

# **Квантовая механика наноразмерных структур (спецкурс)**

**8 семестр – бакалавры (зачет)**

**9 семестр – магистры (зачет)**

**После курсов «Атомная физика», «Ядерная физика» и годового курса «Квантовая механика» учебного плана физического факультета МГУ**

**Страхова Светлана Ивановна**

**дфмн профессор**

***комната 1-01 19 корпуса***

***тел. 19-59***

<b>1861</b>	<b>Бутлеров А.М.</b>	<b>Химическая связь</b>
<b>1865</b>	<b>Мендель Г.И.</b>	<b>Наследование признаков, первые законы генетики</b>
<b>1869</b>	<b>Менделеев Д.И.</b>	<b>Периодическая система</b>
<b>1895</b>	<b>Рентген В.К.</b>	<b>X – лучи</b>
<b>1926</b>	<b>Шредингер Э.</b>	<b>Квантовая механика</b>
<b>1944</b>	<b>Шредингер Э.</b>	<b>“What is Life”</b>
<b>1953</b>	<b>Уотсон Дж., Крик Ф.</b>	<b>ДНК</b>

***Вильгельм Конрад Рентген (Wilhelm Conrad Roentgen) открыл X-лучи в 1895 году (Первая в истории Нобелевская премия по физике 1901 год),***

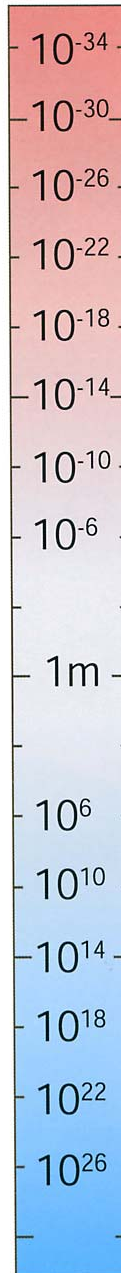
***далее Макс фон Лауэ (Max von Laue) в 1912 году обосновал дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах (Нобелевская премия по физике 1914 года),***

***а Уильям Генри Брэгг (Sir William Henry Bragg) совместно с сыном Уильямсом Лоуренсом Бреггом (Sir William Lawrence Bragg) впервые определили структуру многих кристаллов с помощью рентгеновских лучей (Нобелевская премия по физике 1915 года).***

# БОЛЬШОЙ ВЗРЫВ

## ПРИБОРЫ

## ОБЪЕКТЫ



Частицы SUSY

HIGGS (диапазон слабых сил)

Z/W  
кварки, глюоны

ПРОТОН

ЯДРО

АТОМ

(диапазон ядерных сил)

ВИРУС

КЛЕТКА

РАДИУС ЗЕМЛИ

РАДИУС СОЛНЦА

ГАЛАКТИКИ

РАДИУС НАБЛЮДАЕМЫХ  
ГАЛАКТИК

ВСЕЛЕННАЯ

Фармакология	- новые лекарства;
Генная инженерия, молекулярная биология	- продукты питания;
Хромосомная инженерия (цитогенетика)	- ликвидация неизлечимых ранее заболеваний;
Экология	- ликвидация агрессивных (химических, биологических) сред;
Сельское хозяйство	- новые типы удобрений;
Промышленность	- ткани, пластмассы, парфюмерия;
Материаловедение	- материалы с заранее заданными свойствами;
Приборостроение	- зонды микроскопов, новые поколения приборов;
Информационные технологии	- квантовый компьютер

**Как бы ни была дорога  
физикам их отрасль знаний,  
тем не менее очевидно, что  
сегодня биология, особенно  
молекулярная биология, заняла  
место лидирующей науки**

**Виталий Гинзбург**

**2001 год**

**Начала квантовой химии  
для специализирующихся по физике  
ядер студентов**

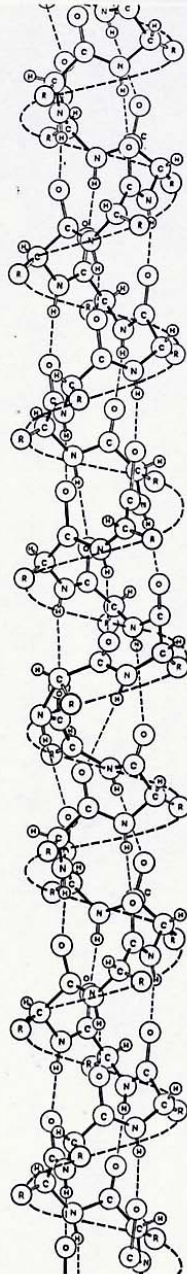
*«Есть две одинаково удобные позиции:  
либо верить во всё, либо во всё  
сомневаться;  
то и другое избавляет от  
необходимости думать».*

