

Квантовое описание системы многих частиц

$$\hat{H}\psi(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + U(x_1, x_2)$$

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + U(x_1)$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + U(x_2)$$

$$U(x_1, x_2)$$

энергия
взаимодействия

Невзаимодействующие частицы

$$U(x_1, x_2) = 0$$

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_a(x_1)\psi_b(x_2)$$

$$\psi(x_2, x_1) = \psi_a(x_2)\psi_b(x_1) \neq \psi(x_1, x_2)$$

$$\psi_S(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(x_1)\psi_b(x_2) + \psi_a(x_2)\psi_b(x_1) \}$$

Бозоны $S=0, 1, 2, \dots$ фотон, пионы, ${}^4\text{He}$...

$$\psi_A(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(x_1)\psi_b(x_2) - \psi_a(x_2)\psi_b(x_1) \}$$

Фермионы $S=1/2, 3/2, \dots$ e, p, n, ${}^3\text{He}$...

Следствия неразличимости квантовых частиц. Обменное взаимодействие.

**Бозоны (симметричная волновая функция) –
тенденция к объединению.**

Плотность вероятности максимальна, когда
частицы находятся рядом.

**Фермионы
(антисимметричная волновая функция) -
тенденция к разъединению.**

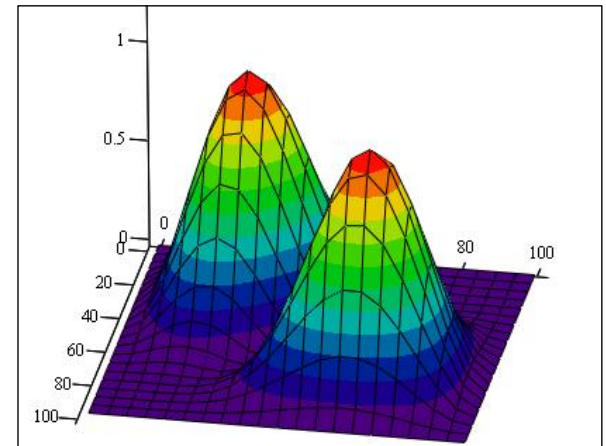
Плотность вероятности максимальна, когда
частицы удалены друг от друга. Вероятность найти
частицы в одной и той же области равна нулю –
принцип запрета Паули.

$$n1 := 1 \quad n2 := 2 \quad a := 100 \quad x1 := 1..100 \quad x2 := 1..100$$

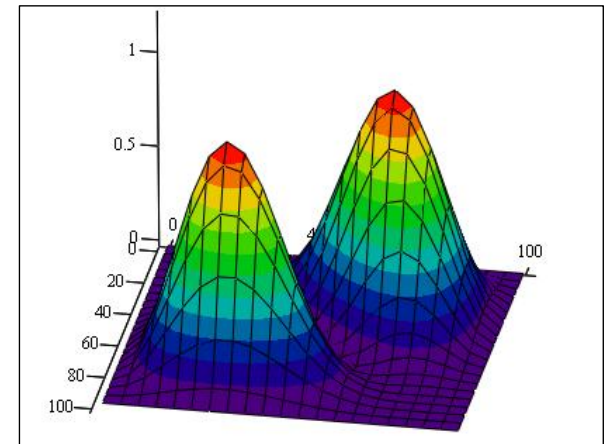
$$\psi_s(x1, x2) := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sin\left(n1 \cdot \pi \cdot \frac{x1}{a}\right) \cdot \sin\left(n2 \cdot \pi \cdot \frac{x2}{a}\right) + \sin\left(n2 \cdot \pi \cdot \frac{x1}{a}\right) \cdot \sin\left(n1 \cdot \pi \cdot \frac{x2}{a}\right) \right)$$

$$\psi_a(x1, x2) := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sin\left(n1 \cdot \pi \cdot \frac{x1}{a}\right) \cdot \sin\left(n2 \cdot \pi \cdot \frac{x2}{a}\right) - \sin\left(n2 \cdot \pi \cdot \frac{x1}{a}\right) \cdot \sin\left(n1 \cdot \pi \cdot \frac{x2}{a}\right) \right)$$

$$\psi_s2(x1, x2) := (\psi_s(x1, x2))^2 \quad \psi_a2(x1, x2) := (\psi_a(x1, x2))^2$$



ψ_s2



ψ_a2

Обменная энергия



Энергия взаимодействия электронов

$$\psi_{S,A}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_\alpha(r_1)\psi_\beta(r_2) \pm \psi_\alpha(r_2)\psi_\beta(r_1) \}$$

$$U = \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$\langle U \rangle = \int \psi^* U \psi d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$$

$$\rho_\alpha(r_1) = -e |\psi_\alpha(r_1)|^2$$

$$\rho_\beta(r_2) = -e |\psi_\beta(r_2)|^2$$

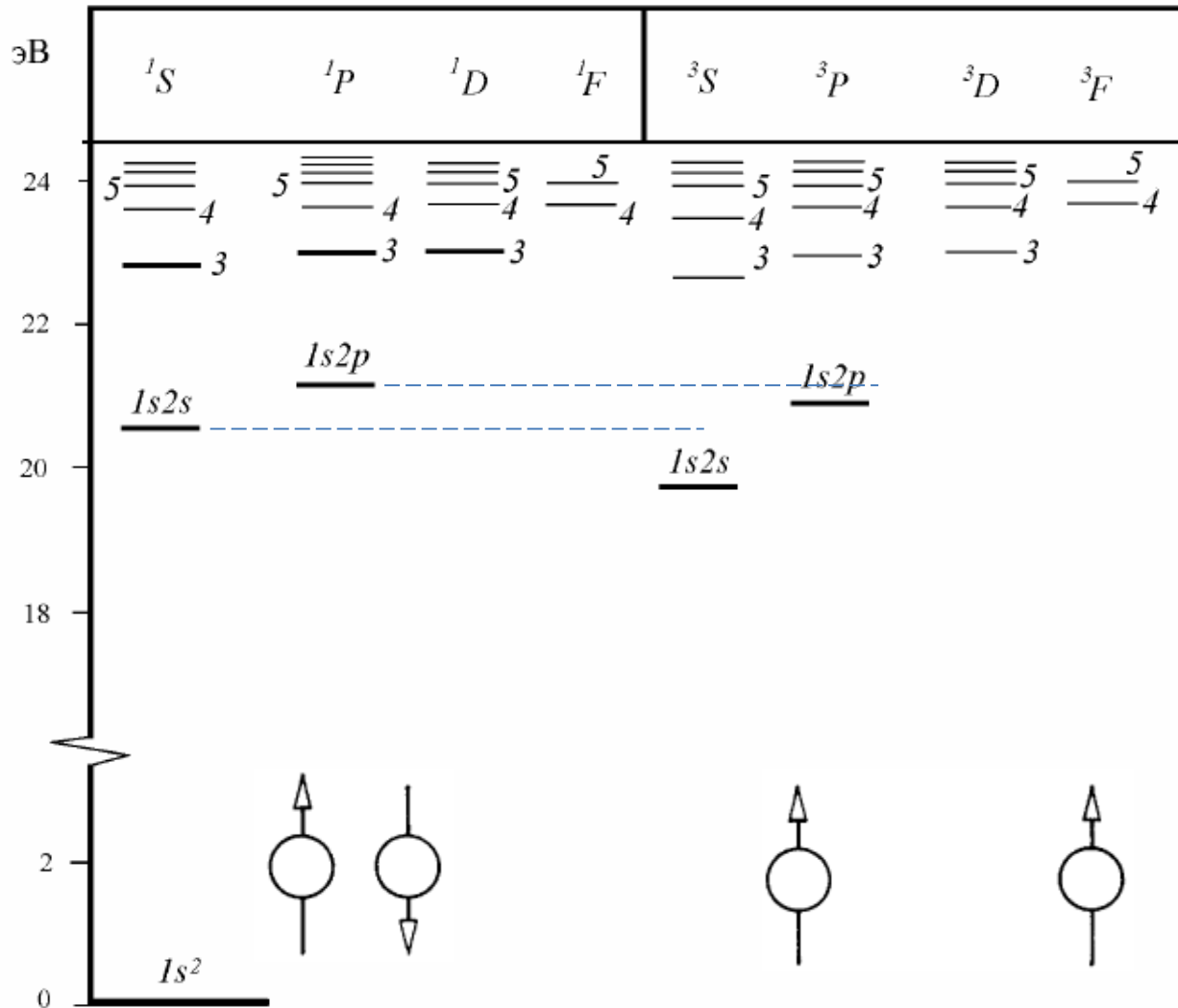
$$\rho_{\alpha\beta}(r_1) = -e \psi_\alpha^*(r_1) \psi_\beta(r_1)$$

$$\rho_{\alpha\beta}(r_2) = -e \psi_\alpha(r_2) \psi_\beta^*(r_2)$$

$$\langle U \rangle = \int \frac{\rho_\alpha(r_1)\rho_\beta(r_2)}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \pm \int \frac{\rho_{\alpha\beta}(r_1)\rho_{\alpha\beta}^*(r_2)}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 =$$

$$= K \pm A \quad A - \text{обменная энергия}$$

Атом гелия



Парагелий

Ортогелий

Уровни ниже т.к. энергия взаимодействия меньше за счет обменного взаимодействия

Принцип Паули

Заполнение электронных оболочек (слоев)

Кратность вырождения $N = 2n^2$



Вольфганг Паули
(1940)

**В любом квантовом состоянии
не может находиться
более одного электрона**

Нобелевская премия по физике
(1945)

Оболочка	K		L			M								
Подоболочка (n, l)	1s	2s	2p		3s	3p		3d						
m_l	0	0	+1	0	-1	0	+1	0	-1	+2	+1	0	-1	-2
m_s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Число электронов	2	2	6			2	6		10					

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

**Спин-орбитальное взаимодействие приводит к
тонкому расщеплению уровней:**

$${}^{2S+1}L_J \quad {}^2S_{1/2}, {}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2} \dots$$

