



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

НОВАКОВСКАЯ
ЮЛИЯ ВАДИМОВНА

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



**БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТА ХИМФАКА МГУ
КОМАРОВА АРСЕНИЯ АРТУРОВИЧА**

Содержание

Лекция 1. Молекулярная задача	5
Адиабатическое приближение	5
Приближение Борна-Оппенгеймера	6
Принцип соответствия	7
Молекулярная система координат	7
Лекция 2. Анализ ядерной динамики	9
Составляющие движения молекулярной системы	9
Вращательное движение системы	9
Колебательное движение системы	10
Условия Эккарта	11
Решение ядерной задачи: поступательное движение системы	12
Лекция 3. Вращение молекул	13
Решение задачи о вращении молекулы как целого	13
Классификация молекулярных волчков	14
Лекция 4. Колебания молекул	15
Решение задачи о колебаниях молекул	15
Колебательные уровни молекулярной системы	16
Лекция 5. Ангармонизм	17
Уточнение модели колебаний молекулы. Теория возмущений.	17
Резонанс Ферми	19
Потенциал Морзе	20
Лекция 6. Движения большой амплитуды	21
Условия Сейвица	21
Задача о внутреннем вращении	22
Частные случаи задачи о внутреннем вращении	23
Лекция 7. Электронно-колебательное взаимодействие	25
Основные положения теории представлений	25
Формы нормальных колебаний	26
Прямое произведение представлений	28
Электронно-колебательное взаимодействие. Эффект Яна-Теллера	29
Лекция 8. Колебательно-вращательное взаимодействие	31
Лекция 9. Молекулы во внешнем электромагнитном поле	32
Временное уравнение Шрёдингера для состояний системы во внешнем электромагнитном поле	32
Полуклассическая теория взаимодействия излучения с веществом	35

Лекция 10. Вероятности излучательных переходов	39
Оператор Гамильтона системы заряженных частиц в поле внешней электромагнитной волны	39
Дипольное приближение	40
Лекция 11. Правила отбора в спектрах поглощения	42
Волновые функции в интеграле, определяющем правила отбора	42
Правила отбора для электронных переходов	43
Лекция 12. Колебательные спектры поглощения	45
Правила отбора для колебательных переходов	45
Правила отбора для вращательных переходов	45
Лекция 13. Взаимодействие молекул с электромагнитным излучением: рассеяние	47
Молекула в постоянном электрическом поле	47
Молекула в поле электромагнитной волны. Вероятность процессов рассеяния	49
Лекция 14. Спектры рассеяния	51
Лекция 15. Состояния молекул в магнитных полях	53
Молекула в постоянном магнитном поле	53
Магнитно-резонансные методы	54
Лекция 16. ЭПР и ЯМР	57
ЭПР	57
ЯМР	58

Лекция 1. Молекулярная задача

Адиабатическое приближение

При решении молекулярной задачи предполагается, что молекула представляет собой совокупность ядер и электронов, т.е. частиц, обладающих массами и зарядами, и положение которых в пространстве характеризуется их радиус-векторами.

Поэтому рассмотрим стационарное уравнение Шрёдингера. В качестве объекта рассматривается молекула, на которую не действуют внешние силы и нет никаких операторов, зависящих от времени¹: $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \underbrace{-\sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\text{кинетическая энергия ядер } \hat{T}_n} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\text{кинетическая энергия электронов } \hat{T}_e} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{потенциальная энергия взаимодействия электронов } \hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}}_{\text{потенциальная энергия взаимодействия ядер } \hat{V}_{nn}} + \underbrace{\sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}}}_{\text{потенциальная энергия взаимодействия ядер и электронов } \hat{V}_{en}} \quad (1)$$

В этом сложном уравнении можно заметить вторые производные с разными коэффициентами. Так как при одних производных коэффициенты на 4-5 порядков меньше (кинетическая энергия ядер), чем при других, то мы можем пренебречь слагаемыми с очень маленькими коэффициентами при вторых производных и решить оставшуюся частную дифференциальную задачу. При этом, если отбросить кинетическую энергию ядер, то останется энергия движения электронов, которые взаимодействуют между собой, взаимодействуют с ядрами, а также присутствует некоторый общий фон \hat{V}_{nn} . Но частная дифференциальная задача уже будет содержать другие собственные значения E_e и собственные функции Φ , отличные от исходных E и Ψ .

$$\hat{H}_e \Phi = \{\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}\} \Phi = E_e \Phi \quad (2)$$

Решение этого уравнение - бесконечно большое количество электронных состояний при заданном положении ядер общего вида $\Phi_e = \Phi_e(\vec{r}|\vec{R})$. Поскольку электронный оператор Гамильтона - эрмитовый оператор, то его собственные функции образуют полный набор или базис в пространстве электронных переменных, т.е, используя эти функции, можно описать любое электронное состояние системы. Учитывая свойства базиса, такие функции также ортогональны и нормированы на единицу $\langle \Phi_e | \Phi_e \rangle_r = 1$.