*Анри Пуанкаре*

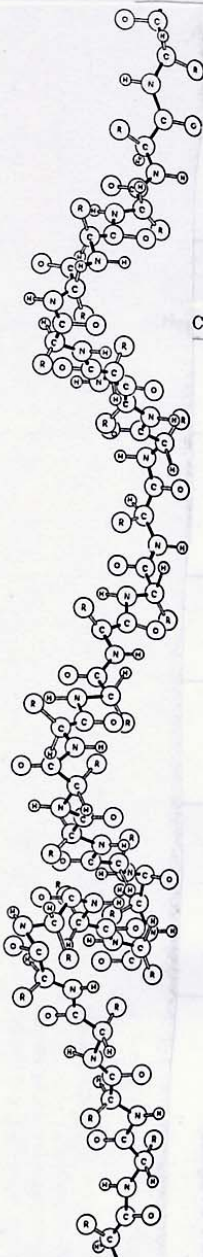
**Что такое  
валентность атома?**

**Какова  
валентность  
атома водорода ?**



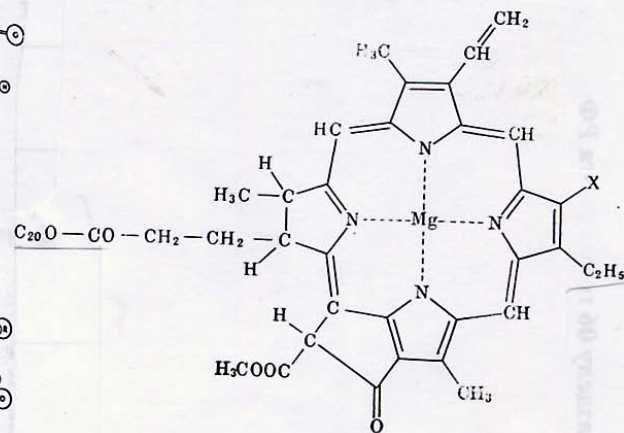


a



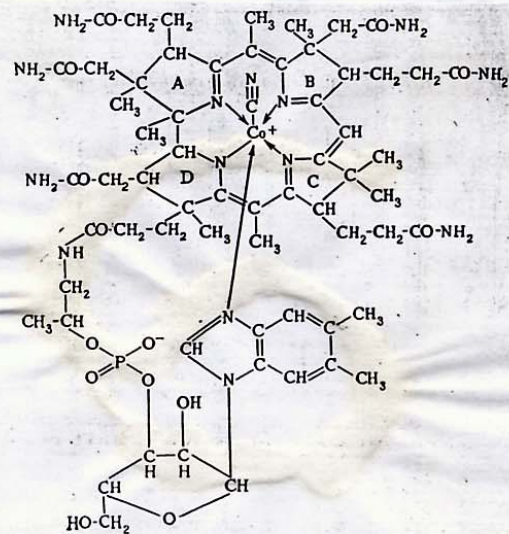
b

**Фрагмент цепи полипептидной молекулы:**  
 а) стержнеобразная  $\alpha$ -спираль;  
 б) в растворе; водородные связи  $\alpha$ -спирали разорваны.



Структурная формула хлорофилла; в хлорофилле а

$X = -CH_3$ ; в хлорофилле б  $X = -C(=O)H$



Молекула витамина B<sub>12</sub>

Один атом кобальта приходится на 180 атомов других элементов.

## Физика ядра

**МэВ**

## Физика атомов и молекул

**эВ**

$$1 \text{ МэВ} = 10^6 \text{ эВ}$$

**Радиус протона**

**$10^{-14}$  м**

**Максимальное значение  
плотности  
вероятности нахождения  
электрона в основном  
состоянии атома водорода**

**$10^{-10}$  м**

**Масштабирование:**

**если размер ядра  $0,1$  мм, то  
Боровский радиус  $1$  м**

# Атом водорода Н

$$|n \ l \ m_l \ s \ m_s\rangle$$

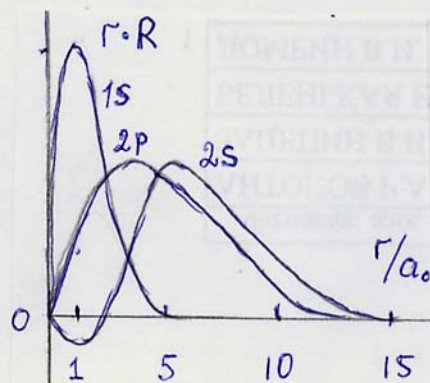
$$\Psi_{nlm_l s m_s}(\vec{r}) = R_{nl} Y_{lm_l}(\theta, \varphi) X_{1/2 m_s}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

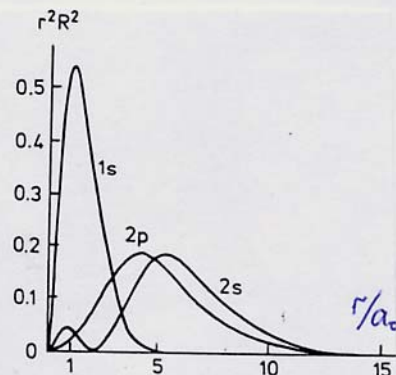
$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, n-1$$

$$s \ p \ d \ f \ g \dots$$

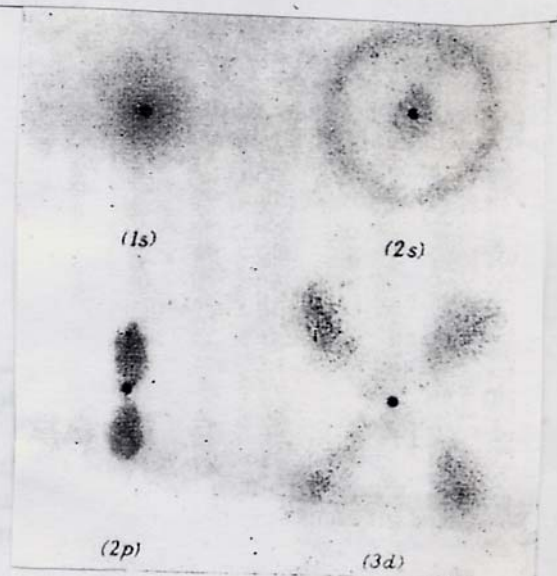
$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d, \dots$$



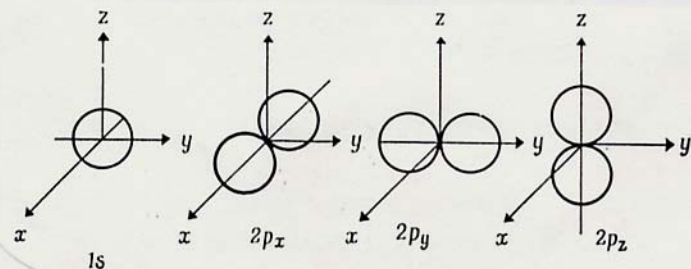
Волновые функции электронов в атоме Н.



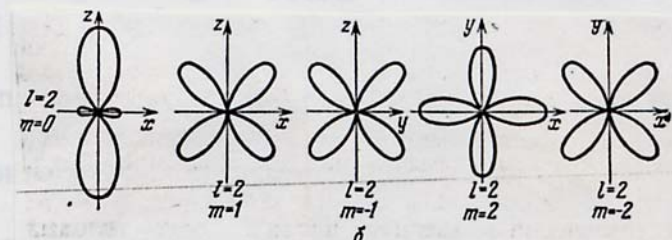
Плотность электронного облака для нижайших состояний электрона.