мультиплетность =

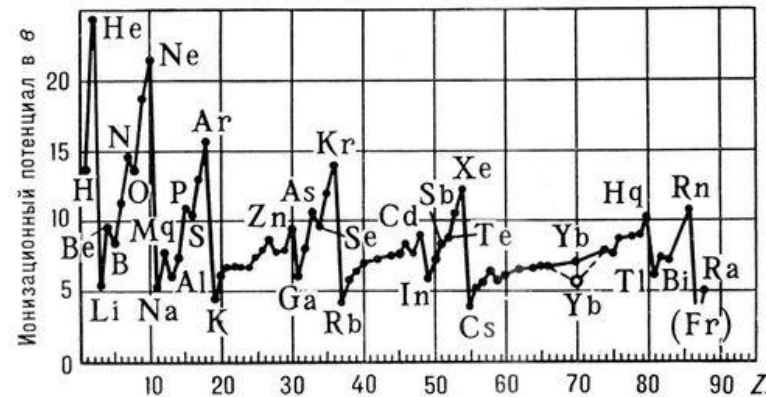
$$\min[(2S + 1), (2L + 1)]$$

Полностью заполненные оболочки (замкнутые)

$$L = 0 \quad S = 0 \quad J = 0$$

Периодическая таблица Д.И.Менделеева

Элемент Z	K			L			M			N		Основной терм
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p				
1 H	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	
2 He	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	
3 Li	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	
4 Be	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	
5 B	2	2	1	—	—	—	—	—	—	—	$2P_{1/2}$	
6 C	2	2	2	—	—	—	—	—	—	—	$3P_0$	
7 N	2	2	3	—	—	—	—	—	—	—	$4S_{3/2}$	
8 O	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	$3P_2$	
9 F	2	2	5	—	—	—	—	—	—	—	$2P_{3/2}$	
10 Ne	2	2	6	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	
11 Na	2	2	6	1	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	
12 Mg	2	2	6	2	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	
13 Al	2	2	6	2	1	—	—	—	—	—	$2P_{1/2}$	
14 Si	2	2	6	2	2	—	—	—	—	—	$3P_0$	
15 P	2	2	6	2	3	—	—	—	—	—	$4S_{3/2}$	
16 S	2	2	6	2	4	—	—	—	—	—	$3P_2$	
17 Cl	2	2	6	2	5	—	—	—	—	—	$2P_{3/2}$	
18 Ar	2	2	6	2	6	—	—	—	—	—	$1S_0$	
19 K	2	2	6	2	6	—	1	—	—	—	$2S_{1/2}$	
20 Ca	2	2	6	2	6	—	2	—	—	—	$1S_0$	
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2	—	—	—	$2D_{3/2}$	
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2	—	—	—	$3F_2$	

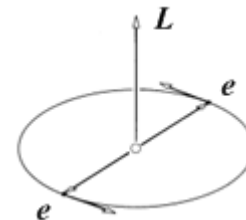


Ионизационные потенциалы атомов.

Минимальной энергией (основной терм) обладают конфигурации с наибольшим спином



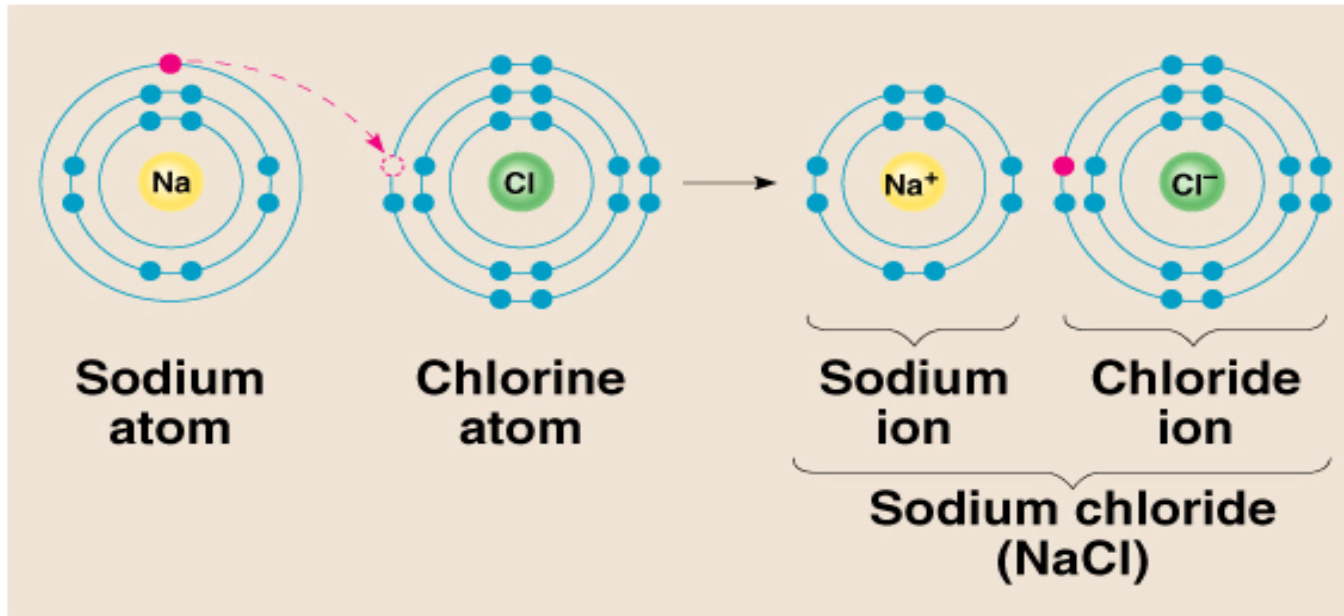
и орбитальным моментом



“Правило” $(n+l)$: заполнение оболочек происходит в порядке возрастания суммы $(n+l)$

Образование молекул. Ионная связь.

Химическая связь, основанная на электростатическом притяжении разноименно заряженных ионов, называется **ИОННОЙ СВЯЗЬЮ**.