Решив частную задачу об электронных состояниях при фиксированных ядерных положениях, необходимо вернуться к исходной задаче, которую по логике решения дифференциальных уравнений следует искать в виде линейной комбинации найденных частных решений, но коэффициенты при частных решениях (электронных функциях), очевидно, должны зависеть от ядерных переменных $\Psi = \sum_{k=1}^{\infty} \Phi_k(\vec{r}|\vec{R}) \chi_k(\vec{R})$. Хотя верхний предел был выбран как бесконечность, в реальных физических задачах можно ограничиться конечным и, как правило, небольшим

¹Мы работаем в атомной системе единиц, т.е. масса электрона $m_e = 1$ атомная единица массы (а.е.м.), заряд электрона $e = 1$ атомная единица заряда (а.е.з.) и постоянная планка $\hbar = 1$ атомная единица действия (а.е.д.).

числом слагаемых. $\Psi = \sum_{k=1}^P \Phi_k(\bar{r}|\bar{R})\chi_k(\bar{R})$. Самый простой вариант - ограничиться одним слагаемым. $\Psi = \Phi_k(\bar{r}|\bar{R})\chi_k(\bar{R})$ Физический смысл такой записи - в данных условиях реализуется всего 1 электронное состояние или в результате изменения ядерных координат электронные состояния не меняются.

Адиабатическое (от слова "неизменяющееся") приближение - предположение, что молекулярная система в рассматриваемый промежуток времени находится в одном электронном состоянии. Это состояние в дальнейшем будем считать основным, а любые возбужденные состояния в рамках приближения рассматриваться не будут.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_n)\chi_k\Phi_k = E\chi_k\Phi_k \quad (4)$$

Приближение Борна-Оппенгеймера

Домножим на комплексно-сопряженную функцию $\langle\Phi_k|$ уравнение 4 и проинтегрируем по переменным электронам:

$$\langle\Phi_k|\hat{H}_e|\chi_k\Phi_k\rangle_r + \langle\Phi_k|\hat{T}_n|\chi_k\Phi_k\rangle_r = \langle\Phi_k|E\chi_k\Phi_k\rangle_r \quad (5)$$

Заметим, что χ_k зависит только от переменных ядер, а E - просто число, следовательно, χ_k и E можно вынести из под знака интеграла в правой части равенства выражения 5:

$$\begin{aligned} \langle\Phi_k|E\chi_k\Phi_k\rangle_r &= E\chi_k\langle\Phi_k|\Phi_k\rangle_r = E\chi_k \\ \langle\Phi_k|\hat{H}_e|\chi_k\Phi_k\rangle_r &= \chi_k\langle\Phi_k|\hat{H}_e|\Phi_k\rangle_r = E_{ek}\chi_k \end{aligned}$$

Хотя в \hat{H}_e есть операторы, зависящие от координат ядер (кулоновские взаимодействия ядро-ядро и ядро-электрон) само действие оператора \hat{H}_e на χ_k никак χ_k не модифицирует (домножается как множитель).

Второе слагаемое в выражении 5 слева от знака равенства упростить будет сложнее. Оператор кинетической энергии ядер - это вторая производная по координатам ядер. Нужно вспомнить формулу второй производной произведения двух функций:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}fg = f\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + g\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial x}$$

Запишем вспомогательные утверждения.

$$\begin{aligned} \nabla_\alpha^2\Phi_k\chi_k &= (\nabla_\alpha^2\Phi_k)\chi_k + (\nabla_\alpha^2\chi_k)\Phi_k + 2(\nabla_\alpha\Phi_k)(\nabla_\alpha\chi_k) \\ 0 = \nabla_\alpha\langle\Phi_k|\Phi_k\rangle &= \langle\nabla_\alpha\Phi_k|\Phi_k\rangle + \langle\Phi_k|\nabla_\alpha\Phi_k\rangle = 2\langle\Phi_k|\nabla_\alpha\Phi_k\rangle = 0 \end{aligned}$$