Некоторые орбитали атома водорода



Направление орбиталей  $1s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$  атома водорода.



Полярные диаграммы угловых распределений для d-состояний ( $l=2$ ).



## Радиальные функции атома водорода

Состояние	$n_r$	$f(r)$
1s	0	$2e^{-\rho}$
2s	1	$\frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \rho/2) e^{-\rho/2}$
2p	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$
3s	2	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right) e^{-\rho/3}$
3p	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \left(1 - \frac{1}{6}\rho\right) e^{-\rho/3}$
3d	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/3}$



$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$Y_{10} = i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (1 - 3 \cos^2 \theta),$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2,\pm 2} = - \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i\varphi},$$

$$Y_{30} = -i \sqrt{\frac{7}{16\pi}} \cos \theta (5 \cos^2 \theta - 3), \quad Y_{3,\pm 1} = \pm i \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_{3,\pm 2} = -i \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \cos \theta \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}, \quad Y_{3,\pm 3} = \pm i \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta \cdot e^{\pm 3i\varphi}.$$

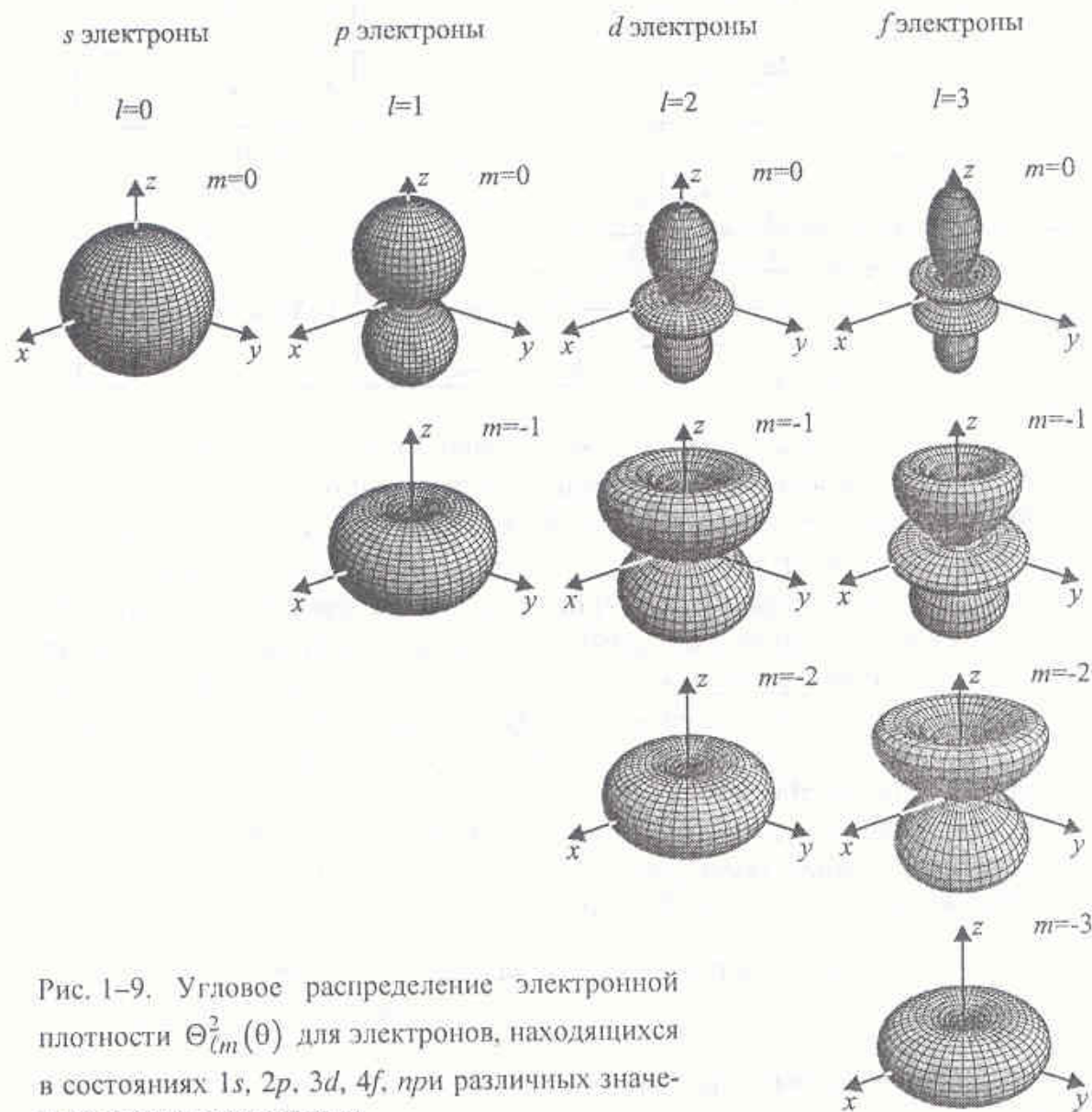


Рис. 1–9. Угловое распределение электронной плотности  $\Theta_{lm}^2(\theta)$  для электронов, находящихся в состояниях  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$ ,  $4f$ , при различных значениях квантового числа  $m$

