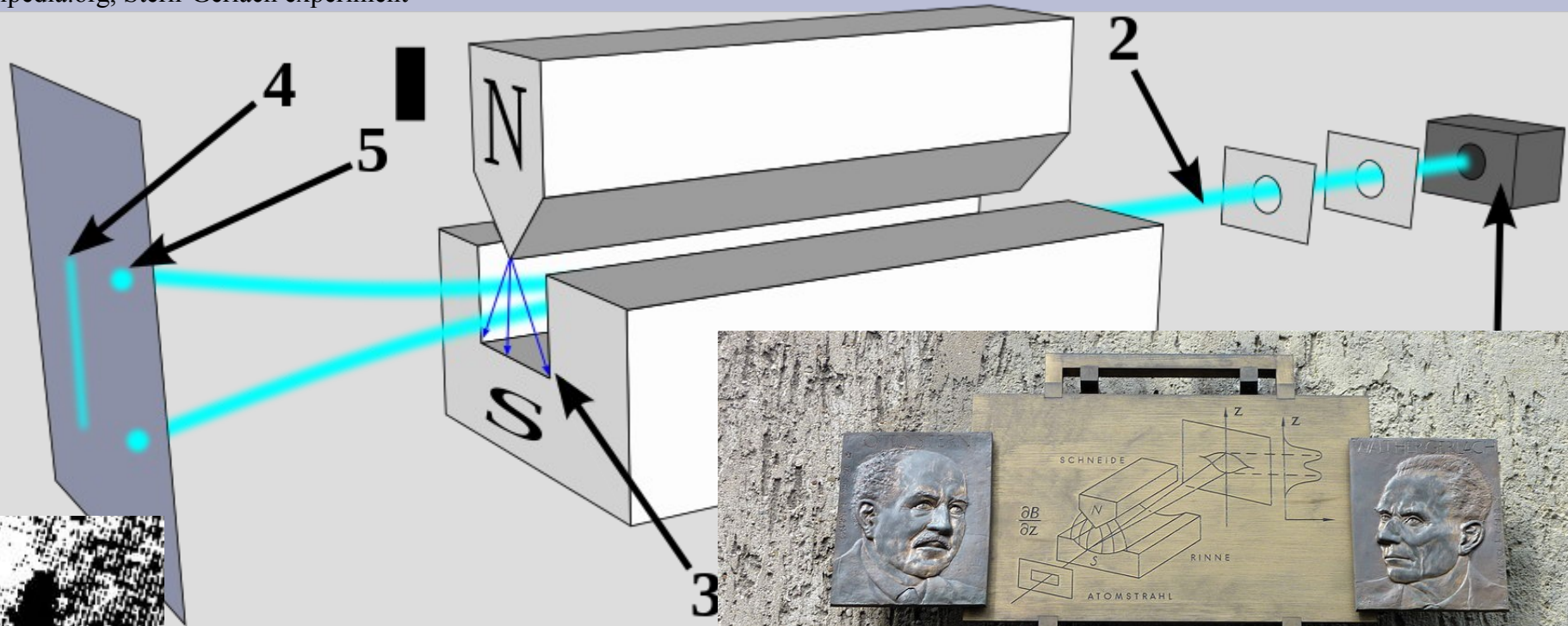
$$\gamma' = \frac{m}{e} = 0.57 \times 10^{-11} \frac{\text{КГ}}{\text{КЛ}}$$

Не соответствует модели «орбитального магнетизма»!

Измерение установившейся амплитуды колебаний в резонансе позволяет определить коэффициент пропорциональности между L и M

