Программа учебной дисциплины

|  |  |
| --- | --- |
| Название дисциплины | Атомная и молекулярная спектроскопия |
| Где проводится | Базовая кафедра квантовой оптики и нанофотоники при Институте спектроскопии РАН (ИСАН)  |
| Автор(ы) программы | Анциферов Павел Станиславович, к.ф.-м.н., доцент НИУ ВШЭ, ведущий научный сотрудник ИСАН *(раздел «Атомная спектроскопия»);*Мироненко Владимир Романович, к.ф.-м.н., доцент НИУ ВШЭ, старший научный сотрудник ИСАН *(раздел «Молекулярная спектроскопия»).* |
| Курс | 4 курс бакалавриата |
| Модули | 1-2 модули – *Атомная спектроскопия;*3 модуль – *Молекулярная спектроскопия.* |
| Объём курса | 1 лекция (2 часа) в неделю |
| Элементы контроля | Устный экзамен - *Атомная спектроскопия,*Одна контрольная работа и устный экзамен – *Молекулярная спектроскопия.* |

# 1. Аннотация дисциплины

*Атомная спектроскопия*

Целью курса «*Атомная спектроскопия»* является формирование у студентов базовых знаний об энергетической структуре и спектрах атомов и ионов. Теоретический материал иллюстрируется результатами экспериментальных работ. Предполагается знание студентами основ нерелятивистской квантовой механики. Детально рассматривается теория атома водорода, углового момента, структура многоэлектронного атома, взаимодействие атома с внешними полями.

1. В курсе ***"Молекулярная спектроскопия"* рассмотрены вопросы взаимодействия электромагнитного излучения с молекулами: поглощение света, испускание света, комбинационное рассеяние. Изложены элементы квантовой химии, позволяющие объяснить связи атомов в молекулах. Рассмотрены свойства симметрии молекул, определяющие свойства квантовых состояний молекул и правила отбора для переходов между состояниями. Рассмотрены электронные, колебательные и вращательные спектры, а также спектры комбинационного рассеяния. Методы их экспериментального получения.**

# 2. Программа дисциплины

*Атомная спектроскопия*

1. Вводная лекция

Исторический обзор. Теория Бора – Зоммерфельда. Основные понятия квантовой механики.

2. Атом водорода

Решение уравнения Шредингера для электрона в кулоновском поле. Структура волновой функции. Вывод формулы Бальмера.

3. Тонкая структура уровней водорода

Релятивистские поправки к энергиям водородных уровней. Спин – орбитальное взаимодействие. Прецессия Томаса. Лэмбовсий сдвиг.

4. Водородоподобные системы

Многозарядные водородоподобные ионы. Экзотические атомы. Щелочные атомы. Квантовый деффект.

5. Многоэлектронные атомы. Приближение центрального поля

Проблема численного расчёта уровней энергии. Модель Томаса – Ферми. Сложение моментов, коэффициенты Клебша – Гордана. Понятие схемы связи.

6. Многоэлектронные атомы. LS связь

 LS связь для двух электронов. Построение волновой функции для неэквивалентных и эквивалентных электронов. Метод Слэттера. Примеры расчётов с помощью метода Слэттера.

7. Тонкая структура атомных уровней

Спин – орбитальное взаимодействие в сложных атомах, мультиплетная структура. Сверхтонкая структура. Изотопические сдвиги.

8. Многоэлектронные атомы. LS связь для более чем двух электронов.

Генеалогическая схема, число сеньорити. JJ связь. Промежуточная связь. Неоднородные связи.

9. Взаимодействие конфигураций.

Явления, связанные с нарушением одноконфигурационного приближения - нарушение порядка следования уровней, «двух электронные» переходы, возмущения серий. Разбор работы U.Fano, Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. Phys. Rev., v.124, N6, (1961). Автоионизация.

10. Рентгеновские спектры.

Понятие рентгеновских термов и характеристического излучения. Рентгеновские спектры многозарядных ионов. Поглощение рентгеновского излучения. Источники.

11. Эффект Зеемана

Теория аномального эффекта Зеемана, эффект Пашена – Бака. Применение эффекта Зеемана для измерения Лэмбовского сдвига. Применение эффекта Зеемана для измерения магнитного поля.

12. Эффект Штарка.

Квантовая механика линейного и квадратичного эффекта Штарка. Полевая ионизация. Параболические координаты. Применение эффекта Штарка для диагностики плотности плазмы.

13. Интенсивности спектральных линий.

Взаимодействие атома со световой волной в рамках полуклассической картины. Сила осциллятора. Измерение силы осциллятора методом крюков Рождественского. Излучение горячей плазмы. Beam – foil спектроскопия.