# Другой выбор базиса I

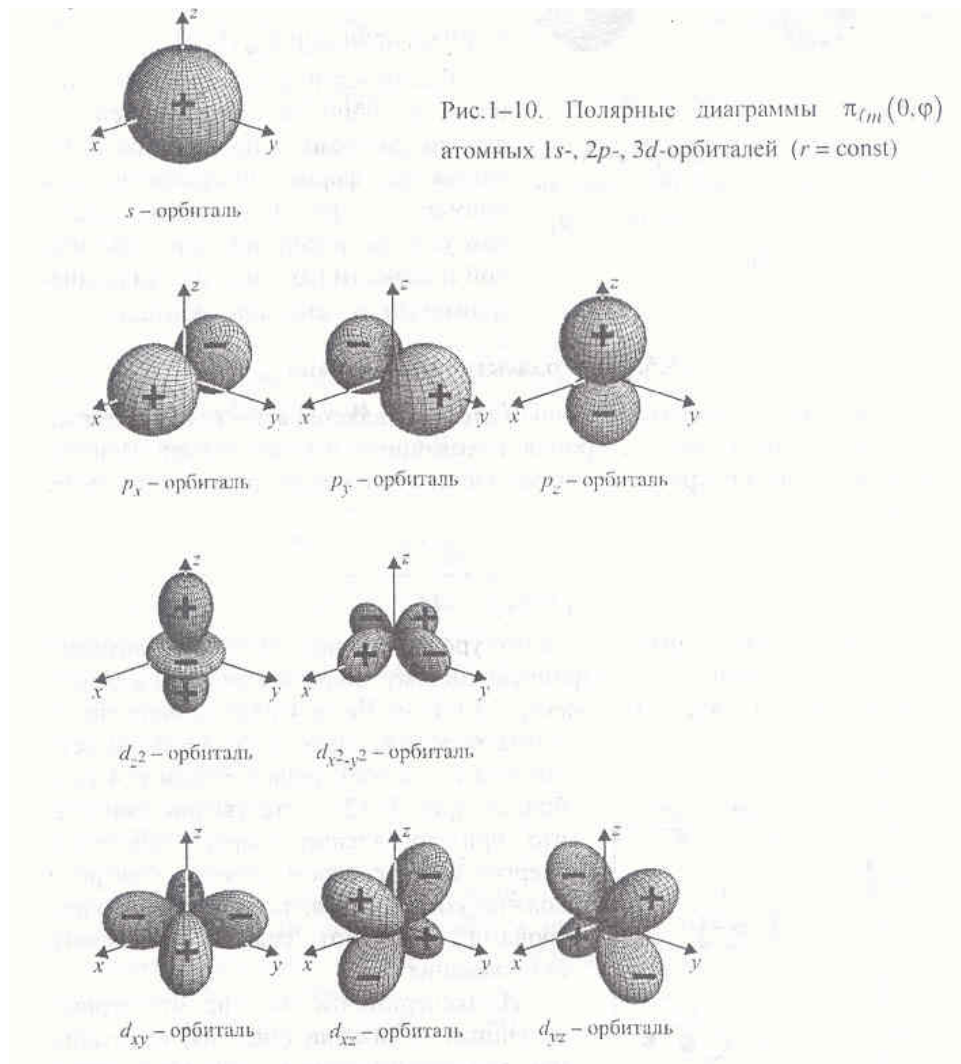
Состояния с  $\ell = 1$  ( $p$ -состояния) имеют следующие орбитали (индексы у исходных волновых функций указывают значения орбитального  $\ell$  и магнитного  $m$  квантовых чисел):

$$\Psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{1,+1} + \Psi_{1,-1}), \quad \Psi_{p_y} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\Psi_{1,+1} - \Psi_{1,-1}),$$
$$\Psi_{p_z} = \Psi_{1,0}.$$

Состояния с  $\ell = 2$ , называемые  $d$ -орбиталями, описываются следующими волновыми функциями:

$$\Psi_{d_{xz}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2,+1} + \Psi_{2,-1}), \quad \Psi_{d_{yz}} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\Psi_{2,+1} - \Psi_{2,-1});$$
$$\Psi_{d_{z^2}} = \Psi_{2,0};$$
$$\Psi_{d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2,+2} + \Psi_{2,-2}), \quad \Psi_{d_{xy}} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\Psi_{2,+2} - \Psi_{2,-2}).$$

# Другой выбор базиса





## Mixed Molecular and Atomic Phase of Dense Hydrogen

Ross T. Howie,<sup>1</sup> Christophe L. Guillaume,<sup>1</sup> Thomas Scheler,<sup>1</sup> Alexander F. Goncharov,<sup>2</sup> and Eugene Gregoryanz<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Centre for Science at Extreme Conditions and School of Physic and Astronomy, University of Edinburgh,  
Edinburgh, EH9 3JZ, United Kingdom*

<sup>2</sup>*Geophysical Laboratory, CIW, 5251 Broad Branch Road, Washington, D.C. 20015, USA*

(Received 1 November 2011; published 19 March 2012)

We used Raman and visible transmission spectroscopy to investigate dense hydrogen (deuterium) up to 315 (275) GPa at 300 K. At around 200 GPa, we observe the phase transformation, which we attribute to phase III, previously observed only at low temperatures. This is succeeded at 220 GPa by a reversible transformation to a new phase, IV, characterized by the simultaneous appearance of the second vibrational fundamental and new low-frequency phonon excitations and a dramatic softening and broadening of the first vibrational fundamental mode. The optical transmission spectra of phase IV show an overall increase of absorption and a closing band gap which reaches 1.8 eV at 315 GPa. Analysis of the Raman spectra suggests that phase IV is a mixture of graphenelike layers, consisting of elongated H<sub>2</sub> dimers experiencing large pairing fluctuations, and unbound H<sub>2</sub> molecules.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.125501

PACS numbers: 62.50.-p, 61.50.Ks, 78.30.Na, 78.40.Ri

Достигнуто новое фазовое состояние водорода, которое при этом является никогда прежде невиданным состоянием вещества - это смесь упорядоченных атомов со свободными молекулами. Подробности - в *Physical Review Letters*.

Сжатие водорода под очень высоким давлением привело к образованию смеси атомов этого элемента, возможно, уложенных в виде сот, слои которых перемежаются свободными молекулами из двух атомов. Это совершенно новое состояние для водорода и первое за несколько десятилетий открытие нового фазового состояния вещества. Четвертое состояние водорода было получено в Университете Эдинбурга (University of Edinburgh) группой исследователей под руководством Евгения Григорянца (Eugene Gregoryanz). Их статья появится в ближайшем номере *Physical Review Letters*. Каждое из трех известных агрегатных состояний водорода - газообразное, жидкое и твердое - определяется давлением и температурой. Эдинбургские ученые сжали водород под давлением, которое в 2 миллиона раз превосходит атмосферное давление на Земле. Полученное состояние изучали по характеру рассеяния света разных длин волн при прохождении его через сжатый водород.