Опыт Штерна-Герлаха

wikipedia.org, Stern-Gerlach experiment

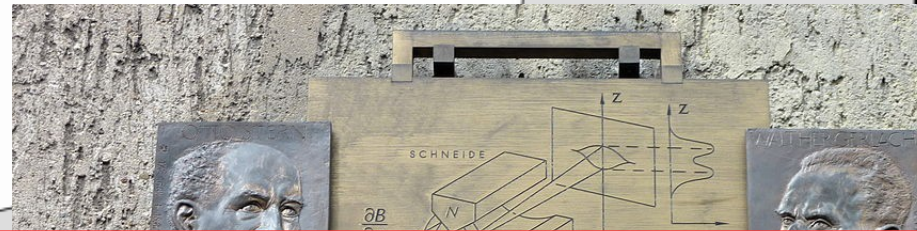
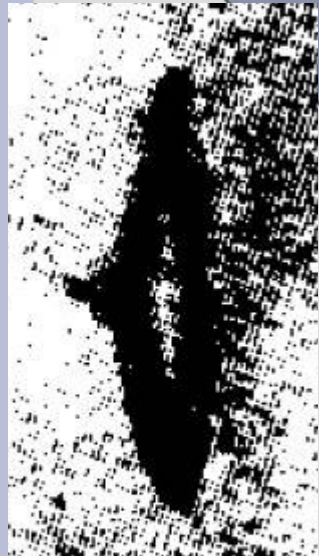
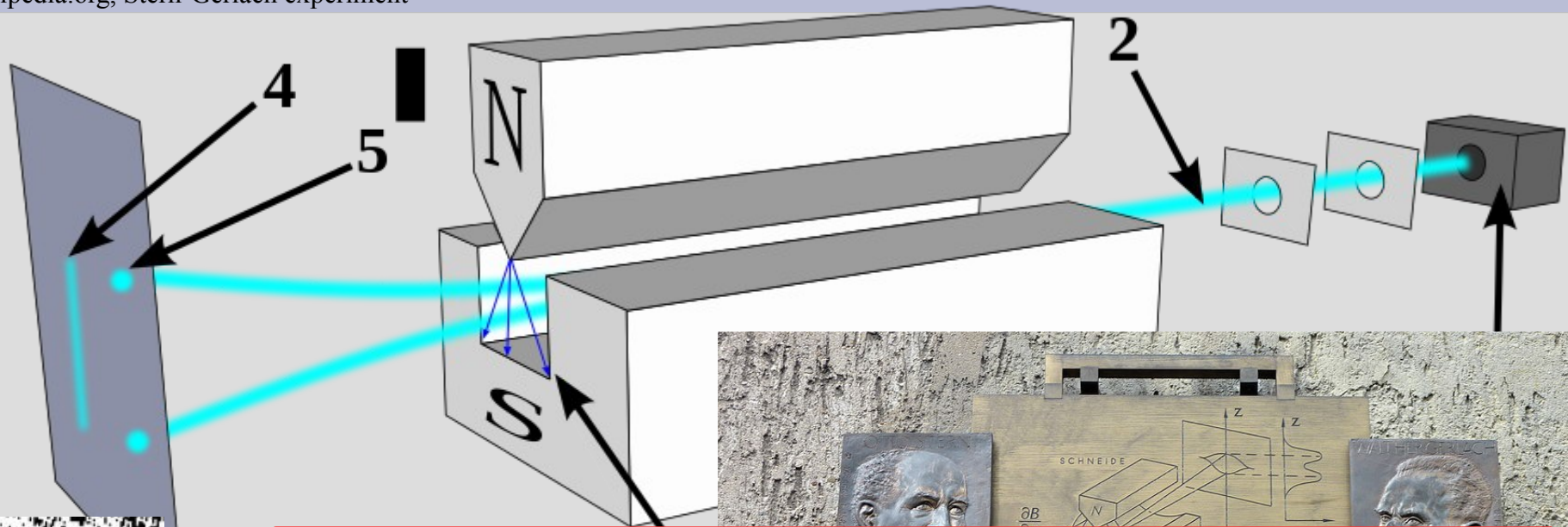


[https://de.wikipedia.org/wiki/Otto_Stern_\(Physiker\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Otto_Stern_(Physiker))



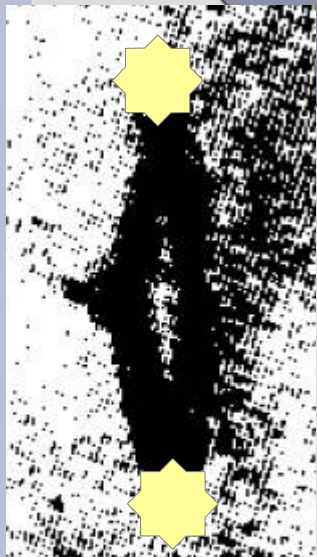
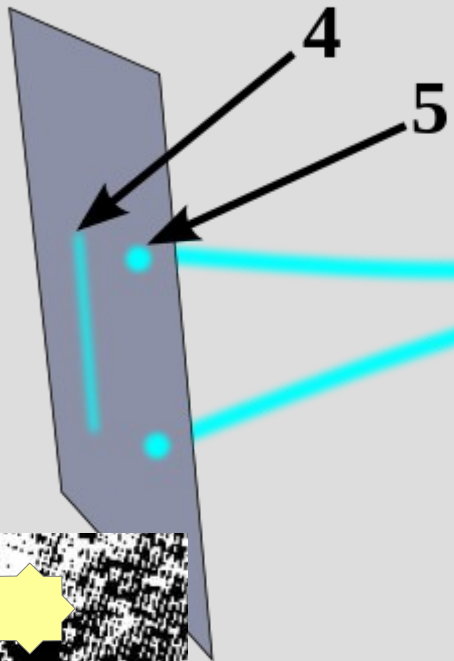
Опыт Штерна-Герлаха

wikipedia.org, Stern-Gerlach experiment



- Заполнение оболочек атома (нейтрального!) серебра $4d^{10}5s^1$
- Силы Лоренца нет (нейтральный атом)
- В неоднородном поле будет «втягивание» магнитного момента
- В рамках модели Бора был бы орбитальный момент импульса \hbar

wikipedia.org, Stern-Gerlach experiment



[https://de.wikipedia.org/wiki/Otto_Stern_\(Physiker\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Otto_Stern_(Physiker))

$$F = \mu_z \left(\frac{dB}{dz} \right)$$

$$V_z = \frac{F}{m} t = \frac{F}{m} \frac{L}{V_x}$$

$$\Theta = \frac{V_z}{V_x} = \mu_z \left(\frac{dB}{dz} \right) \frac{L}{m V_x^2} = \mu_z \left(\frac{dB}{dz} \right) \frac{L}{2T}$$

