

# Комментарий по поводу орто-пара. От мистики к физике.

---

***А.И.Надеждинский***

Общероссийский семинар по ДЛС им.А.М.Прохорова, 27.03.09

**DLS**  

---

**LAB**

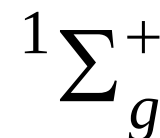
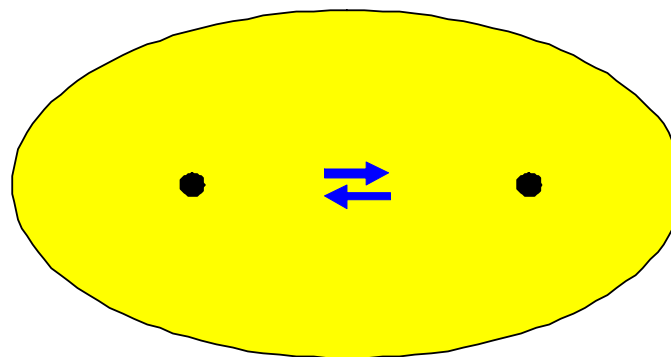
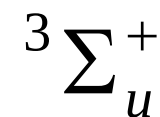
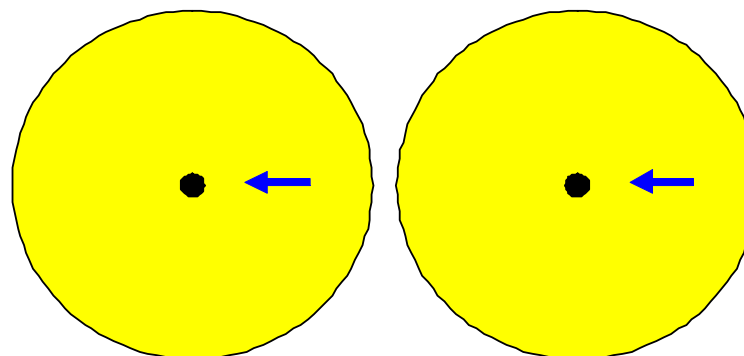
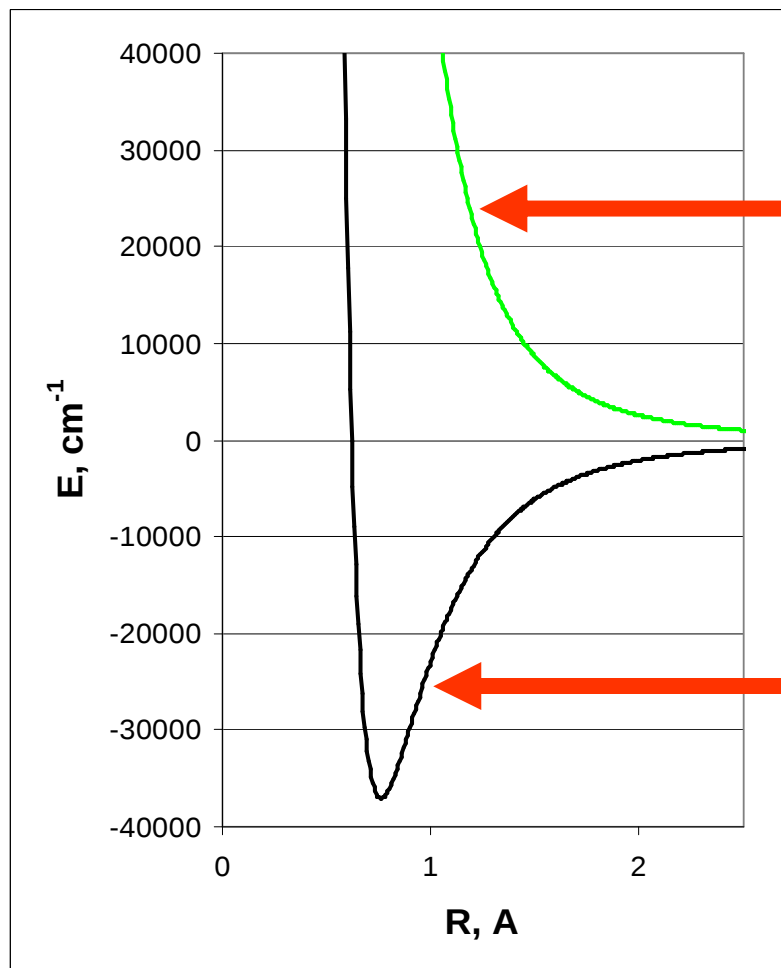
*Институт общей физики  
им.А.М.Прохорова*