Анализ рассеянного света предполагает, что четвертое агрегатное состояние водорода представлено

как атомами, так и молекулами этого элемента. По мнению теоретика Криса Пиккарда (Chris Pickard) из Университетского колледжа Лондона (University College London), на которое ссылается *Science News*, возможно, атомы водорода в новом состоянии объединены в шестиугольники, перемежающиеся свободными молекулами водорода. В 2007 году Пиккард с коллегами опубликовал статью, в которой было предсказано, что при значениях давления, которыми оперировала группа Григорянца, должна возникать именно такая организация атомов водорода. Потому нынешние экспериментальные результаты Пиккарда очень воодушевили: они подтверждают предсказание ученого, хотя и требуют тщательной проверки. Несколько месяцев назад экспериментаторы из Института химии Макса Планка (Max Planck Institute for Chemistry) в Майнце, Германия, Михаил Еремец (Mikhail Eremets) и Иван Троян (Ivan Troyan) сообщили о другом долгожданном состоянии водорода, полученном ими - тоже под колоссальным давлением, - так называемом металлическом водороде. Их интерпретация результатов подверглась серьезной критике. Но, как говорит Евгений Григорянец, "с водородом ничего не бывает просто" (хотя, добавим от себя, это простейший элемент Таблицы Менделеева).

# Химия одного элемента: углерод

Изотопы углерода:  $^{12}\text{C}$  -  $^{13}\text{C}$

$^{12}\text{C}$ : 98,9% - стабилен;

$^{13}\text{C}$ : 1,1% - стабилен;

анализ на органическое происхождение образцов по % содержанию.

Производят порядка 15 кг в год.

$^{14}\text{C}$ : радиоактивен, период полураспада порядка 5730 лет.

Радиоуглеродный метод анализа на возраст.

Ледниковые периоды (3 за 40 000 лет, последний 10400 лет назад).

У. Либби (нобелевский лауреат):

$T (\text{возраст}) = 8040 \ln(14/A);$

*A-число распадов в минуту.*

Остальные изотопы углерода имеют период полураспада порядка суток.

**А можно ли определить  
возраст камней?**

**Если можно, то как?**

## **Углеродные конденсаты:**

**Карбины, ламели карбина,**

**алмаз, алмазоподобный углерод, алмазные плёнки,  
металлический углерод;**

**графит, интеркалированный графит,  
кластеры-гранулы со слоистой графитовой структурой,  
пироуглерод, пиролитический графит,  
стеклоуглерод;**

**сажа, угли, коксы, антрацит,  
углеродные волокна, макропористые сорбеты,  
композиционные материалы;**

**графен, графан, фуллерены,  
фуллериты, фуллериды, фуллероиды,  
нанотрубки (вискерсы), конусы,  
эндоэдральные и экзоэдральные соединения и др.**

**Существующие в настоящее время взгляды на молекулярную и надмолекулярную организацию конденсатов углерода нельзя считать полностью устоявшимися.**

***Проблемы:***

***Свойства конденсатов зависят от условий осаждения;***

***Нет полной ясности о межатомных С-С связях в тонких углеродных плёнках, углях, карбинах и др;***

***Многоступенчатая гибридизация уже гибридизованных орбиталей;***

***Дискутируется до сих пор структура графита (симметрия связей в слое, планарность, гексагональная симметрия и др.);***

***И др., и др. ...***

**Разнообразие электронной и пространственной структур будет проявляться в уникальных электрических, магнитных, оптических механических свойствах конденсатов**



12

C

$$Z = 6$$

$e^-$ :  $1s^2 2s^2 2p^2$  - основное состояние.

гибридизация атомных орбиталей углерода

Валентное состояние атома

C:  $1s^2 2s 2p^3$   $|2s\rangle |2p_x\rangle |2p_y\rangle |2p_z\rangle$

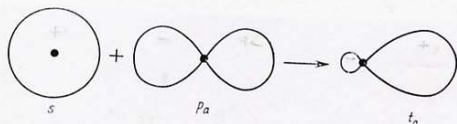
$sp^3$  - гибридизация

$$|1\rangle = \frac{1}{2}(|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle);$$

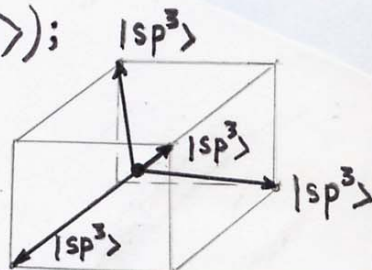
$$|2\rangle = \frac{1}{2}(|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle);$$

$$|3\rangle = \frac{1}{2}(|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle);$$

$$|4\rangle = \frac{1}{2}(|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle);$$



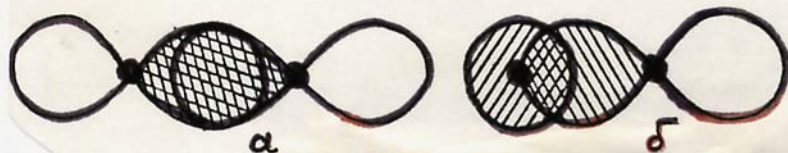
Граничные поверхности при образовании  $sp^3$ -гибридной атомной орбитали.



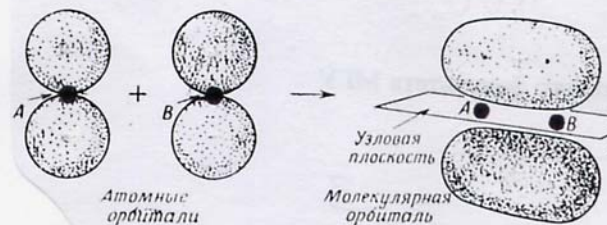
$$|sp^3\rangle : |2p\rangle : |2s\rangle = 2 : \sqrt{3} : 1$$

# Связи в молекулах

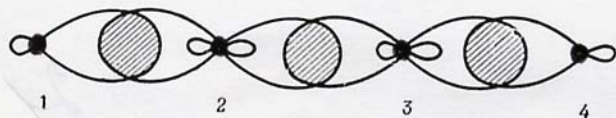
## б- и $\pi$ -связи



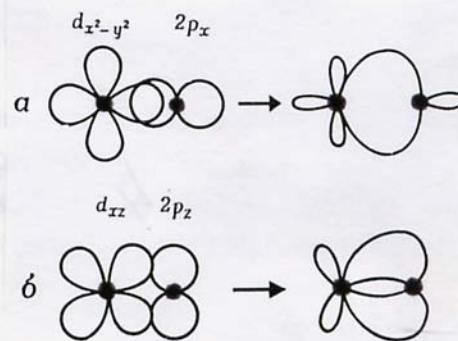
Образование  $\sigma$ -связи между электронами в 2p-состояниях (а) и между электронами в 1s- и 2p-состояниях (б)