1e

Na – 2, 8, 1



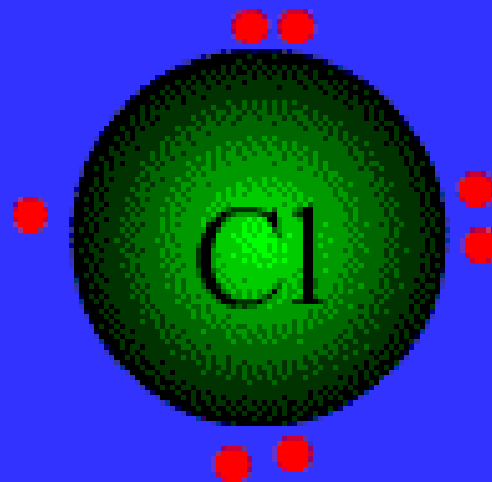
Cl – 2, 8, 7

Na – 1e → Na⁺

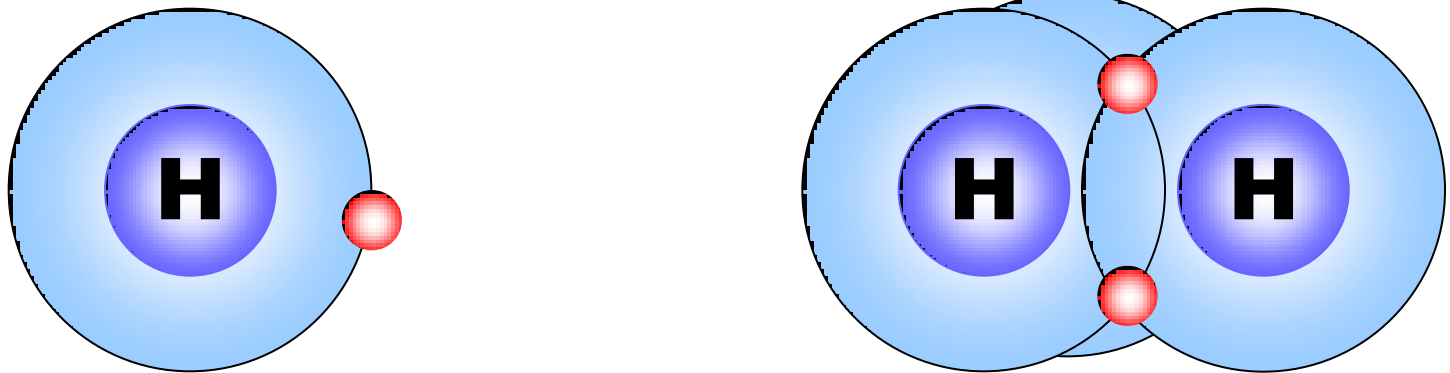
Cl + 1e → Cl⁻

2, 8

2, 8, 8

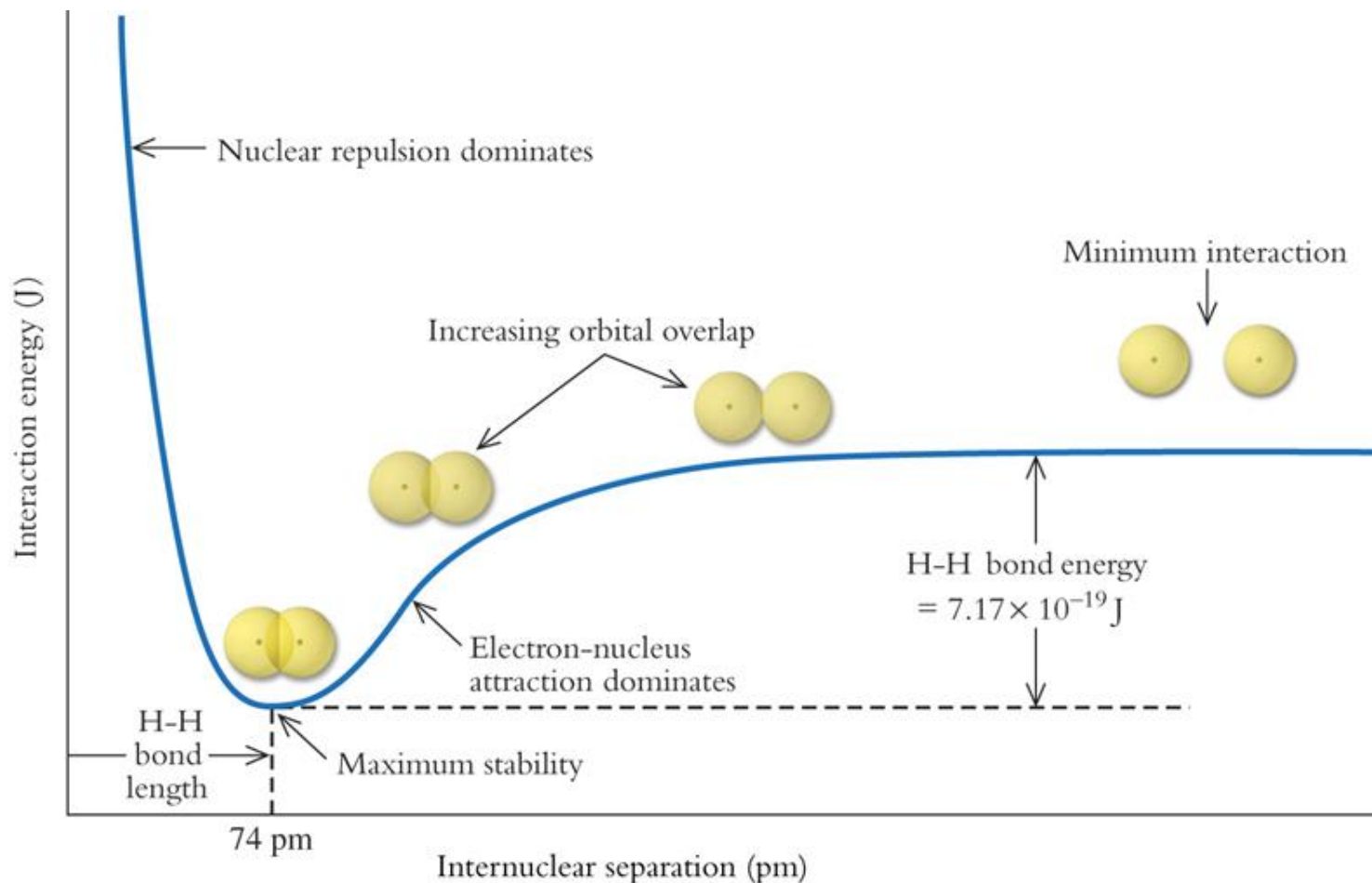


Образование молекул. Ковалентная связь.



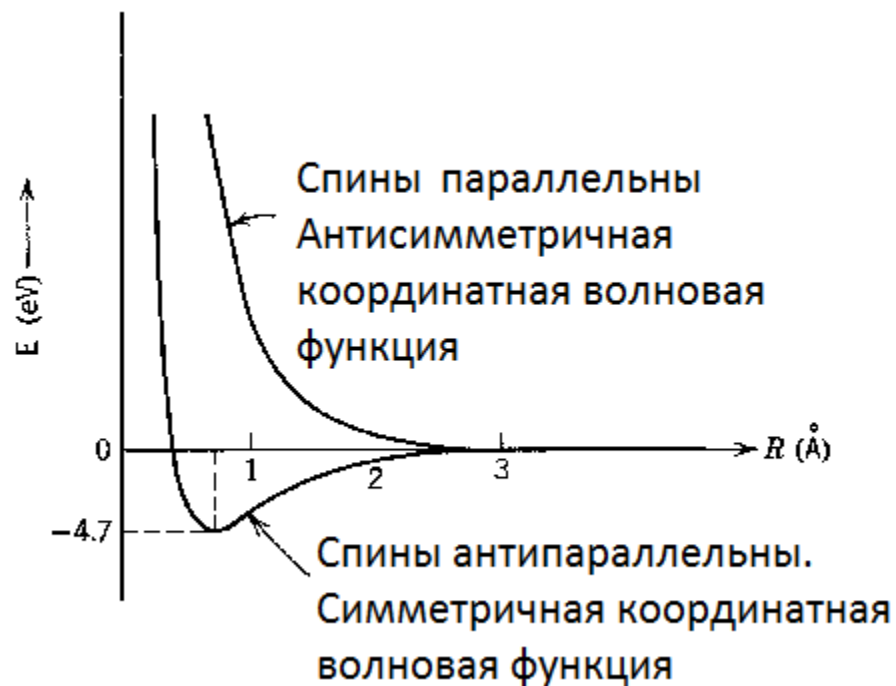
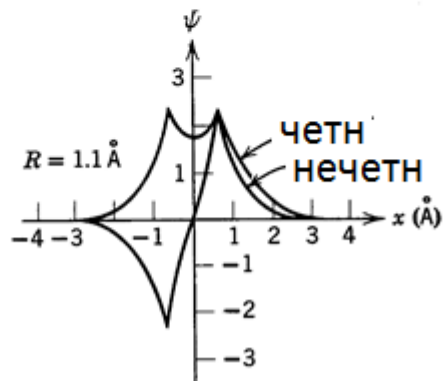
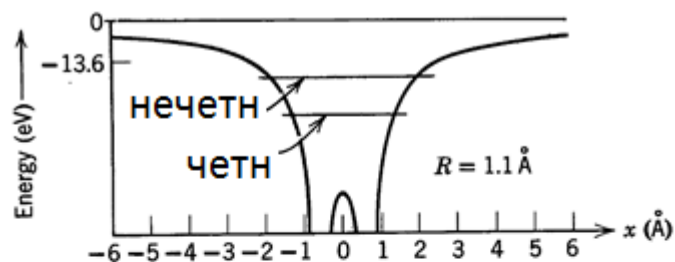
Два атома водорода перераспределяют свои единственные электроны за счет перекрытия волновых функций электронов.

Образование молекулы водорода



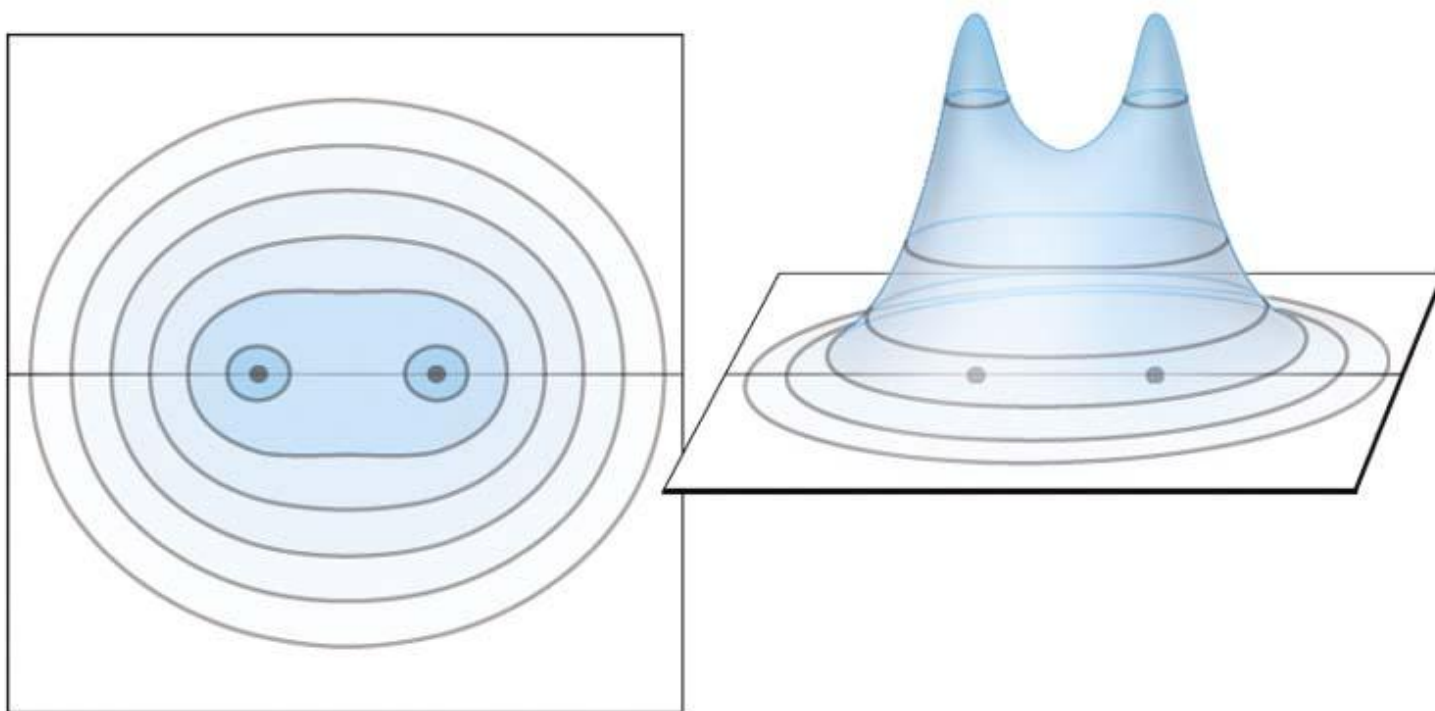
**Изменение энергии взаимодействия атомов
водорода при их сближении**