При этом последнее верно, если функция Φ_k действительная. Используя эти соотношения, находим

$$\begin{aligned} \langle\Phi_k|\hat{T}_n|\chi_k\Phi_k\rangle_r &= -\sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{2M_\alpha} \langle\Phi_k|\nabla_\alpha^2|\chi_k\Phi_k\rangle = \sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{2M_\alpha} (\langle\Phi_k|\nabla_\alpha^2\Phi_k\rangle\chi_k + \langle\Phi_k|\Phi_k\rangle\nabla_\alpha^2\chi_k + \\ &+ 2\langle\Phi_k|\nabla_\alpha\Phi_k\rangle\nabla_\alpha\chi_k) = \langle\Phi_k|\hat{T}_n|\Phi_k\rangle\chi_k + \hat{T}_n\chi_k \end{aligned}$$

$$\text{Итог: } \left(\underbrace{\hat{T}_n}_{\text{кинетическая энергия}} + \underbrace{E_{ek} + \langle \Phi_k | \hat{T}_n | \Phi_k \rangle}_{\text{потенциал}} \right) \chi_k = E \chi_k$$

$$\text{Ядерный оператор: } \hat{H}_n = \hat{T}_n + E_{ek} + \langle \Phi_k | \hat{T}_n | \Phi_k \rangle$$

Ядерный оператор эрмитов, а это значит, что он имеет бесконечно много собственных функций и собственных значений $\hat{H}_n \chi_{kj} = E_j \chi_{kj}$, где для k - выбранного электронного состояния существует бесконечный набор $\{\chi_{kj}\}$ ядерных состояний. E_j - возможные значения полной энергии электронов и ядер при данном распределении электронной плотности. E_{ek} - решение электронной задачи. $\langle \Phi_k | \hat{T}_n | \Phi_k \rangle$ напоминает поправку к энергии состояния в первом порядке теории возмущения для модельной задачи $\hat{H}_e \Phi_k = E_{ek} \Phi_k$ с возмущением \hat{T}_n . Эта поправка, как правило, невелика и ей пренебрегают. Окончательное уравнение ядерной задачи в приближении Борна-Оппенгеймера $(\hat{T}_n + E_{ek}) \chi_{kj} = E_j \chi_{kj}$

Приближение Борна-Оппенгеймера - приближение, в котором электронная система рассматривается отдельно от ядерной вследствие сильных различий в кинетических энергиях электронной и ядерной подсистем.

Принцип соответствия

Принцип соответствия из квантовой механики: каждой измеряемой физической величине ставится в соответствие некоторый оператор. Мы будем решать ядерную задачу обратным способом:

- 1) Искать аналоги операторам в классической физике
- 2) Переходить от квантовой задачи к классической
- 3) Упрощать полученную задачу, используя методы классической физики (разделение движения на поступательное, вращательное и колебательное)
- 4) Далее следует вернуться обратно к квантовой задаче

Наибольшее внимание будет уделено оператору кинетической энергии, у которого в классической физике есть вполне определенный аналог - собственно сама кинетическая энергия:

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^k \frac{M_{\alpha} \bar{V}_{\alpha}^2}{2} \quad (6)$$

Молекулярная система координат

Так как далее предстоит первую производную радиус-вектора (скорость перемещения) разбивать на составляющие - поступательное, вращательное, колебательное движения - необходимо определиться с системой координат, в которой мы будем рассматривать нашу систему Рис.1. Изначально наша система помещена в некоторую систему координат (x, y, z) с началом координат в случайной точке пространства - **внешняя система координат** (ВСК). Видится целесообразным поместить начало координат в центр масс молекулы с целью исключения из рассмотрения поступательного движения молекулы как целого. Новая система с началом координат в центре масс молекулы называется **лабораторной системой координат**.