Образование связывающей  $\pi$ -молекулярной орбитали



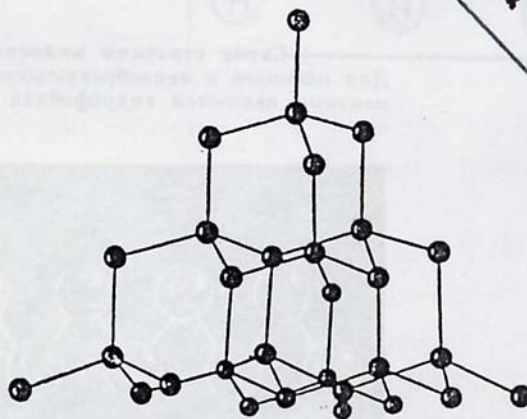
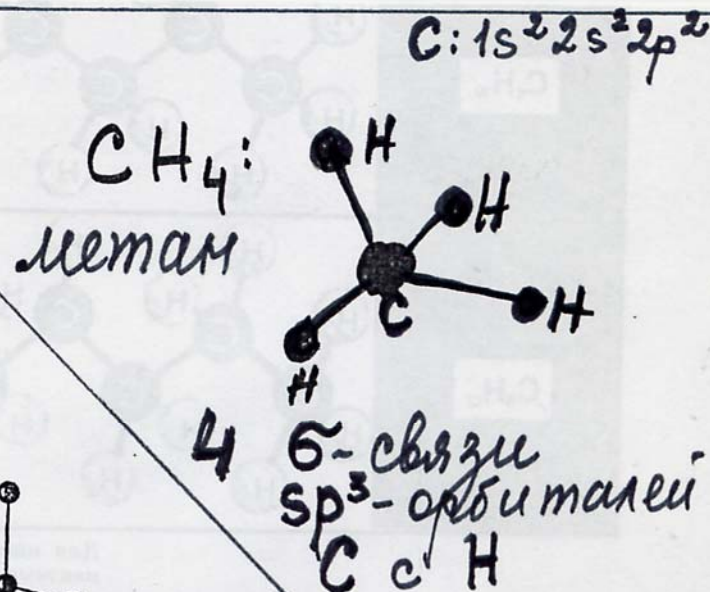
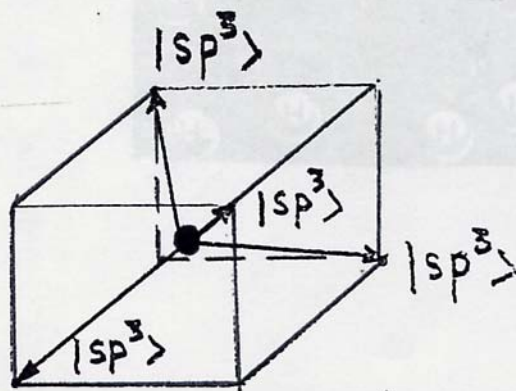
Схематическое изображение формы и перекрывания  $\sigma$ -орбиталей молекулы с четырьмя центрами. Заштрихованные участки означают перекрывание.



Образование  $\sigma$ -связи (б) с участием d-орбитали.



# Образование соединений



Элемент кристаллической решетки алмаза. Каждый атом углерода окружен четырьмя другими атомами, расположенными в вершинах тетраэдра.



	твёрдость по минер.	плотность г/см <sup>3</sup>	плавление град. С	Свойства
графит	1-2	2,23	4150	огнеупорен, теплопроводен, химически стоек, энергия отсл. в расчёте на 1 атом = 0,077 эВ
алмаз	10	3,51	4000 в графит	полупроводник, хорошая теплопр.; плохая электропр. малая энергия связи электронов коэф. преломления = 2,417

# **Твёрже алмаза**

## **1. Лонсдейлит**

## Назван в честь Кэтлин Лонсдейл (Kathleen Lonsdale), ирландской женщины-кристаллографа

Лонсдейлит - одна из аллотропных кристаллических модификаций углерода - формируется в момент столкновения метеорита с землей из графита, входящего в состав метеорита. Под действием очень больших температур и давления происходит превращение графита в алмаз, но при этом гексагональная решётка графита сохраняется.

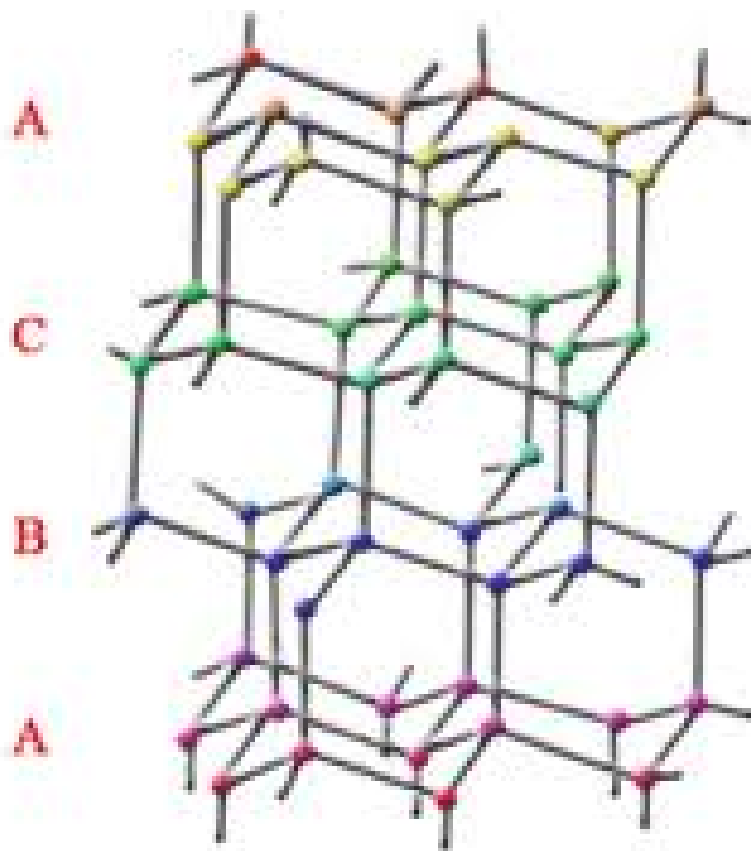
*Впервые извлечён из метеорита Canyon Diablo в кратере Barringer в штате Аризона. Зарегистрирован в 1966 году (IMA1966-044). Лонсдейлит был также обнаружен в кратере Попигай и в районе взрыва Тунгусского метеорита в России, в импактитовой структуре Садбери в Канаде и в кратере Nordlinger Ries в Германии.*