Роль обменной энергии при образовании молекулы водорода

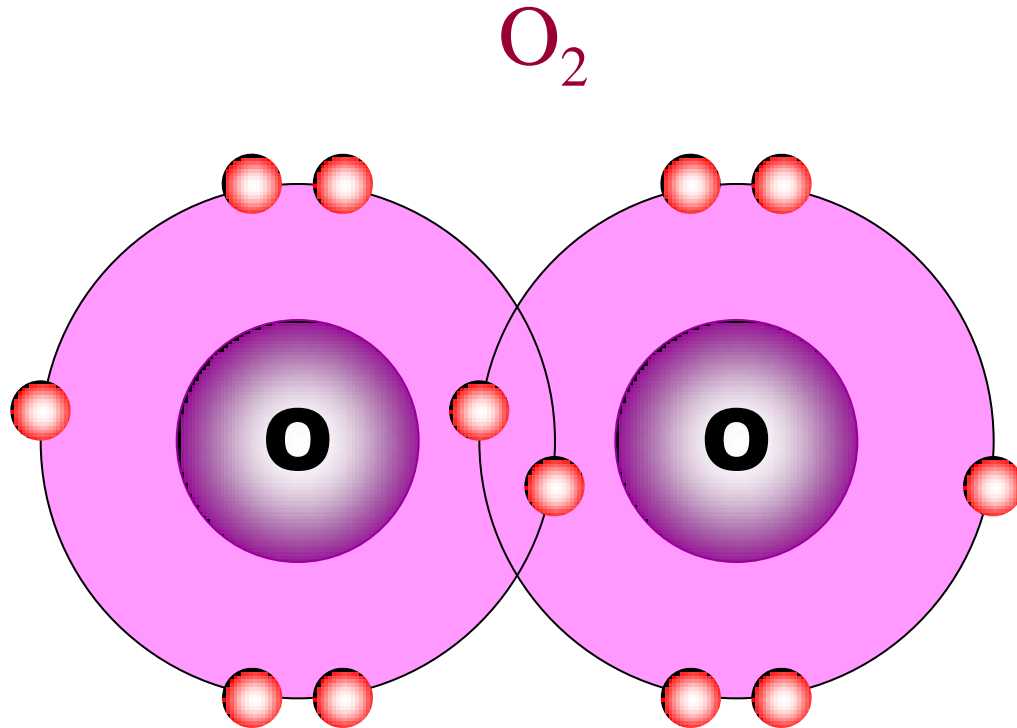


**Молекула образуется (имеется минимум энергии),
в состоянии с противоположными спинами.**

Распределение электронной плотности H_2



Ковалентная связь. Молекула кислорода.



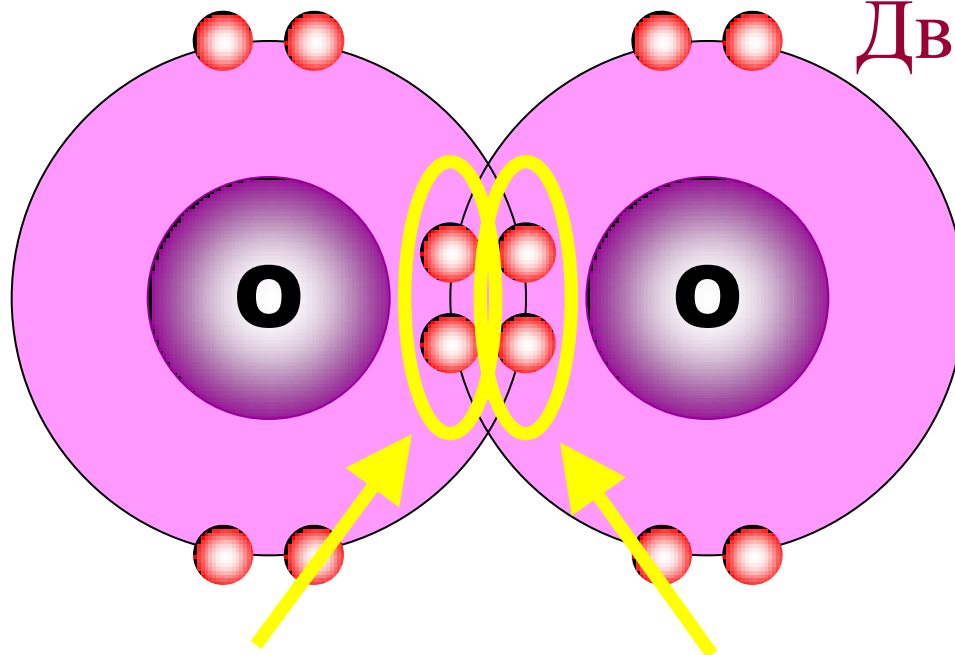
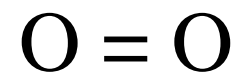
Атом кислорода имеет шесть электронов в оболочке.
Образуются две стабильные электронные пары.

Молекула
кислорода



Две связанные пары

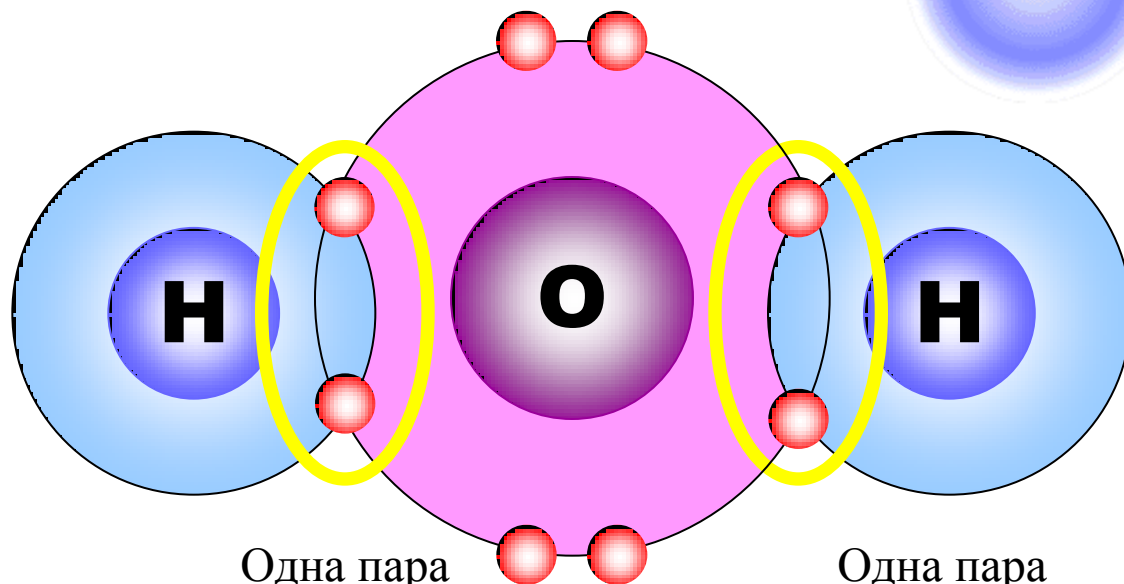
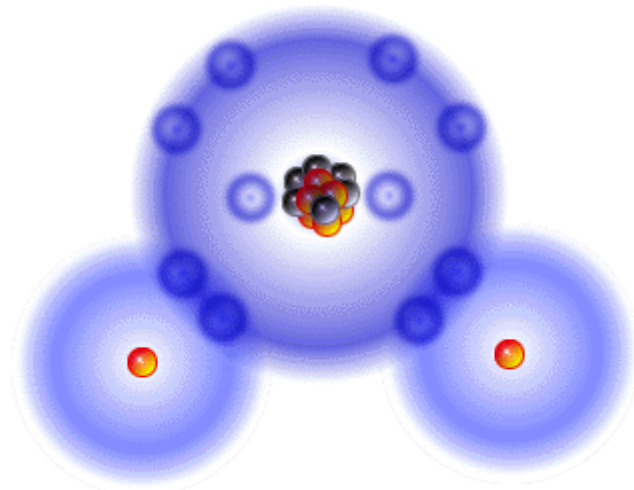
Двойная связь



Одна связанная
пара электронов

■ Одна связанная
пара электронов

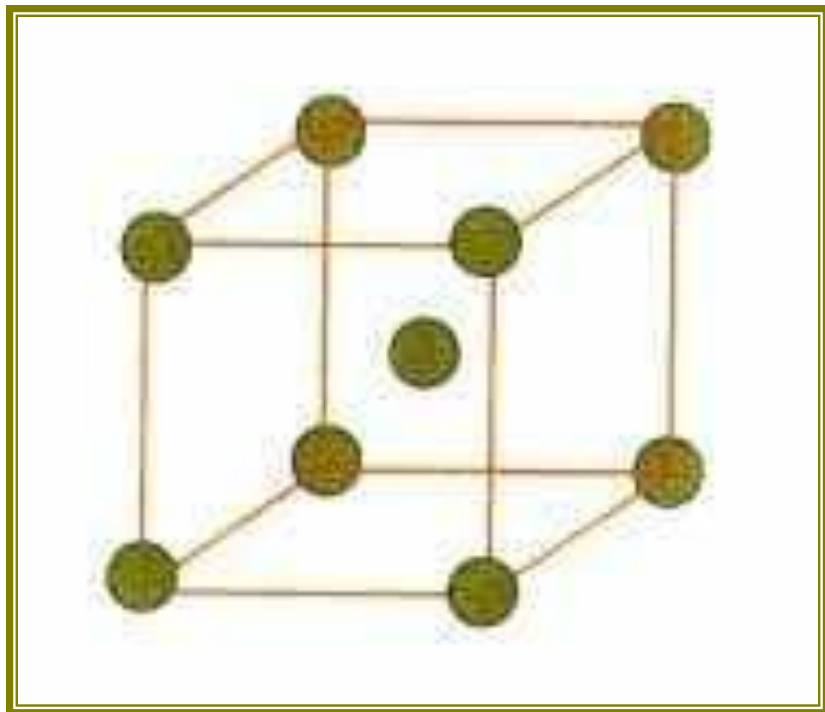
Молекула воды



Одна пара
обобществленных
электронов

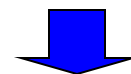
Одна пара
обобществленных
электронов

Металлическая связь

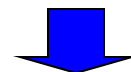


Строение
кристалла
металлического Na.