1. *Молекулярная спектроскопия*
2. 1). Введение
3. Разделение движений электронной и ядерной подсистем (адиабатическое приближение). Общая схема энергетических уровней молекулы.
4. Спонтанные и вынужденные радиационные процессы. Спектры поглощения и испускания. Двухфотонные процессы. Общая классификация молекулярных спектров.
5. 2). Электронная структура молекул и химическая связь
6. Вариационный принцип. Метод молекулярных орбиталей (МО) и метод валентных связей (ВС). Молекулярный ион водорода. Молекула водорода. Направленная валентность и геометрия молекул, σ- и π*-*связи.
7. 3). Симметрия молекул
8. Преобразования симметрии. Основные точечные группы симметрии молекул. Представления групп. Неприводимые представления. Характеры неприводимых представлений. Общая классификация термов по типам симметрии. Правила отбора для матричных элементов.
9. 4). Вращательные спектры молекул
10. Типы волчков. Вращательные уровни и вращательные переходы у линейных молекул. Чередование интенсивностей. Пара и ортоводород. Вращательные уровни молекул типа сферического волчка. Вращательные уровни и вращательные переходы в случае молекул типа симметричного (и асимметричного) волчка.
11. Вращательные спектры и структура молекул.
12. Экспериментальные методы исследования вращательных спектров: поглощение в микроволновой и инфракрасной области, комбинационное рассеяние света. Применение эффектов Штарка и Зеемана.
13. 5). Колебательные спектры
14. Классификация нормальных колебаний по типам симметрии. Правила отбора для спектров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света. Ангармонизм колебаний. Резонанс Ферми. Вращательная структура колебательных полос.
15. 6). Электронные спектры двухатомных молекул
16. Симметрия двухатомных молекул. Классификация электронных состояний.
17. Колебательная структура электронных переходов. Схема Деландра. Принцип Франка-Кондона. Диаграммы Фортра. Взаимодействие электронного движения с вращательным. Λ- удвоение.
18. Сплошные спектры двухатомных молекул. Предиссоциация.
19. 7). Электронные спектры многоатомных молекул
20. Классификация электронных состояний многоатомных молекул по типам симметрии. Взаимодействие электронного движения с колебательным. Эффект Яна-Теллера. Правила отбора в электронно-колебательном спектре. Принцип Франка-Кондона для многоатомных молекул. Проявление в спектре полносимметричных и неполносимметричных колебаний. Эффект Герцберга-Теллера.

# 3. Элементы контроля и правила оценивания

*Атомная спектроскопия*

Основная форма контроля – экзамен в конце осеннего семестра. Экзамен состоит из двух частей. Первая – подготовка вопроса по выбору.

Список вопросов:

1. Атом водорода: уравнение Шредингера, структура волновой функции, квантовые числа вектора состояния, сериальные закономерности.
2. Тонкая структура водородных уровней: структура уровней в нулевом приближении, релятивистские поправки, спин электрона, конечная формула.
3. Многоэлектронный атом в приближении центрального поля: физический смысл приближения, уравнение Шредингера, электронная конфигурация, эквивалентные электроны, заполненные и незаполненные подоболочки.
4. Взаимодействие конфигураций: определение электронной конфигурации, проявление взаимодействия конфигураций в экспериментах, взаимодействие конфигураций непрерывного и дискретного спектров.
5. Сложение моментов: постановка задачи, коэффициенты Клебша - Гордана, сложение моментов при построении волновых функций.
6. Схемы связи: определение, LS связь, JJ связь, термы, волновые функции в LS связи для двух электронов сверх заполненной оболочки
7. Рентгеновские характеристические линии: рентгеновские термы, классификация серий, сателлиты, выход флуоресценции.
8. Эффект Зеемана: классическая картина, нормальное и аномальное расщепления, квантово механическое описание, фактор Ланде в LS связи.
9. Эффект Штарка: линейный и квадратичный по зависимости от поля, применение для диагностики плотности плазмы, возникновение автоионизации уровней.

Вопрос излагается в форме подготовленного заранее сообщения на 10-15 минут, в рамках которого должно быть продемонстрировано владение лекционным материалом.

Во второй части экзамена необходимо ответить на вопросы общего плана, разбитые на 3 группы.