- В классической физике — непрерывный «веер» на выходе
- В квантовой механике с учётом орбитального магнетизма — дискретный «веер» из $(2l+1)$ компоненты, в том числе неотклоненный пучок
- Эксперимент: ДВА пучка, БЕЗ НЕОТКЛОНЕННОЙ компоненты

PHYSIKALISCH-TECHNISCHE ENTWICKLUNGEN DES 20. JHDS.,
WIE KERNSPINRESONANZMETHODE, ATOMUHR ODER LASER.
OTTO STERN WURDE 1943 FÜR DIESE ENTDECKUNG
DER NOBELPREIS VERLIEHEN.

Спин электрона

Эксперимент Эйнштейна-де Гааза (точный):
намагниченности в магнетон Бора отвечает
момент импульса на атом $\hbar/2$

Эксперимент Штерна-Герлаха:
наличие двух проекций импульса (двух
проекций магнитного момента) можно
объяснить, если момент импульса атома с
одним электроном на внешней s-оболочке
равен $\hbar/2$

Электрон обладает своим собственным
моментом импульса, спином.
Спин электрона равен $1/2$ (в единицах \hbar).
В нерелятивистской квантовой теории
наличие спина постулируется.

Спин электрона

Эксперимент Эйнштейна-де Гауза: измерение намагниченности в магнетоне. Связь между моментом импульса на атом \hbar и магнетон.

Эксперимент Штерна-Герлаха: измерение намагниченности в магнетоне. Связь между моментом импульса на атом \hbar и магнетон. Наличие двух проекций импульса (и проекций магнитного момента) на ось. Объяснить, если момент импульса атома с одним электроном на внешней орбитальной оболочке равен $\hbar/2$.

У электрона возникает ещё одно квантовое число — проекция спина на произвольную ось. Сам спин меняться не может, всегда $1/2$.

Электрон обладает своим собственным моментом импульса, спином. Спин электрона равен $1/2$ (в единицах \hbar). В нерелятивистской квантовой теории наличие спина постулируется.

Часть 3. Сложение моментов

$$\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2$$

$$\hat{L}_z = \hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2}$$

$$\hat{L}_z \Psi = (\hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2}) \Psi = \hat{L}_{z1} \Psi + \hat{L}_{z2} \Psi = (m_1 + m_2) \Psi$$

$$l_1 = 2, l_2 = 3$$

$$5 = 2 + 3$$

$$4 = 2 + 2 = 1 + 3$$

$$3 = 2 + 1 = 0 + 3 = 1 + 2$$

$$2 = 2 + 0 = 1 + 1 = 0 + 2 = -1 + 3$$

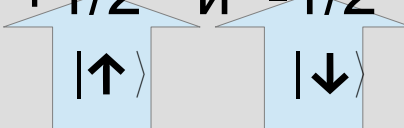
$$1 = 2 - 1 = 1 + 0 = 0 + 1 = -1 + 2 = -2 + 3$$

$$0 = 2 - 2 = 1 - 1 = 0 + 0 = -1 + 1 = -2 + 2$$

При сложении двух моментов l_1 и l_2 можно получить дискретный набор значений полного момента от $(l_1 + l_2)$ до $|l_1 - l_2|$

Суммарный спин двух электронов. Спиновые волновые функции синглетного и триплетного состояний.

Спин 1/2 допускает две проекции на ось Z: +1/2 и -1/2



Для двух электронов можно составить 4 состояния с определённой проекцией спина: $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$

$S_z =$	+1	0	0	-1
---------	----	---	---	----

По правилам сложения могут быть состояния с $S=1$ (x3) и $S=0$ (x1)

$$S=1 : \left\{ \begin{array}{l} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{array} \right. \quad S=0 : |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$$

Полный момент импульса атома

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

По правилам сложения моментов для атома с одним электроном в S состоянии (Штерн-Герлах!) $J=1/2$.

Для $L \neq 0$ даже для одного электрона возможны разные значения полного момента $J=(L \pm 1/2)$

Сохраняющаяся величина — именно полный момент импульса, он «важнее». В частности, для данных L и S состояния с разными J могут иметь разную энергию!

Связь между L и S — спин-орбитальное взаимодействие, одно из внутриатомных взаимодействий. В нерелятивистской квантовой теории — постулируется.

Полный момент импульса атома

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

По правилам сложения моментов для атома с одним электроном в S состоянии (Штерн-Герлах!) $J=1/2$.