Атомы металла
превращаются в
ионы



Электроны
обобществляются –
«электронный газ»



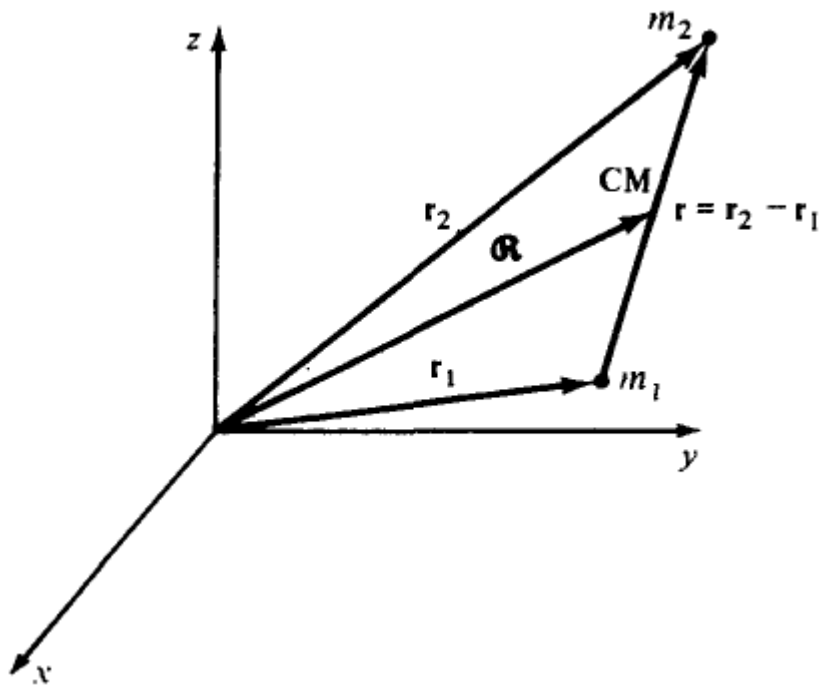
Электроны свободно
перемещаются по
кристаллу

Сравнение металлической связи с ионной и ковалентной

<i>Ковалентная связь</i>	<i>Металлическая связь</i>	<i>Ионная связь</i>
<p>Образование связи за счет общих электронов</p> <p>Пара электронов, образующая связь, принадлежит двум связываемым атомам</p>	<p>Образование связей одновременно между большим числом частиц</p> <p>Электроны, образующие связь, в равной мере принадлежат всем атомам</p>	<p>Образование связей одновременно между большим числом частиц</p> <p>Взаимное притяжение между катионами металлов и электронным газом</p> <p>Взаимное притяжение между катионами и анионами</p>

Металлическая связь имеет признаки, характерные как для ковалентной, так и для ионной связи.

Задача движения двух тел



$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

$$(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \rightarrow (\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathcal{R}, \mathcal{P})$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathcal{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$$

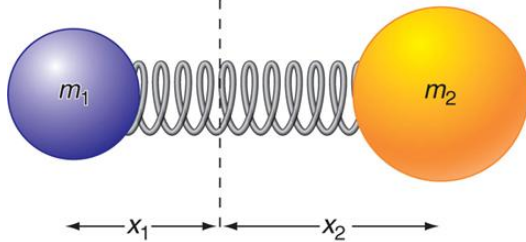
$$\mathbf{p} = \frac{m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2}{m_1 + m_2}, \quad \mathcal{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$

$$H = \frac{\mathcal{P}^2}{2M} + \left[\frac{p^2}{2\mu} + U(r) \right] \equiv H_{\text{CM}} + H_{\text{rel}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad M = m_1 + m_2$$

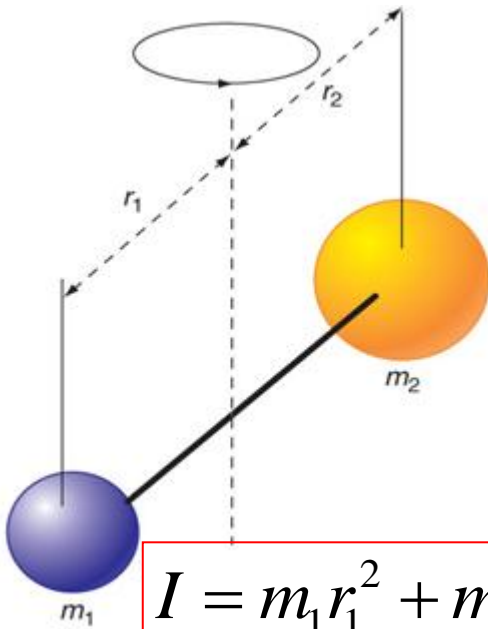
Двухатомные молекулы

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

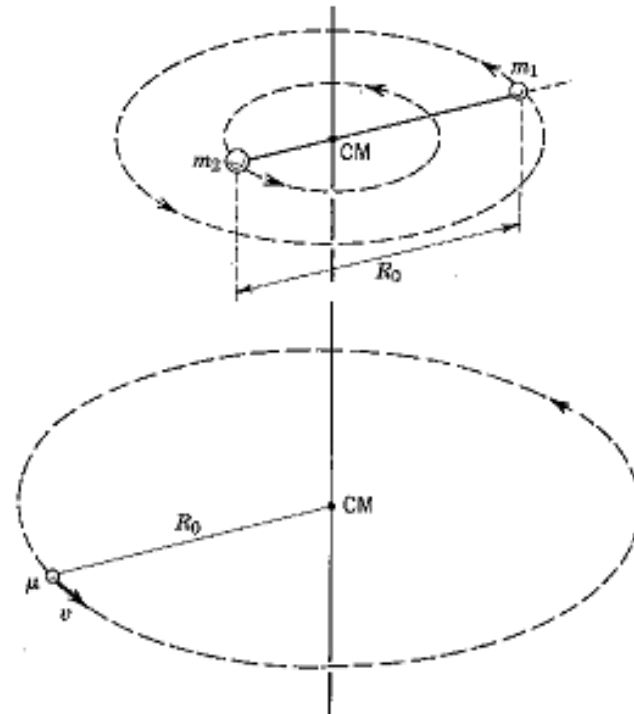


$$H = \frac{p^2}{2M} + \left[\frac{p^2}{2\mu} + U(r) \right] \equiv H_{\text{CM}} + H_{\text{rel}}$$

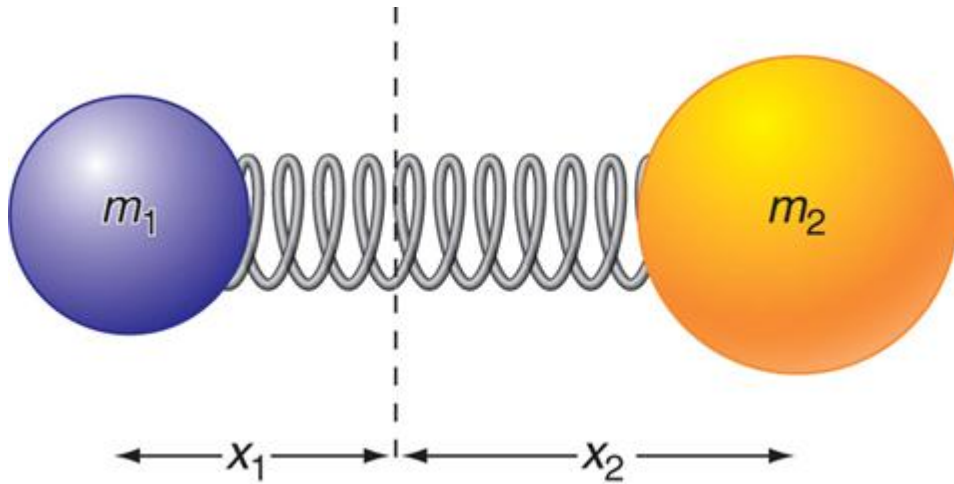
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad M = m_1 + m_2$$



$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2$$

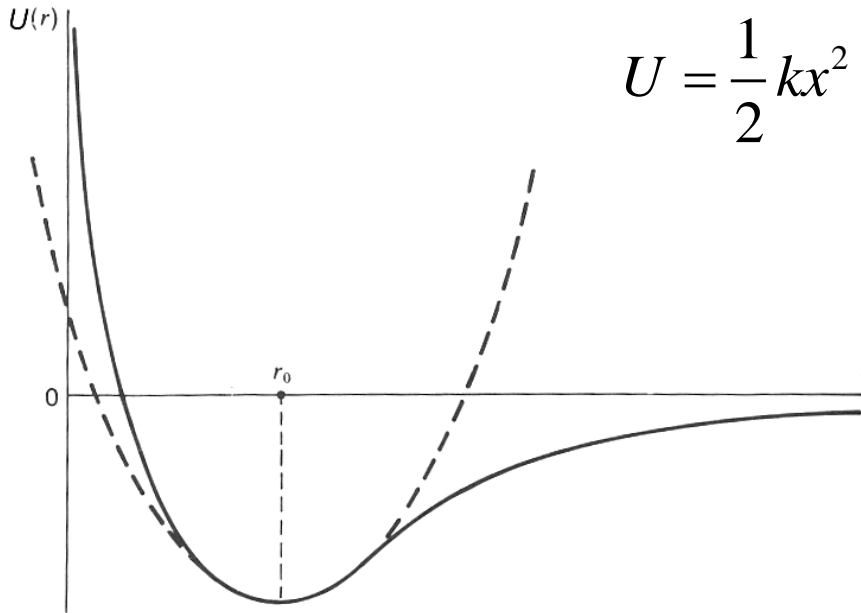


Колебательный спектр молекулы



$$E_n = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega; \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