нат (ЛСК). Следующее упрощение заключается в привязке вращения молекулы как целого к системе координат: пусть ЛСК вращается вместе с молекулой. Полученная система координат называется **молекулярной системой координат** (МСК). Эта система учитывает поступательное движение и вращение молекулы. Чтобы математически перейти от ЛСК к МСК, заметим, что смещение радиус-вектора в ЛСК складывается из собственного смещения в МСК δr_α^{MSC} и вектором поворота МСК относительно ЛСК $[\delta\phi \times r_\alpha^{MSC}]$

$$\delta r_\alpha^{LSC} = \delta r_\alpha^{MSC} + [\delta\phi \times r_\alpha^{MSC}] \quad (7)$$

А смещение радиус-вектора в ВСК относительно МСК отличается от выражения 7 только добавкой $\delta\bar{R}_0$. Тогда скорость перемещения:

$$\frac{\partial \bar{r}_\alpha}{\partial t} = \frac{\partial \bar{R}_0}{\partial t} + \left[\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} \times \bar{r}_\alpha^{MSC} \right] + \frac{\partial \bar{r}_\alpha^{MSC}}{\partial t}$$

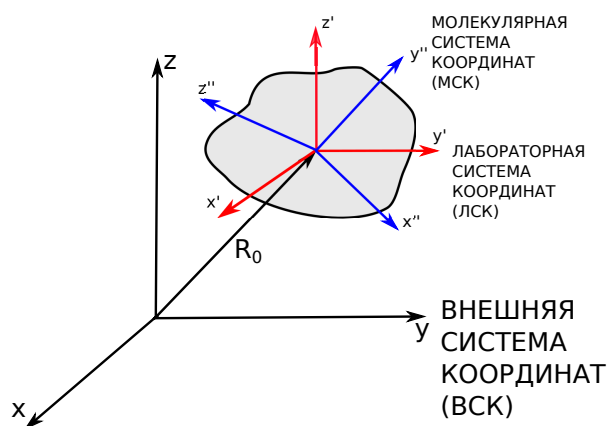


Рис. 1. Молекулярная система координат

$$\dot{\bar{r}}_\alpha = \dot{\bar{R}}_0 + [\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha^{MSC}] + \dot{\bar{r}}_\alpha^{MSC} \quad (8)$$

Таким образом, удалось разбить движение системы на три составляющие

- 1) $\dot{\bar{R}}_0$ - поступательное движение (перемещение центра масс)
- 2) $[\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha^{MSC}]$ - вращательное движение (вращение системы как целого)
- 3) $\dot{\bar{r}}_\alpha^{MSC}$ - колебательное движение

Теперь нужно подставить полученное выражение в формулу для кинетической энергии (6).

Лекция 2. Анализ ядерной динамики

Составляющие движения молекулярной системы

Перепишем выражение (8) через скорости:

$$\bar{V}_\alpha = \bar{V}_0 + [\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha^{MSC}] + \bar{V}_\alpha^{MSC} \quad (9)$$

И подставим в выражение (6) для кинетической энергии из предыдущей лекции. Так как в выражении для скорости три слагаемых, то в выражении для кинетической энергии (пропорционально квадрату скорости) следует ожидать три квадрата и три удвоенных произведения слагаемых (чтобы не загромождать запись, опустим индекс МСК, указывающий на то, что наша система рассматривается в молекулярной системе координат):

$$\begin{aligned} \hat{T}_n &= \sum_{\alpha=1}^k \frac{M_\alpha}{2} \bar{V}_\alpha^2 = \sum_{\alpha=1}^k \frac{M_\alpha}{2} \bar{V}_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha [\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha]^2 + \sum_{\alpha=1}^k \frac{M_\alpha}{2} (\bar{V}_\alpha)^2 + \\ &+ \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha (\bar{V}_0, [\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha]) + \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha (\bar{V}_0, \bar{V}_\alpha) + \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha ([\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha], \bar{V}_\alpha) \end{aligned}$$

Теперь необходимо разобраться с каждым из этих 6 слагаемых.

1-ое слагаемое. Представляет собой кинетическую энергию движения молекулярной системы как целого.

$$\sum_{\alpha=1}^k \frac{M_\alpha}{2} \bar{V}_0^2 = \frac{M \bar{V}_0^2}{2}$$

Вращательное движение системы

2-ое слагаемое. Перечислим свойства скалярного и векторного произведений, которые понадобятся в дальнейших преобразованиях:

$$\begin{aligned} ([\bar{a} \times \bar{b}], \bar{c}) &= (\bar{a}, [\bar{b} \times \bar{c}]) \\ [\bar{a} \times [\bar{b} \times \bar{c}]] &= \bar{b}(\bar{a}\bar{c}) - \bar{c}(\bar{a}\bar{b}) \\ (\bar{a}, \bar{b}) &= \bar{a}^+ \bar{b} \\ (\bar{\omega} \bar{r})^2 &= (\bar{r} \bar{\omega})^2 = (\bar{r} \bar{\omega})^+ (\bar{r} \bar{\omega}) = \bar{\omega}^+ \bar{r} \bar{r}^+ \bar{\omega} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha [\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha]^2 &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha \underbrace{[\bar{\omega}]}_{\bar{a}} \times \underbrace{[\bar{r}_\alpha]}_{\bar{b}} \underbrace{[\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha]}_{\bar{c}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha \bar{\omega} [\bar{r}_\alpha \times [\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha]] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha (\bar{\omega}^2 \bar{r}_\alpha^2 - (\bar{\omega}, \bar{r}_\alpha)^2) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha (\bar{\omega}^+ (\bar{r}_\alpha^2 * \mathbf{1}) \bar{\omega} - \bar{\omega}^+ \bar{r}_\alpha \bar{r}_\alpha^+ \bar{\omega}) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha \bar{\omega}^+ (|\bar{r}_\alpha|^2 * \mathbf{1} - \bar{r}_\alpha \bar{r}_\alpha^+) \bar{\omega} \end{aligned}$$

Здесь $\mathbf{1}$ - единичная матрица. Перепишем полученное выражение в матричном виде

$$M_\alpha \begin{pmatrix} r_k^2 & 0 & 0 \\ 0 & r_k^2 & 0 \\ 0 & 0 & r_k^2 \end{pmatrix} - M_\alpha \begin{pmatrix} x_k \\ y_k \\ z_k \end{pmatrix} (x_k \ y_k \ z_k) = M_\alpha \begin{pmatrix} y^2 + z^2 & -xy & -xz \\ -xy & x^2 + z^2 & -yz \\ -xz & -yz & y^2 + z^2 \end{pmatrix} = I_\alpha$$

То есть, мы получили вклад ядра в тензор инерции. Заметим, что полученная матрица - симметричная. Из линейной алгебры известно, что симметричные матрицы можно привести к диагональному виду. Таким образом, мы получаем:

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^k M_\alpha [\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha]^2 = \frac{1}{2} \bar{\omega}^+ \mathbf{I} \bar{\omega} \quad (10)$$

Это слагаемое описывает вращательное движение системы как целого.

Колебательное движение системы

3-ье слагаемое. Для упрощения этого выражения следует перейти к новым координатам. В первом слагаемом мы отделили поступательное движение, которое связано с движением центра масс и на описание которого требуется 3 координаты центра масс. Во втором слагаемом мы отделили вращательное движение системы как целого. На описание этого движения требуется тоже 3 координаты (3 угла Эйлера). Таким образом, из общего количества координат (общее количество координат равно $3N$, где N - число атомов) 6 уже задействовано и для оставшихся типов движения целесообразно выбрать оставшиеся $3N - 6$ независимых. Перейдем от декартовых координат к новым, так называемым внутренним координатам q_i . Для этого можно радиус-вектор случайной точки молекулярной системы разложить в ряд Тейлора по новым координатам.

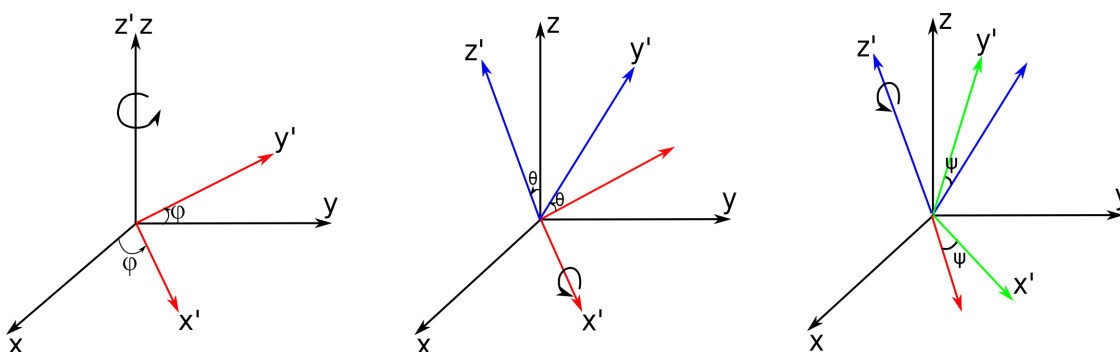


Рис. 2. Углы Эйлера

$$r_\alpha^{MSC} = r_\alpha^0 + \sum_i \left(\frac{\partial r_\alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 r_\alpha}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots$$