В случае «почти независимых» спинового и орбитального движения (d-элементы)

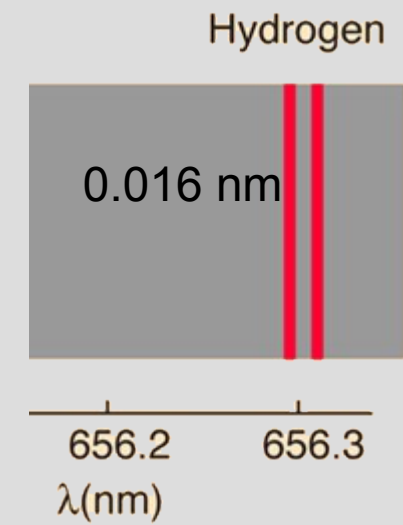
жны
(/2)

Сохран
импуль
состоян

$$\begin{aligned} \hat{H}_{LS} &= \lambda (\hat{L} \hat{S}) = \\ &= \frac{\lambda}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) = \frac{\lambda}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \end{aligned}$$

Связь между L и S — спин-орбитальное взаимодействие, одно из внутриатомных взаимодействий. В нерелятивистской квантовой теории — постулируется.

Тонкая структура уровней атома водорода



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/hydfin.htm>

Тонкая структура линий оптического спектра требует разрешения на уровне $10^{-3} \dots 10^{-5}$

Спин ядра и электрон-ядерное взаимодействие

$$J=1/2$$

У протона тоже есть полный спин $I=1/2$

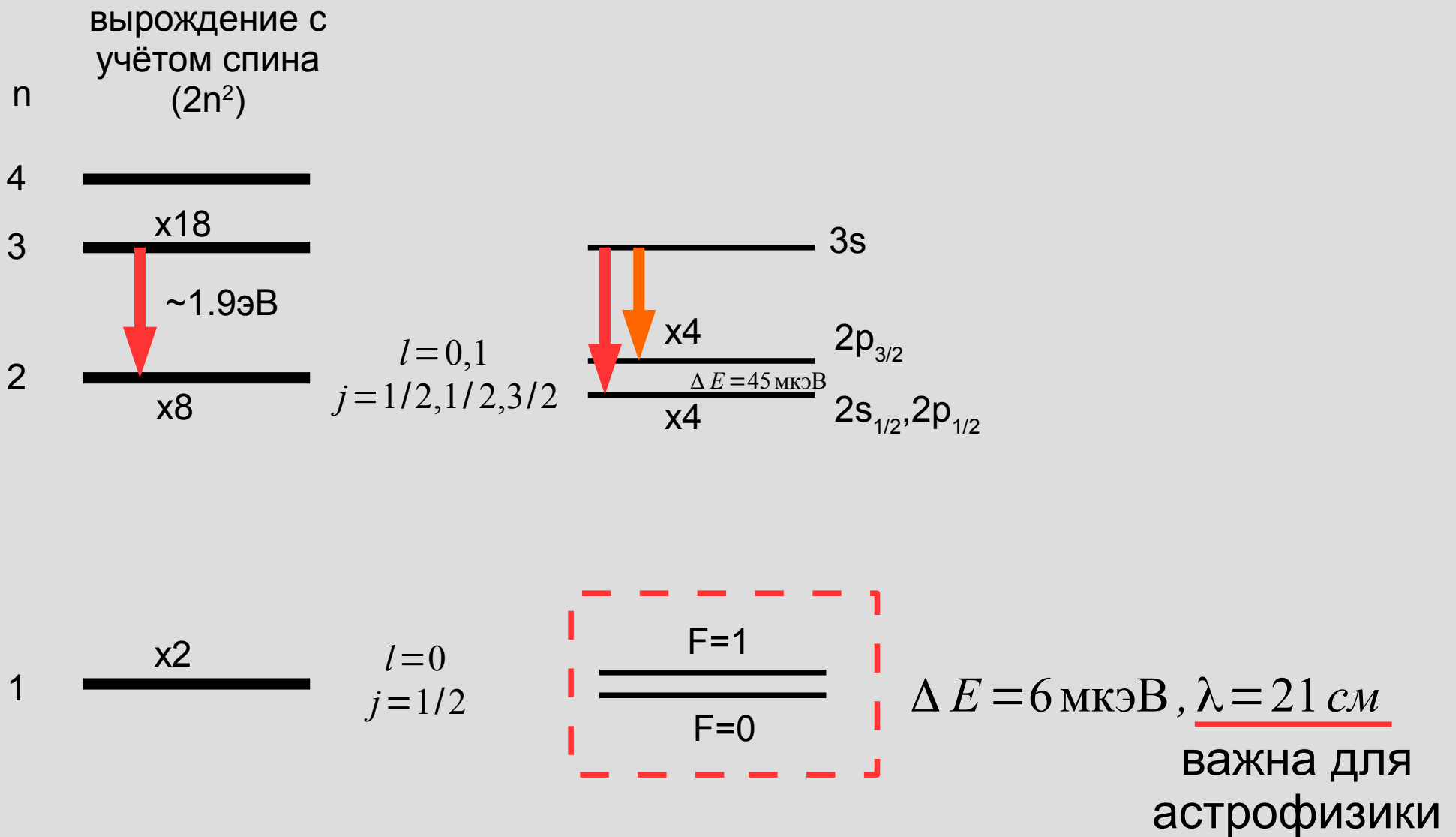
Оператор полного момента (с учётом ядра) $\hat{F} = \hat{I} + \hat{J}$