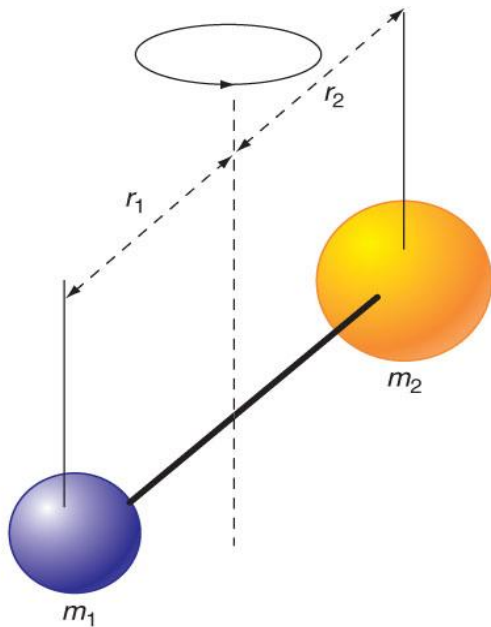


V – колебательное квантовое число

Правило отбора

$$\Delta V = \pm 1$$

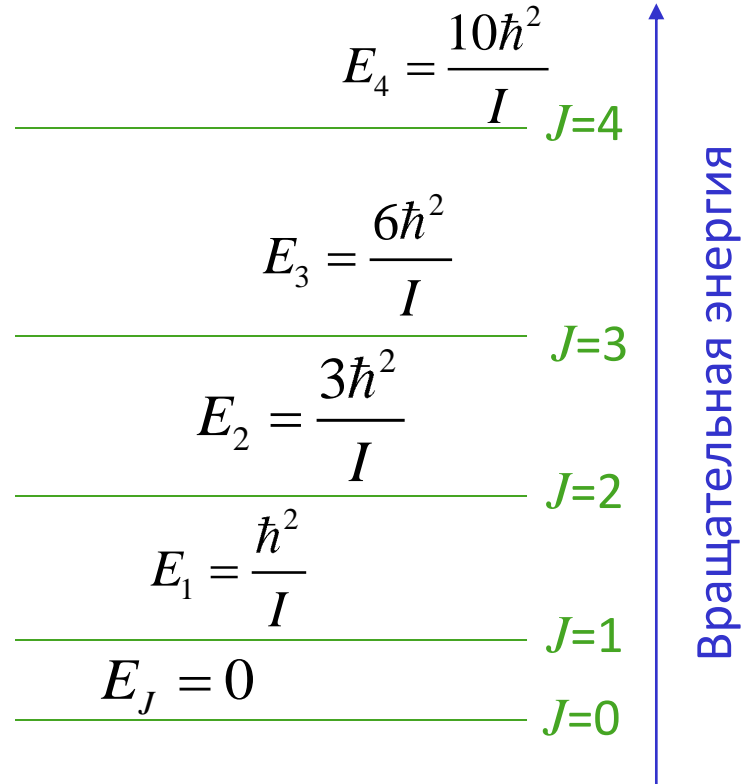
Вращательный спектр молекулы



Момент инерции: $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2$

$$\hat{E}_{rot} = \frac{\hat{J}^2}{2I}$$

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



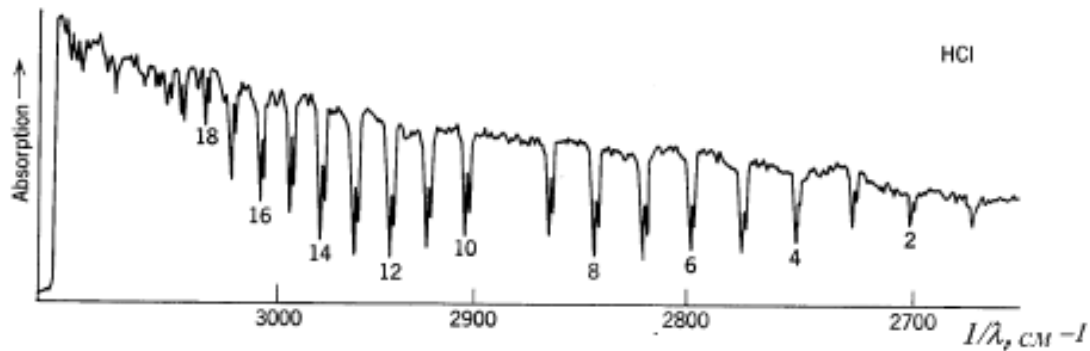
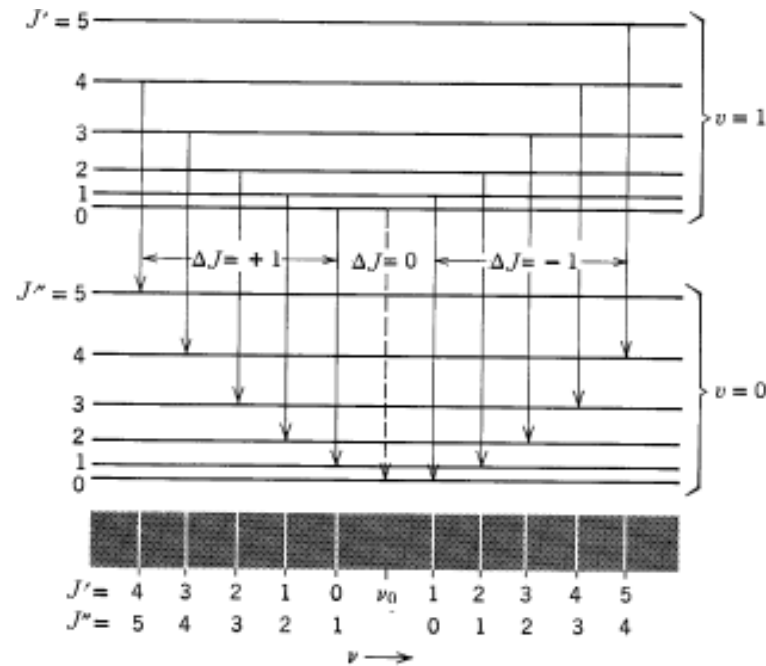
$J = 0, 1, 2, \dots$ Вращательное квантовое число

Правило отбора $\Delta J = \pm 1 \Rightarrow \Delta E = \hbar \omega = \frac{\hbar^2}{I} (J+1) = \hbar \omega_1 (J+1)$

Колебательно - вращательный спектр HCl

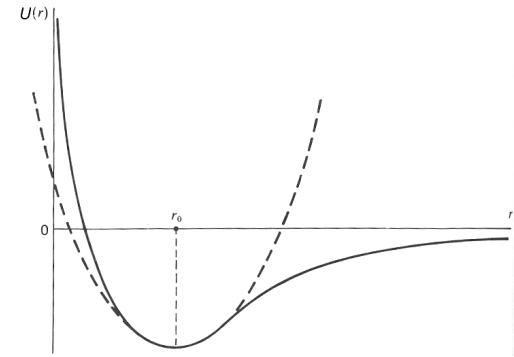
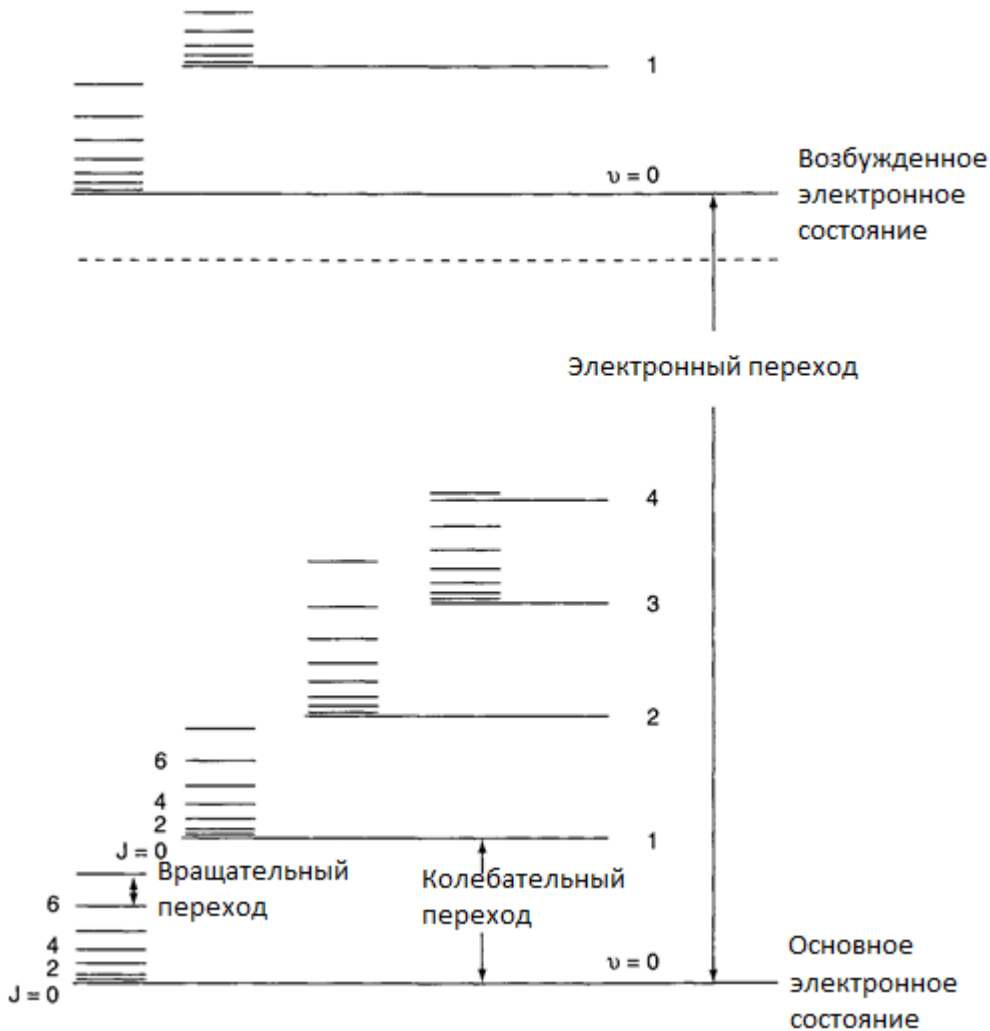
Правило отбора

$$\Delta J = \pm 1$$



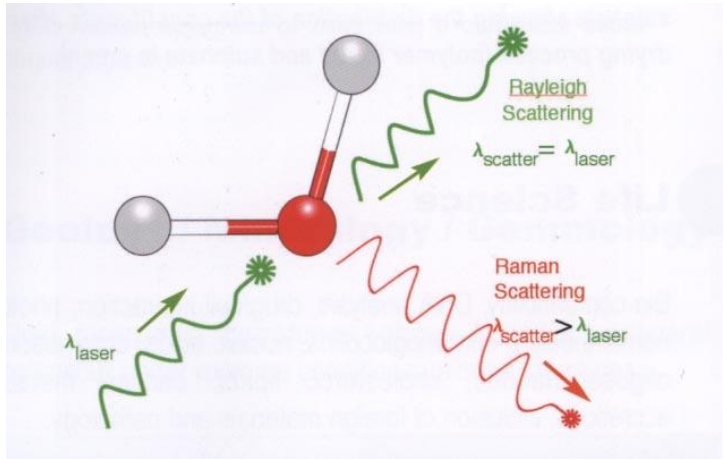
Двойные линии поглощения отвечают разным массам изотопов Cl^{35} и Cl^{37}