Впервые описан в журнале Nature Frondel, C.; U.B. Marvin (1967).  
«Lonsdaleite, a new hexagonal polymorph of diamond». Nature 214: 587—589.  
Лонсдейлит оказался на 58 процентов тверже алмаза.  
Лонсдейлит может выдержать нагрузку в 152 ГПа, в то время как алмаз — всего в 97 ГПа

*В течение долгого времени лонсдейлит получали исключительно из графита путём колоссального сжатия, но позже было доказано, что «гексагональный алмаз» также может быть получен из кубического алмаза. Практическое применение лонсдейлита сдерживается сложностью его получения.*

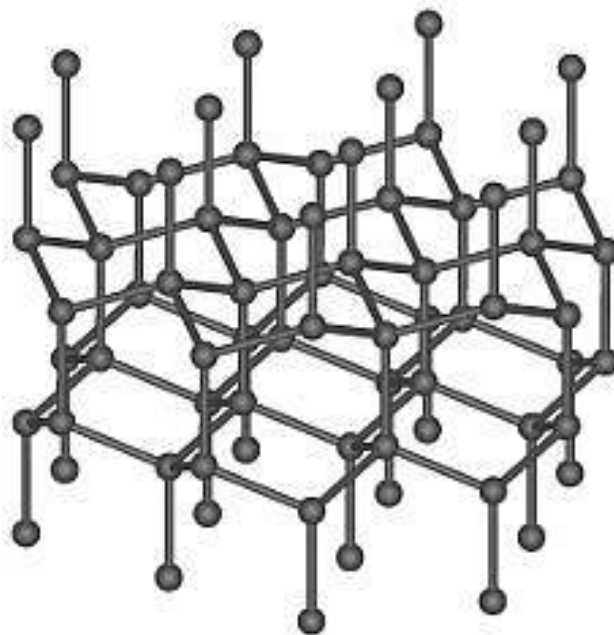


Решетки алмаза и лонсдейлита отличаются способом упаковки. Для алмаза — трехслойная типа (...*ABCABC*...), где все слои построены из одинаковых координационных тетраэдров.



Под давлением атомы в решётке лонсдейлита перестраиваются таким образом, что объём образца остается неизменным, а его жёсткость увеличивается

Для лонсдейлита характерна двухслойная упаковка типа (...*ABAB*...), где каждый последующий тетраэдрический слой повернут на  $60^\circ$  по отношению к предыдущему.



**Твѣрже алмаза**

**2. Нитрид бора**

**BN**



**Нитрид бора — бинарное соединение бора и азота.**

**Химическая формула: BN.**

**Кристаллический нитрид бора (КНБ) существует в нескольких аллотропных модификациях, в том числе подобно алмазу в кубической, а также в плотной гексагональной (w, типа вюрцита), подобной лонсдейлиту.**

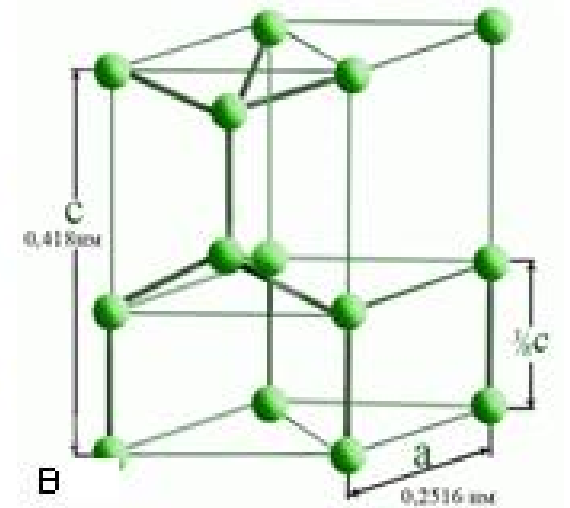
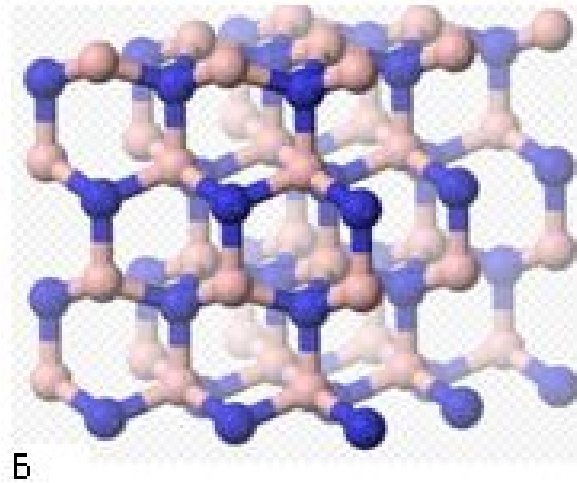
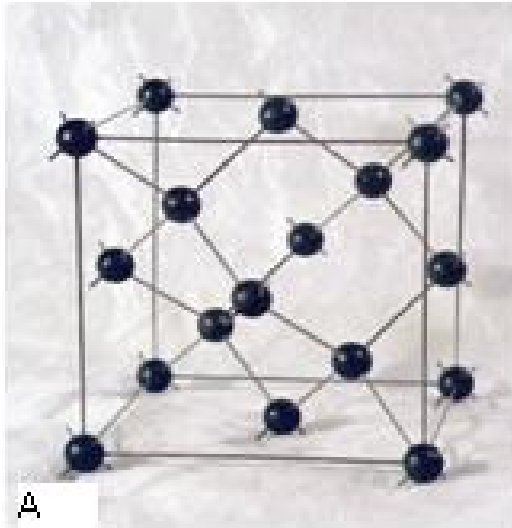
**Интерес к этому соединению обусловлен тем, что несмотря на несколько меньшую чем у алмаза твердость, КНБ более термостоек при высоких температурах, не реагирует с железом, что позволяет использовать его в инструментах для обработки черных металлов.**