Взаимодействие электронного и ядерного магнитных моментов (диполь-дипольное) наиболее важно для S-электронов (большая плотность состояний на ядре), хорошо работает приближение

$$\hat{H}_{HF} = A(\hat{I} \hat{J}) = \frac{A}{2}(\hat{F}^2 - \hat{I}^2 - \hat{J}^2) = \frac{A}{2}(F(F+1) - I(I+1) - J(J+1))$$

Н.В. В «лабнике» НЕПРАВИЛЬНОЕ описание теории сверхтонкого расщепления спектра ЭПР

СВЕРХ тонкая структура уровней атома водорода



VERY LARGE ARRAY

27 шт., $d=25$ м, $D=36$ км

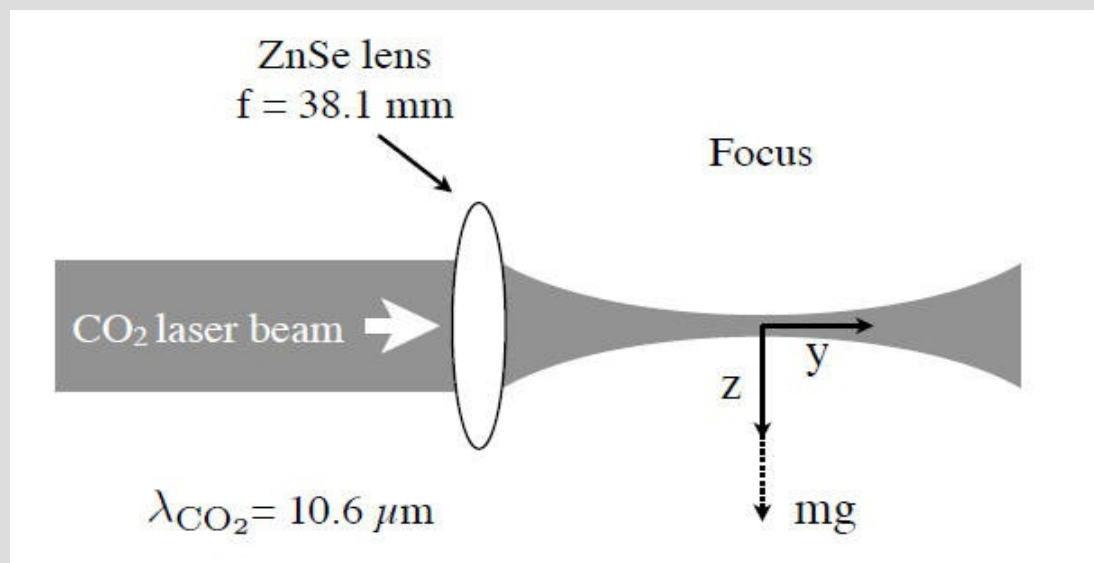


Наблюдение галактик радиотелескопом на длине волны 21 см

...M51, also known as the "Whirlpool Galaxy". The optical image (depicted by green and yellow colors...) highlights the younger stars, as well as the dust... The continuum radio emission (depicted by red in the image) is partly due to thermal emission from HII regions, partly to synchrotron emission from relativistic electrons moving in magnetic fields, delineating areas of high compression (i.e. the dust lanes). **The spectral-line observations of neutral atomic hydrogen (depicted by blue) gives us the distribution, as well as the kinematics, of the neutral hydrogen gas.**