Структура энергетических уровней молекулы

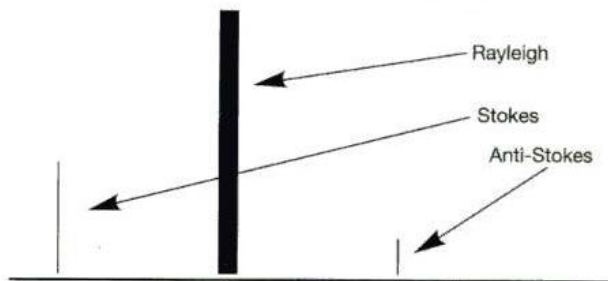
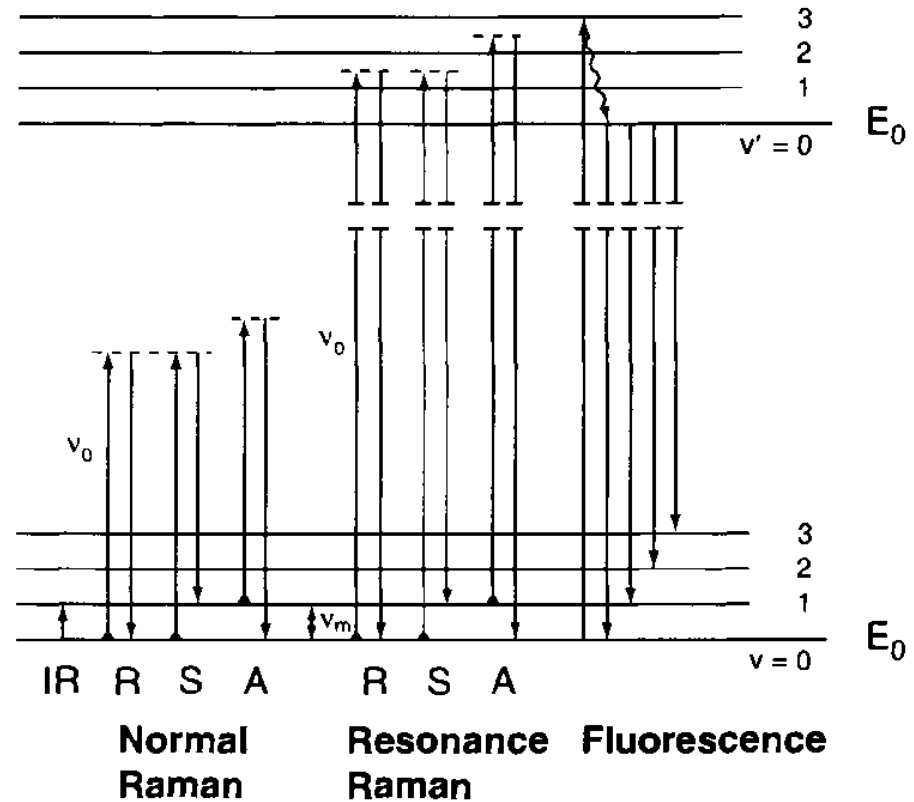


$$\omega_e : \omega_v : \omega_r \approx 1 : \left(\sqrt{\frac{m}{M}} \right) : \frac{m}{M}$$

Комбинационное рассеяние света, ИК поглощение и люминесценция

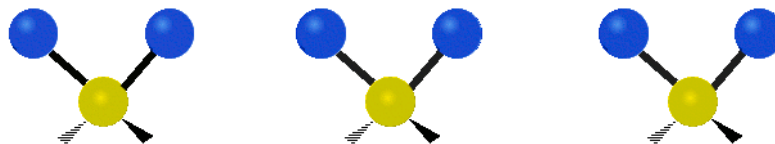


$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega_j$$



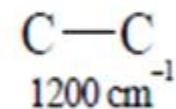
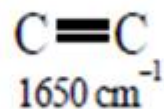
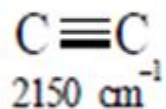
Характеристические частоты

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

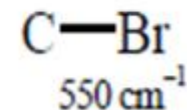
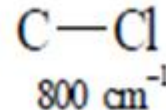
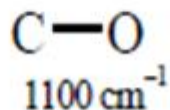
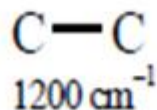
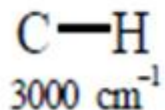


O-H	3600 cm ⁻¹
N-H	3400 cm ⁻¹
C-H	3000 cm ⁻¹
C-O/C-N/C-C	1100-1200 cm ⁻¹

C-C	1200 cm ⁻¹
aromatic C-C	1450-1600 cm ⁻¹
C=C	1650 cm ⁻¹
C≡C	2200 cm ⁻¹

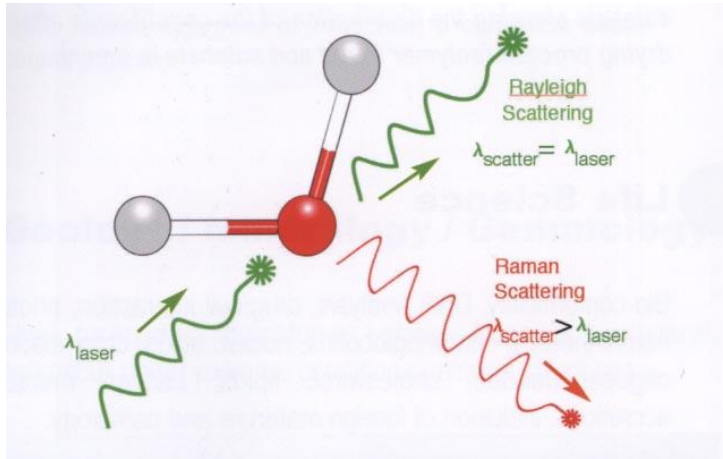


← увеличение *k*

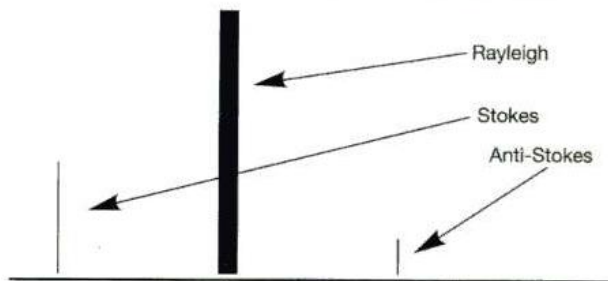
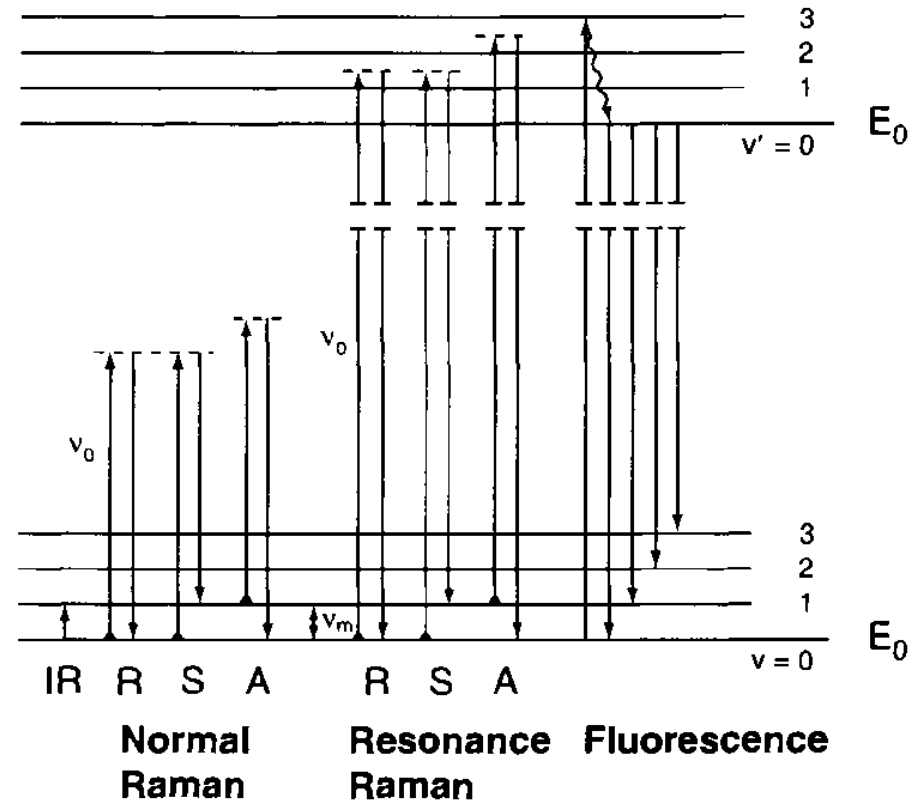