# Атом

Постоянная тонкого расщепления (релятивистские эффекты)  $\alpha = 137$ ,  
отношение спина электрона к спину ядра  $\sim 1000$ .

|                                                      |                                        |                             |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| Орбитальное движение электрона                       | $Ry$                                   | $100000 \text{ cm}^{-1}$    |
| Тонкое расщепление (спин – орбита)                   | $\left[ \frac{Z}{\alpha} \right]^2 Ry$ | $10 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ |
| Сверхтонкое расщепление (спин электрона – спин ядра) | $\frac{1}{\alpha^2 * 1000} Ry$         | $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$   |

# Молекула водорода



При совмещении ядер водорода (для синглетного терма) получится атом He с электронной оболочкой  $s^2$ . При реальном положении ядер оболочка деформируется при сохранении основного свойства - отсутствие орбитального движения и полная компенсация спинов электронов.

# Орто-пара

Для основного электронного  
терма молекулы водорода

$$1\Sigma_g^+$$

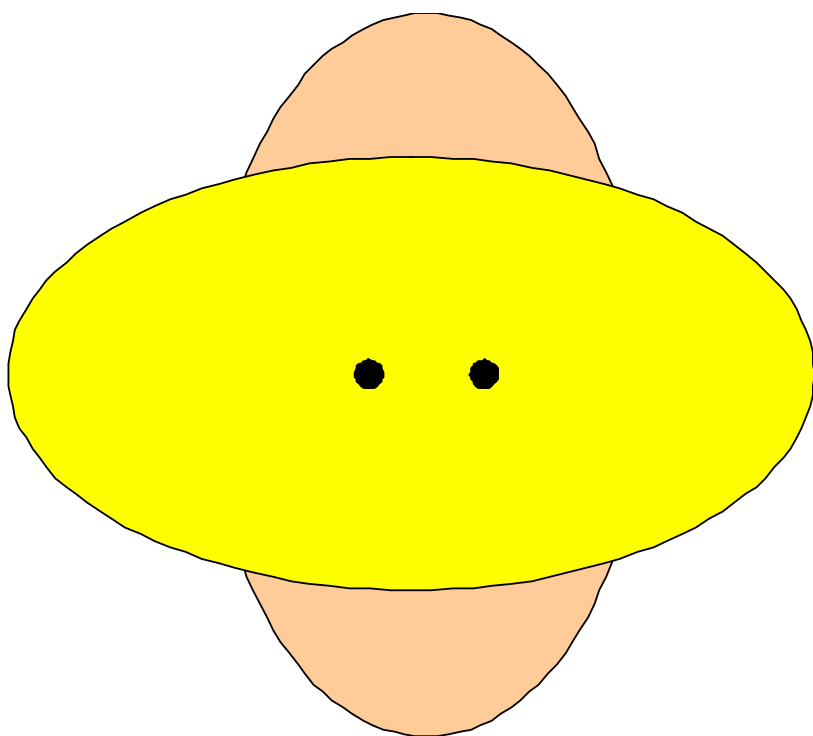
Орбитальный момент двух спаренных  
электронов и их спин тождественно равны 0  
в любой точке, где присутствует их волновая  
функция. Поэтому взаимодействие  
электронов со спинами ядер отсутствует.