**Ведутся работы по синтезу нового перспективного материала нитрида углерода, который по оценочным данным может обладать твердостью сравнимой с твердостью алмаза.**

**При давлении выше 62 тыс. атмосфер и температурах выше 1350 °С происходит полиморфное превращение графитоподобной гексагональной b-BN модификации в кубическую алмазоподобную b-BN структуру.**

**Хорошими катализаторами такого превращения являются щелочные и щелочноземельные металлы.**

**Как и в случае перехода графит—алмаз, полиморфное превращение сопровождается резким изменением свойств нитрида бора.**



На рисунке представлены структуры  
 А) алмаза  
 Б) вюрцита (w-BN)  
 В) лонсдейлита.

# **Твёрже алмаза. 3.**

**М – углерод: 12 июля 2012 года,  
*Yale University, USA:***

***Из графита: давление 200 000 атм.  
комнатная температура,  
очень медленная перестройка.***

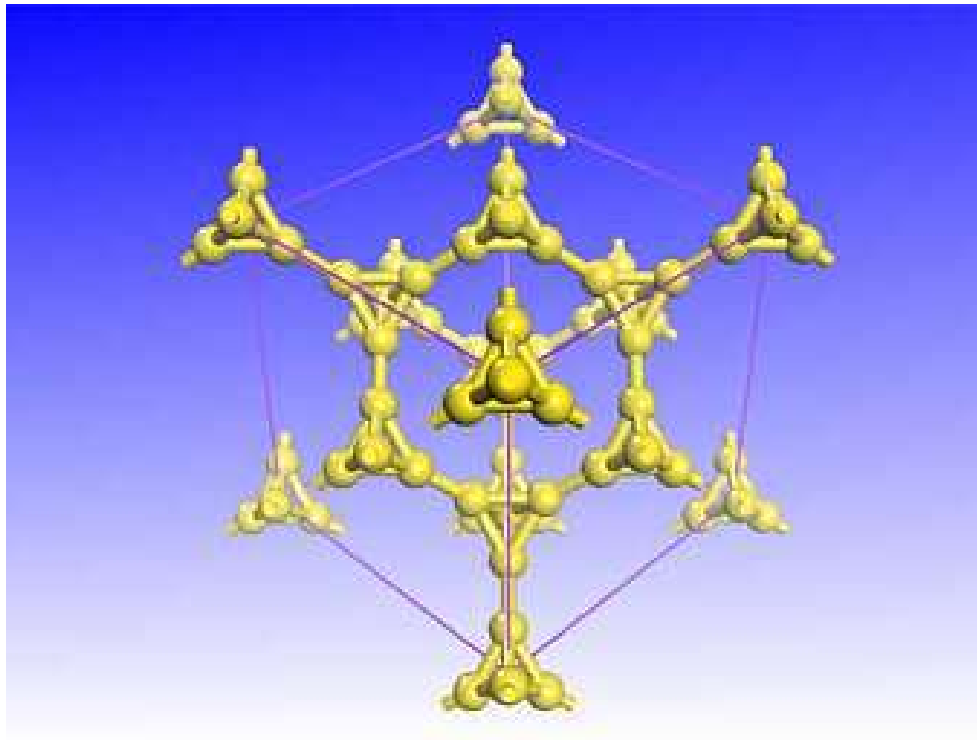
**Учёные говорят, что полученная ими  
структура характеризуется намного более низкой  
симметрией, чем алмаз, но она очень и очень  
твёрдая.**

**Исследования показали, что М-углерод —  
экстремально несжимаемое вещество, способное  
царапать алмаз.**

**Т-углерод:**

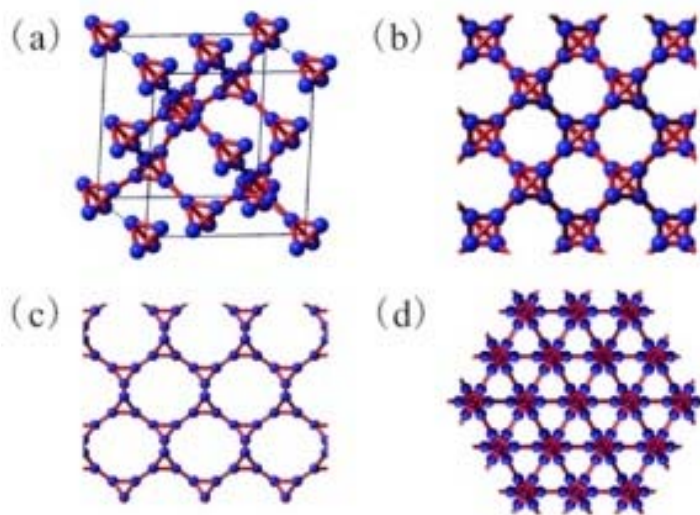
**Структуру предсказали китайские  
физики**

***03 Марта 2011 года***



# Т – углерод

*Physical Review Letters 106, 155703 (2011)*



*Строение новой аллотропной модификации углерода,  
Т-углерода с разных проекций.*

- **Заменяли каждый атом в решетке алмаза на пирамидку (тетраэдр) из четырех углеродных атомов.**
- **Согласно расчетам исследователей, новый материал должен быть почти вдвое менее плотным, чем "прародитель" (его плотность составит 43 процента от плотности алмаза), но сохранять 65 процентов твердости алмаза.**

**Теоретически, такой легкий и прочный материал мог бы использоваться в аэрокосмической промышленности или, например, для хранения водорода - газа, который некоторые специалисты считают топливом будущего.**