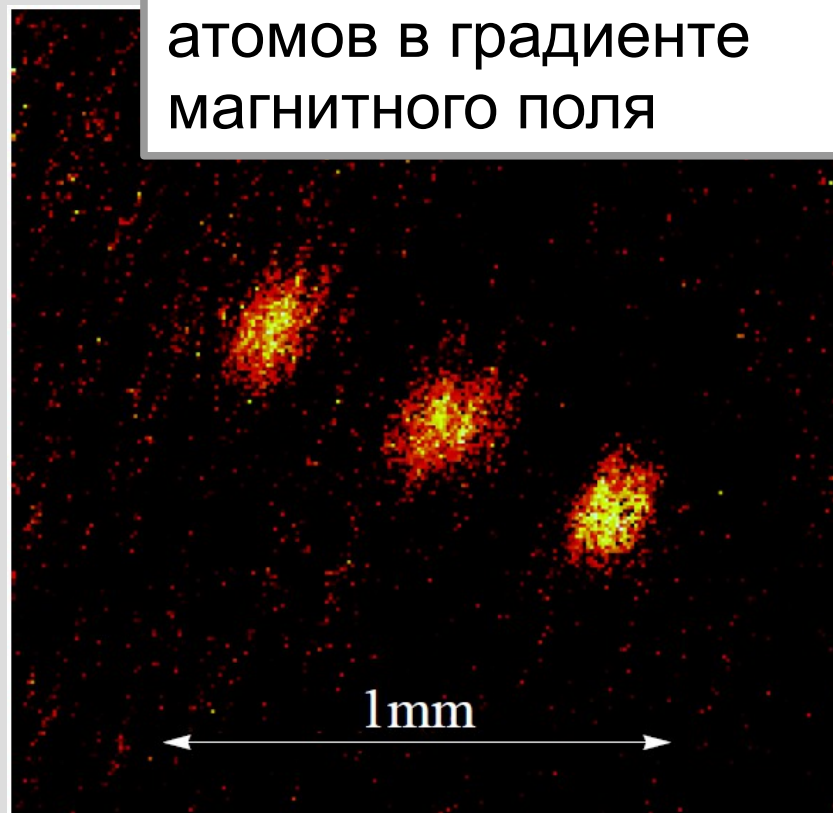


Опыт типа опыта Штерна-Герлаха с ультрахолодными атомами



Рубидий-87:
спин ядра $I=1/2$
один s-электрон $J=1/2$
полный момент $F=1$

Свободное падение атомов в градиенте магнитного поля

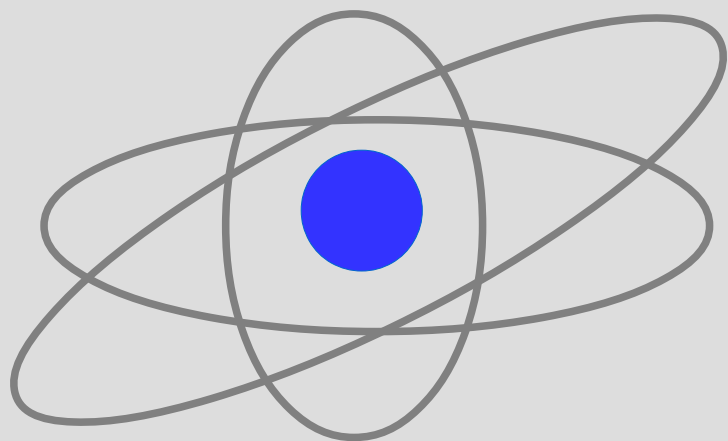


Результат опыта типа опыта Штерна-Герлаха с "каплей" ультрахолодных атомов рубидия-87. Фото сделано через 10 мс после начала падения (выключения ловушки).

Часть 4. Элементарное представление о сложном атоме. Термы.

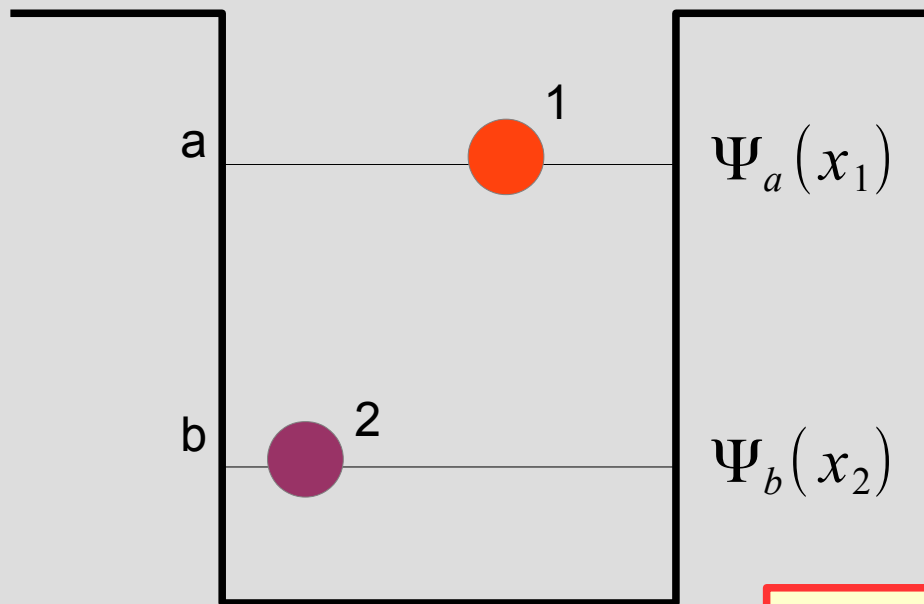
В сложном атоме много электронов — нужно учитывать их взаимодействия друг с другом (кулоновское+квантовые эффекты+релятивистские эффекты).

Эти взаимодействия обеспечат некоторое заполнение доступных электронных состояний. В большинстве случаев такое состояние *заметно* выгоднее.