увеличение μ →

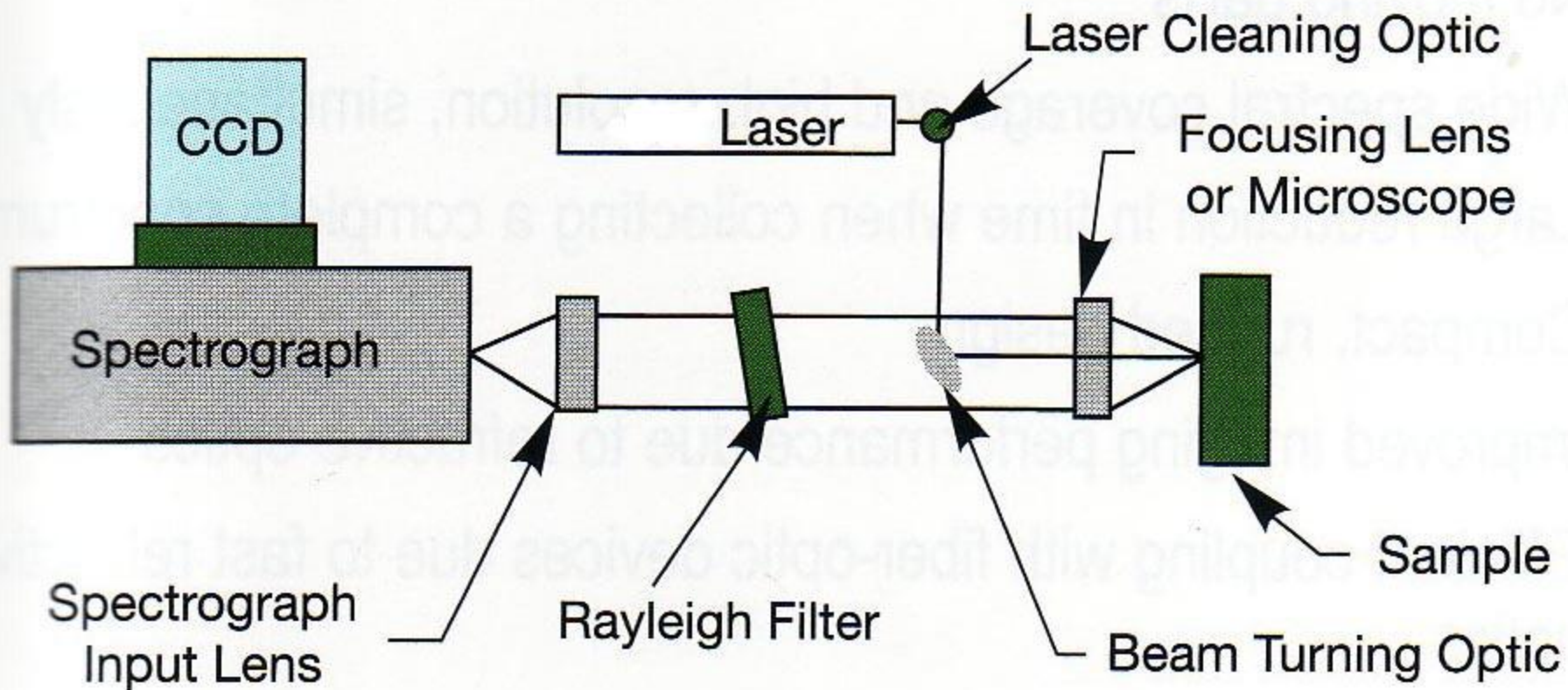
Комбинационное рассеяние света, ИК поглощение и люминесценция



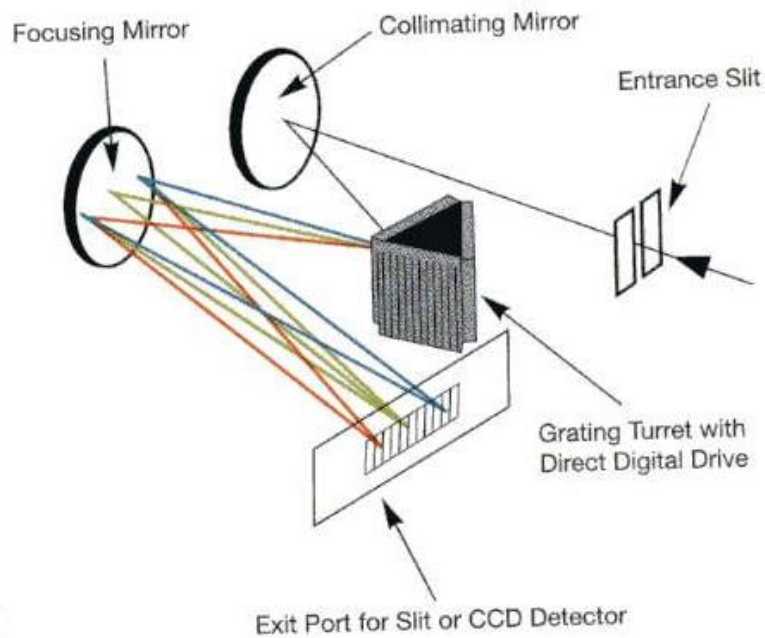
$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega_j$$



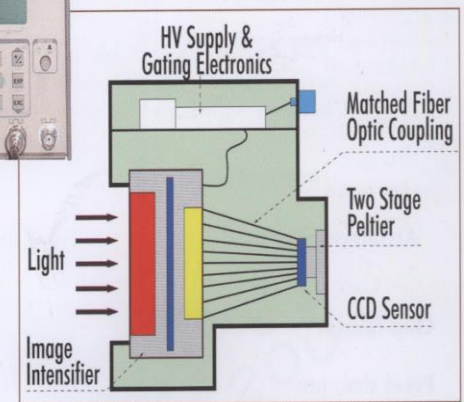
Методы регистрации спектров КР



Многоканальная регистрация

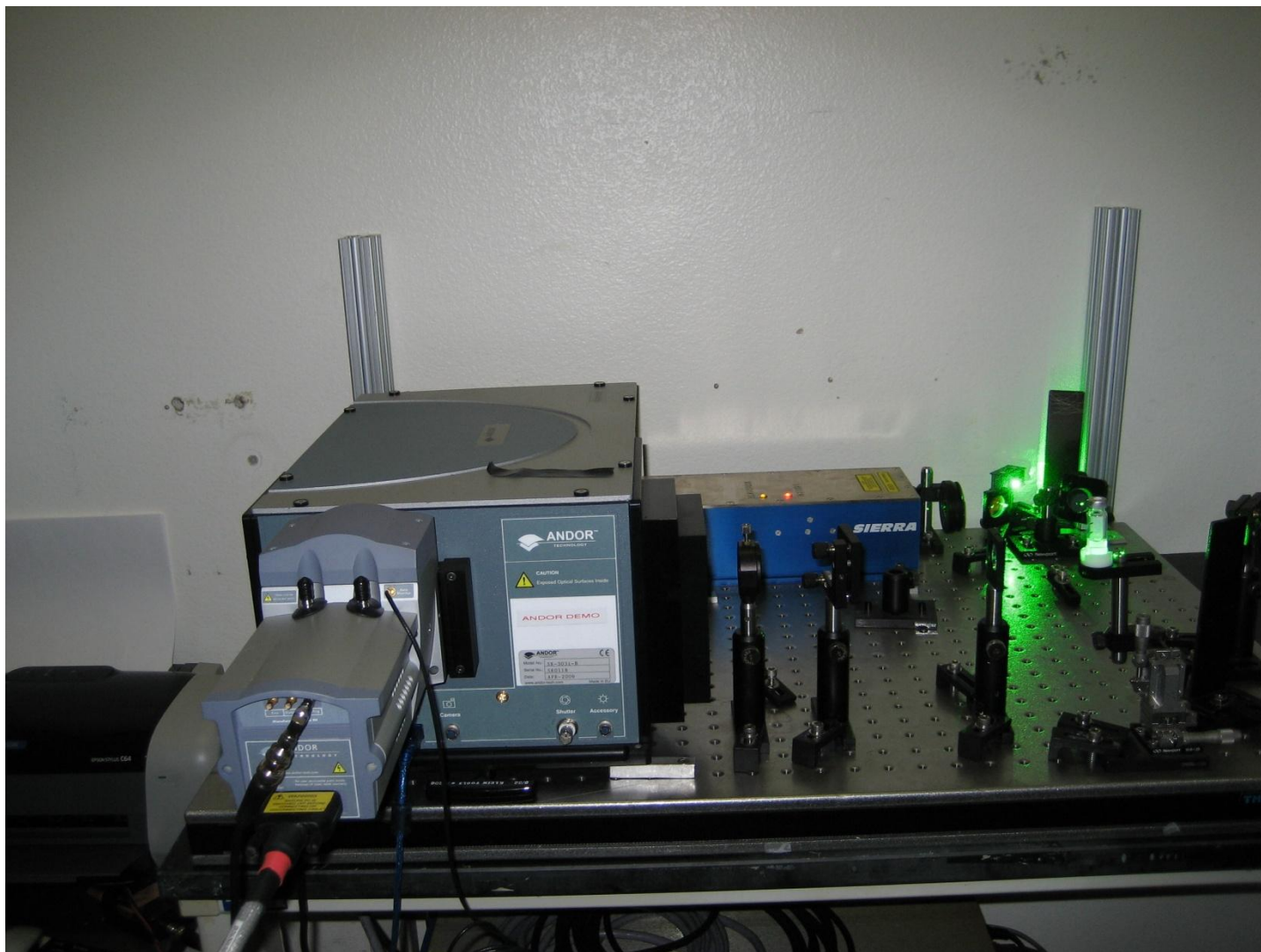


- Ideal for time domain measurement
- Nanosecond scale acquisition
- Full trigger capability
- UV-visible range
- Extremely low dark current
- Very stable trigger and pulse generator
- S20 or S25 available photocathode
- Pulse counting capability
- Stand alone pulse generator



Schematic of an ICCD head

Спектрометр КР



Примеры спектров КР (H_2O)