Есть только взаимодействие между спинами ядер, которое по порядку  
величины равно  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ :

$$\frac{1}{\alpha^2 * 10^6} Ry$$

Поскольку есть взаимодействие только между спинами ядер их  
суммарный спин является хорошим квантовым числом. Полный спин ядер  
равен 1 для ортоводорода и равен 0 для его пара модификации, что в  
равновесии соответствует спиновым статвесам 3 и 1, соответственно.

# Возбужденное электронное состояние молекулы водорода



В случае возбужденного электронного состояния молекулы водорода иерархия взаимодействий совсем другая.

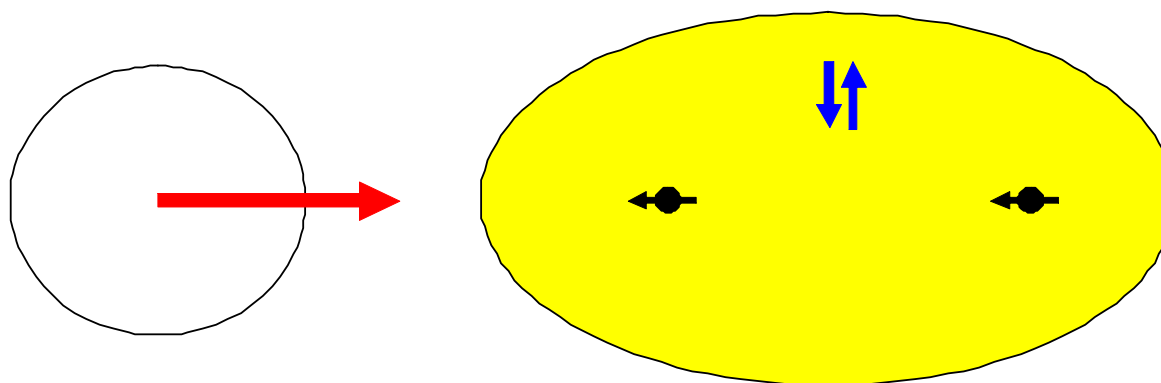
Молекулярный терм формируется электроном в основном состоянии и возбужденным электроном. Взаимодействие их орбитальных моментов и спинов дает полный угловой момент.

Этот полный угловой момент взаимодействует со спинами ядер. Квантовым числом является суммарный момент. Ситуация очень похожа на сверхтонкое расщепление. Величина расщепления в данном случае по порядку величины равна  $10^{-2} - 1 \text{ см}^{-1}$ .

Суммарный спин ядер не является квантовым числом.

# Столкновения

Рассмотрим столкновение молекулы водорода с частицей, не имеющей ни орбитального момента, ни спина (молекулы типа  $H_2$  или  $N_2$ ). Энергия такого столкновения при комнатной температуре достаточно велика порядка  $200\text{ см}^{-1}$ , что заметно превосходит энергию взаимодействия спинов ядер ( $10^{-5}\text{ см}^{-1}$ ).



Такое столкновение приведет к значительной деформации электронной оболочки молекулы. Однако для основного электронного терма молекулы водорода, орбитальный момент двух спаренных электронов и их спин тождественно равны 0 в любой точке, где присутствует их волновая функция. Поэтому столкновение не оказывает никакого влияния на спины ядер. Суммарный спин ядер является хорошим квантовым числом.

$$1 \Sigma_g^+$$

# Сильные столкновения

Для того, чтобы обеспечить переходы между орто-пара модификациями нужны достаточно сильные столкновения, приводящие к поляризации электронных оболочек молекулы водорода. Такие столкновения предполагают переворот спина одного из электронов, либо его возбуждение. Характерная энергия таких процессов находится на уровне  $Ry$  ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Вероятность таких процессов для комнатной температуры несложно оценить. Оно оказывается драматически больше ( $10^{95}$  лет) времени жизни вселенной.