**Первая группа** – общие понятия квантовой механики, необходимые для понимания курса:

1. Вектор состояния, оператор физической величины, ортогональные преобразования, уравнение Шредингера, матричный элемент, коммутационные соотношения для операторов координаты и импульса, коммутационные соотношения для компонент углового момента, повышающие и понижающие операторы, теория возмущений, спин электрона, принцип Паули, чётность состояния,

**Вторая группа** вопросов – формулы и численные значения основных физических величин, используемых в курсе:

1. Боровский радиус, постоянная Ридберга, магнетон Бора, водородные уровни, постоянная тонкой структуры, комптоновская длина волны, классический радиус электрона, средняя скорость электрона на первой боровской орбите, перевод длин волн в энергетические единицы.

**Третья группа** вопросов- собственно основные понятия теории атома

1. Волновая функция атома водорода, центральное поле, электронная конфигурация, эквивалентные электроны, Слэттеровский детерминант, схема связи, терм, построение простейших термов, термы конфигурации 2-х эквивалентных электронов, уровень, мультиплетное расщепление, обменное взаимодействие, эффекты Штарка и Зеемана, g-фактор , Ридберговская серия, квантовый дефект, правило Хунда, автоионизация, сверхтонкая структура уровней, изотопический сдвиг, рентгеновские термы.

Из каждой группы задаётся по одному вопросу.

*Формула оценивания: Итог=0.6\*Часть1+0.4\*Часть2*

*Молекулярная спектроскопия*

Оценки по всем формам контроля выставляются по 10-ти балльной шкале.

Текущий контроль предусматривает контрольную работу, которая включает в себя как задачи, так и вопросы, на которые возможно дать краткие ответы в письменном виде.

Итоговый контроль - экзамен в конце модуля. Экзаменационные билеты содержат по 2 вопроса. В рамках экзамена могут задаваться простые вопросы, касающиеся всего курса.

1. **Накопленная (текущая) оценка Онакоп**равняется оценки за контрольную работу:
2. Онакоп = Окр
3. где оценка Окр выставляется по 10-ти бальной шкале.
4. **Итоговая оценка** определяется соотношением
5. Оитоговая = 0,35٠Онакоп + 0,65٠Оэкз,

где Оэкз – оценка за экзамен.

## 4. Примеры заданий элементов контроля

*Атомная спектроскопия*

См. раздел 3.

*Молекулярная спектроскопия*

* 1. 1. Приведите формулу Планка для спектральной плотности излучения черного тела и найдите конкретные значения для волновых чисел 30 см-1, 3000 см-1, 30000 см-1 для температуры 296 К.
	2. Найти между какими уровнями симметрии A1, A2 и E в молекуле с симметрией C3v возможны электродипольные переходы при наличии x, y или z компонент дипольного момента.
1. 2. Вращательная структура электронно-колебательных переходов в спектрах двухатомных молекул. Диаграммы Фортра. Взаимодействие вращения с электронным движением (случаи Гунда).

Колебательно-вращательные спектры многоатомных молекул.

# 5. Рекомендованная литература и ссылки по теме

## 5.1. Основной список

*Атомная спектроскопия*

1. И.И. Собельман, Введение в теорию атомных спектров.
2. М.А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия: Атомная спектроскопия.

G. K. Woodgate, Elementary Atomic Structure, Oxford Science Publications, 1980.

*Молекулярная спектроскопия*

1. М.И.Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М: УРСС, 2001.

1. 2. А.С. Давыдов. Квантовая механика. М. Наука, 1973.
2. 3..Ю.А.Пентин, Г.М.Курамшина. Основы молекулярной спектроскопии. Мир. 2008.
3. 4. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика. -М.: Наука. 1989.
4. 5. В.А.Кизель. Практическая молекулярная спектроскопия, М.: Изд-во МФТИ, 1998.

## 5.2. Дополнительный список

*Атомная спектроскопия*

1. 1. Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров.
2. 2. С.Э. Фриш, Оптические спектры атомов.
3. 3. Robert D. Cowan, The theory of atomic structure and spectra, Berkley-Los Angeles – London 1981*.*

*Молекулярная спектроскопия*

1. 1. К. Бенуэлл. Основы молекулярной спектроскопии. Мир, 1985.
2. 2. Г.Герцберг. Спектры и строение простых свободных радикалов 1974.
3. 3. Дж.Маррел, С.Кеттл, Дж.Теддер. Теория валентности. - М: Мир, 1968.
4. 4. С.Паркер. Фотолюминесценция растворов. М: Мир, 1972.
5. 5. Мак-Глинн С. и др. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М: Мир, 1972.
6. 6..J.Michael Hollas (University of Reading). Modern Spectroscopy. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
7. 7. Spectra of atoms and molecules. Peter F. Bernath. Oxford University Press, 2016.
8. 8. Wolfgang Demtröder. Molecular Physics: Theoretical Principles and Experimental Methods. Wiley-VCH, 2006.