В силу неразличимости электронов, пока внешние воздействия сильно слабее внутриатомных взаимодействий и если спин-орбитальное взаимодействие слабо **«для внешнего мира» свойства атома описываются его ПОЛНЫМИ L, S, J**

Часть 5. Тожественность частиц и обменное взаимодействие.



$$\Psi_{ab}(x_1, x_2)?$$

a, b - «номера» состояний
1, 2 - «номера» частиц

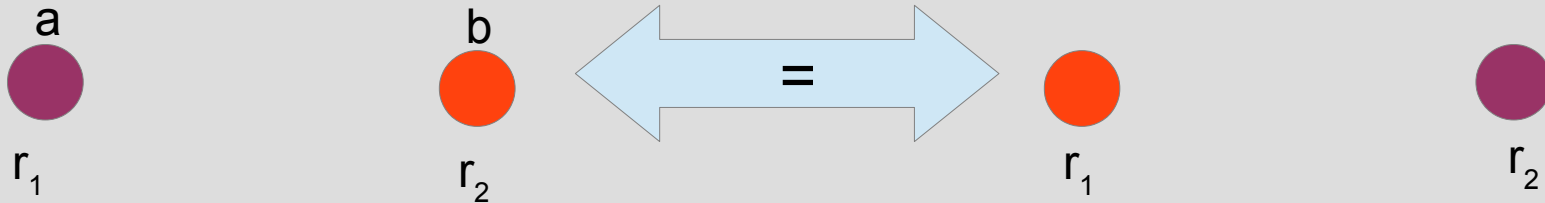
$$w_1 = \int_{\xi}^{\zeta} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 [\Psi_{ab}^* \Psi_{ab}]$$

Догадка №1

$$\Psi_{ab}(x_1, x_2) = \Psi_a(x_1) \Psi_b(x_2)$$

Неразличимость частиц =
перестановка частиц (замена
индексов 1 и 2) не должна менять
плотность вероятности

Тождественность частиц и обменное взаимодействие.



Чётность или нечётность в.ф. по перестановке!

$$\Psi_{ab}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_a(\vec{r}_1)\Psi_b(\vec{r}_2) \pm \Psi_a(\vec{r}_2)\Psi_b(\vec{r}_1) \quad \leftarrow \text{ненормированная}$$

Для данного типа частиц все состояния должны иметь чётность к перестановке одного типа. Эта чётность связана с природой конкретной частицы и является неизменным свойством частицы

Вариант со знаком «минус» запрещает частицам пребывать в одном состоянии (a=b).

Тождественности

Запрет Паули (принцип Паули) — две ферми-частицы не могут находиться в одном квантово-механическом состоянии.

Частицы, которые не могут находиться в одном состоянии — **ферми-частицы**, обладают полуцелым спином (электроны, протоны...)

Частицы, которые могут находиться в одном состоянии — **бозе-частицы**, обладают целым спином (фотоны...)

Интересно, что в квантовой механике эта чётность связана с природой конкретной частицы и является неизменным свойством частицы

Вариант со знаком «минус» запрещает частицам пребывать в одном состоянии ($a=b$).

а
b
r₁
Чёт
 $\Psi_{ab}^{(\pm)}$

омированная

чётность

природой

Обменное взаимодействие

$$\Psi_{ab}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \pm \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)$$

Для невзаимодействующих частиц энергии этих состояний совпадают. Добавим слабое взаимодействие $U(r_1, r_2)$ (например — кулоновское взаимодействие электронов) и посчитаем средние поправки к энергии

$$E^{\pm} = \frac{\iint (\Psi_{ab}^{\pm})^* U(x_1, x_2) \Psi_{ab}^{\pm} dx_1 dx_2}{\iint (\Psi_{ab}^{\pm})^* \Psi_{ab}^{\pm} dx_1 dx_2} = A \pm J$$

$$J = \iint (\Psi_a(x_1)\Psi_b(x_2))^* U(x_1, x_2) \Psi_a(x_2)\Psi_b(x_1) dx_1 dx_2$$

Обменное взаимодействие. Случай двух фермионов с $S=1/2$.

Если спиновые и пространственные переменные независимы

$$\Psi_{ab}(x_1, \sigma_1, x_2, \sigma_2) = \xi_{ab}(\sigma_1, \sigma_2) F_{ab}(x_1, x_2)$$

↑
спиновая часть

↑
координатная часть

ПОЛНАЯ в.ф. фермионов нечётна по перестановке, тогда чётность и нечётность её частей связаны!

$$S=1 : \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$$

чётная

$$S=0 : |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$$

нечётная

Обменное взаимодействие

Если спиновые

$\Psi_{ab}(x_1, x_2)$

Энергии состояний с $S=1$ и $S=0$ будут отличаться из-за взаимодействия $U(x_1, x_2)$

Формально можно описать гамильтонианом Гейзенберга

$$\hat{H} = J \hat{S}_1 \hat{S}_2 = \frac{J}{2} (\hat{S}_{полн}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) = \frac{J}{2} (S_{полн}(S_{полн} + 1) - 2S(S + 1))$$

есть несколько других, тоже правильных, форм записи (множитель, знак итп.)