**Т.е. вопрос состоит не в том, что спиновые модификации не переходят друг в друга, а в том почему эти переходы существуют.**

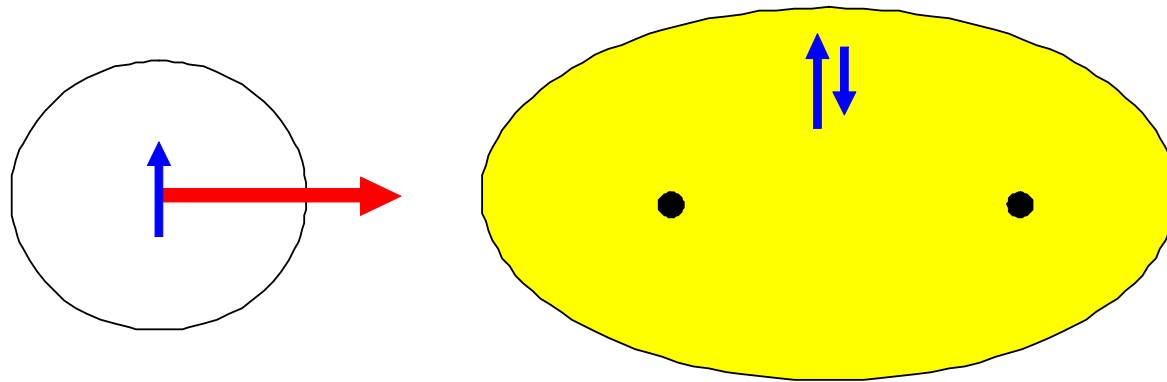
# Вращение молекулы

Использованное выше выражение “тождественно равно 0” перестает быть верным при учете вращения молекулы. На электроны внутри вращающейся молекулы действуют неинерционные силы (центробежная и Корриолиса). Т.е. волновые функции основного электронного состояния имеют примесь волновых функций электронно-возбужденных состояний. Поскольку электронно-возбужденные состояния располагаются достаточно высоко ( $\sim R_y$ ), эта примесь весьма мала, но отлична от нуля.

**Т.о., электронная волновая функция обладает малым, но отличным от 0 магнитным моментом. Деформация электронной оболочки при столкновениях приведет к переходам между спиновыми модификациями молекулы.**

# Столкновения

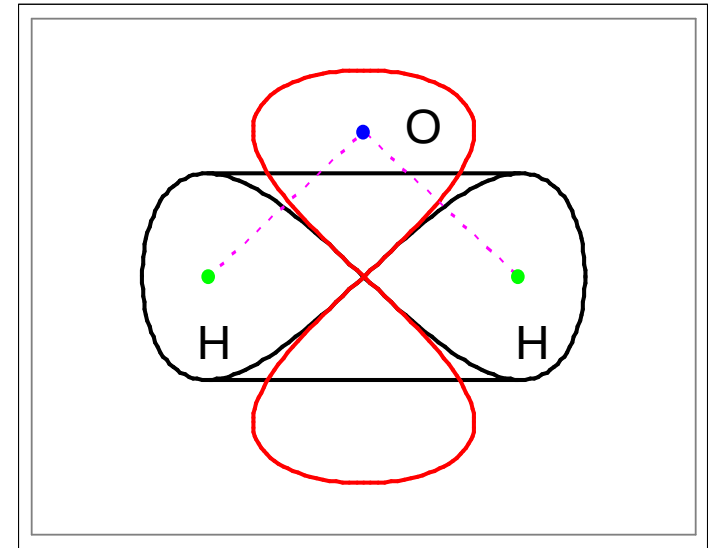
Рассмотрим столкновение молекулы водорода в основном электронном состоянии с магнитным объектом (молекула типа  $O_2$  или ферромагнитной стенкой ячейки).



При таком столкновении электронная оболочка основного состояния молекулы водорода поляризуется. Ее спин становится отличным от нуля, что приводит при столкновении к переходам между состояниями с различным суммарным спином ядер.