ПОЛНОСВЯЗАННОСТЬ фермионов не меняется при перестановке, тогда чётность и нечётность её частей связаны!

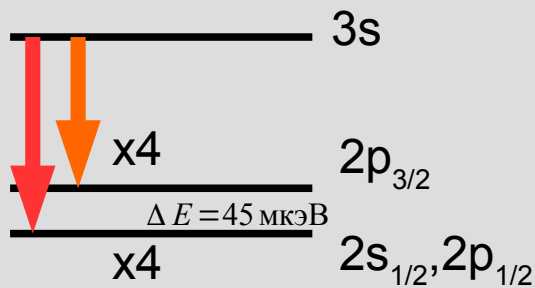
$$S = 1 : \begin{cases} |\uparrow \uparrow \rangle \\ |\uparrow \downarrow + \downarrow \uparrow \rangle \\ |\downarrow \downarrow \rangle \end{cases}$$

чётная

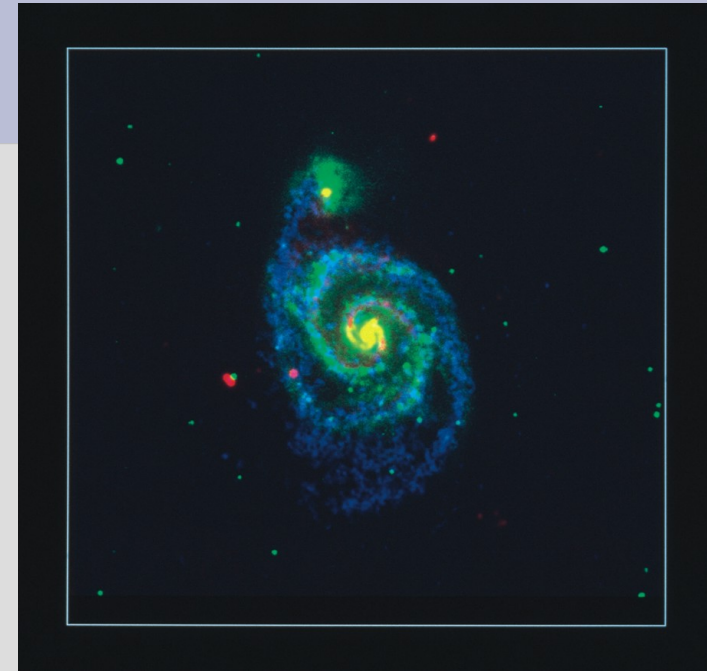
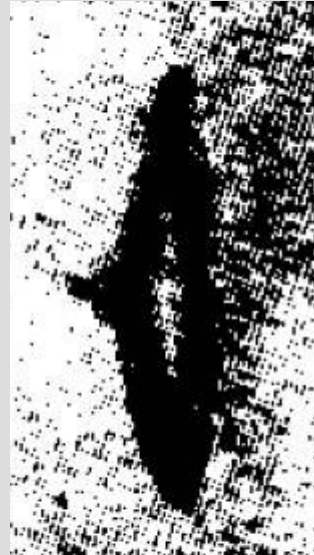
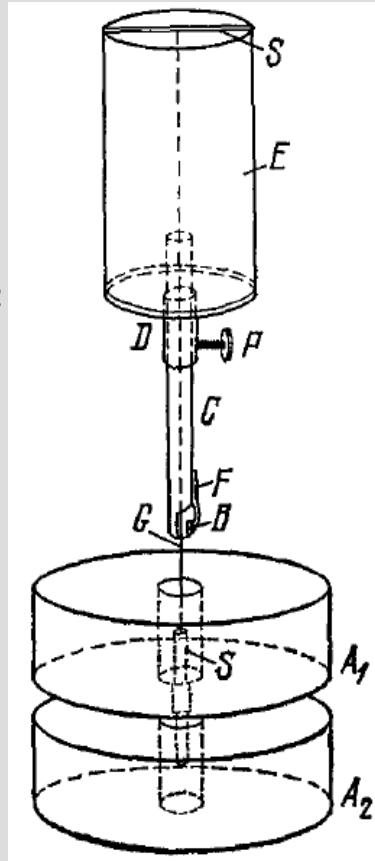
$$S = 0 : |\uparrow \downarrow - \downarrow \uparrow \rangle$$

нечётная

Основное на лекции



$\times 2$



$$\hat{H} = J \hat{S}_1 \hat{S}_2 =$$

$$= \frac{J}{2} \left(\hat{S}_{\text{полн}}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2 \right) = \frac{J}{2} \left(S_{\text{полн}} (S_{\text{полн}} + 1) - 2S(S + 1) \right)$$