# Структура молекула воды

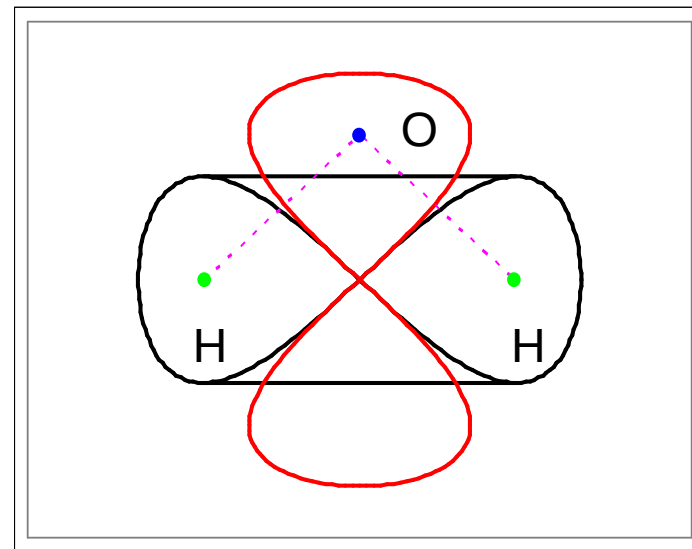
Внешняя орбиталь молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  состоит из 6 электронов. Если все ядра поместить в одну точку это будет заполненная р оболочка атома Ne -  $p^6$ . Для реального положения ядер произойдет расщепление на три компоненты, соответствующие проекциям орбитального момента электрона на ось молекулы - 0,  $\pm 1$ . Слева - схематическое представление волновых функций электронов молекулы воды.



$\pm 1$  соответствуют тороидальные волновые функции, описывающие движение электрона по и против часовой стрелки (черная кривая). Здесь располагаются атомы водорода. Спины электронов скомпенсированы, орбитальное движение электронов по и против часовой стрелки скомпенсировано (эквивалентность направления вращения). 0 – сигарообразная (красная кривая), место положения атома кислорода (возможно его присутствие и в нижней части). Более отчетливо это проявляется для  $\text{NH}_3$  - инверсионное расщепление. Спины электронов скомпенсированы, орбитальное движение отлично от 0, но его волновая функция обращается в 0 в плоскости расположения атомов водорода.

# Молекула воды

Спины электронов для  $\pm 1$  (черная кривая) скомпенсированы, орбитальное движение электронов по и против часовой стрелки скомпенсировано. Спины электронов для 0 (красная кривая) скомпенсированы, орбитальное движение отлично от 0, но его волновая функция обращается в 0 в плоскости расположения атомов водорода. Суммарный спин ядер водорода является хорошим квантовым числом.



Для вращающейся молекулы нарушается эквивалентность направления орбитального движения электронов для  $\pm 1$  (черная кривая) – появится магнитный момент. Наличие орбитального момента для 0 (красная кривая) приведет к наведенному магнитному моменту для  $\pm 1$  при колебании молекулы и при столкновениях.

**Т.о., электронная волновая функция обладает малым, но отличным от 0 магнитным моментом. Деформация электронной оболочки при столкновениях приведет к переходам между спиновыми модификациями.**

# Спиновые модификации молекул

$\text{H}_2$

$\text{H}_2\text{O}$  – кислород, растворенный в воде, обеспечивает эффективную релаксацию между спиновыми модификациями при столкновениях.

$\text{CH}_3\text{F}$  – суммарный ядерный спин  $S = 1/2$  и  $3/2$  со спиновым статвесом 2 и 4, соответственно. Независимое выжигание спиновых модификаций мощным лазером. Разделение спиновых модификаций с помощью свето-индуцированного дрейфа.

$\text{SF}_6$  – Спиновые модификации  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ . Молекула возбуждалась излучением мощного лазера, настроенного на линию одной из спиновых модификаций молекулы, наблюдалось его воздействие на все остальные спиновые модификации. Подобный эффект наблюдали и мы при исследовании столкновительного уширения спектров.

Причина: Колебание  $\text{SF}_6$  обладает угловым моментом, который поляризует электронную волновую функцию, приводя к переходам между спиновыми модификациями, что особенно отчетливо проявляется при столкновениях – суммарный спин ядер не есть квантовое число.