Нолик означает, что производная взята в некоторой точке, принятой за 0. В приближении малых колебаний, можно пренебречь производными второго и более высоких порядков. Тогда:

$$\begin{aligned}\bar{r}_\alpha^{MSC} &= \bar{r}_\alpha^0 + \sum_i \left(\frac{\partial \bar{r}_\alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i \\ \frac{\partial \bar{r}_\alpha^{MSC}}{\partial t} &= \sum_i \left(\frac{\partial \bar{r}_\alpha}{\partial q_i} \right)_0 \frac{\partial q_i}{\partial t} \\ \sum_\alpha \frac{M_\alpha}{2} V_\alpha^2 &= \sum_\alpha \frac{M_\alpha}{2} \left(\sum_i \left(\frac{\partial \bar{r}_\alpha}{\partial q_i} \right)_0 \dot{q}_i \right) \left(\sum_j \left(\frac{\partial \bar{r}_\alpha}{\partial q_j} \right)_0 \dot{q}_j \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\sum_\alpha M_\alpha \left(\frac{\partial \bar{r}_\alpha}{\partial q_i} \right)_0 \left(\frac{\partial \bar{r}_\alpha}{\partial q_j} \right)_0 \right) \dot{q}_i \dot{q}_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} T_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j\end{aligned}$$

где, T_{ij} - элементы матрицы:

$$T_{ij} = \sum_\alpha M_\alpha \left(\frac{\partial \bar{r}_\alpha}{\partial q_i} \right)_0 \left(\frac{\partial \bar{r}_\alpha}{\partial q_j} \right)_0$$

Заметим, что матрица симметричная ($T_{ij} = T_{ji}$), а, значит, диагонализуемая. Итог:

$$\sum_\alpha \frac{M_\alpha}{2} V_\alpha^2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} T_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (11)$$

4-ое слагаемое. Представляет собой энергию взаимодействия поступательного и вращательного движений молекулярной системы. Перепишем его в виде:

$$\sum_{\alpha=1}^k M_\alpha (\bar{V}_0, [\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha]) = \left(\sum_{\alpha=1}^k M_\alpha \bar{r}_\alpha, [\bar{V}_0 \times \bar{\omega}] \right) = (M\bar{R}, [\bar{V}_0 \times \bar{\omega}])$$

Где \bar{R} - радиус-вектор центра масс. Достаточно выбрать там начало координат и это слагаемое будет равно 0.

5-ое слагаемое. Представляет собой энергию взаимодействия поступательного и колебательного движений. Перепишем в виде:

$$\sum_{\alpha=1}^k M_\alpha (\bar{V}_0, \bar{V}_\alpha) = \left(\sum_{\alpha=1}^k M_\alpha \bar{V}_\alpha, \bar{V}_0 \right) = (\bar{P}, \bar{V}_0)$$

Где \bar{P} - суммарный импульс поступательного движения системы. Опять же введя системы отсчета с неподвижным центром масс это слагаемое будет равно нулю.

Условия Экарта

6-ое слагаемое. Представляет собой энергию взаимодействия колебательного и вращательного движений. Перепишем в виде:

$$\sum_{\alpha=1}^k M_\alpha ([\bar{\omega} \times \bar{r}_\alpha], \bar{V}_\alpha) = \left(\sum_\alpha M_\alpha [\bar{r}_\alpha \times \bar{V}_\alpha], \bar{\omega} \right) = (\bar{L}, \bar{\omega})$$

Где \bar{L} - суммарный угловой момент внутримолекулярных колебаний. А само выражение определяют энергию Кориолиса (энергия колебательно-вращательного движения). В общем случае эта величина не равна 0. Поэтому приходится вводить дополнительные упрощения. Распишем угловой момент:

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha} \left(y \frac{\partial z}{\partial t} - z \frac{\partial y}{\partial t} \right) &= 0 \\ \sum_{\alpha} \left(z \frac{\partial x}{\partial t} - x \frac{\partial z}{\partial t} \right) &= 0 \\ \sum_{\alpha} \left(x \frac{\partial y}{\partial t} - y \frac{\partial x}{\partial t} \right) &= 0\end{aligned}$$

В общем случае это неинтегрируемая система. Проинтегрировать ее можно было бы в случае малых колебаний $r_{\alpha} \approx r_{\alpha}^0$. Тогда, проинтегрировав эти уравнения, несложно получить, что $L = 0$. И в этом случае 6-ое слагаемое также обращается в ноль.

Условия равенства нулю углового момента внутримолекулярных колебаний вместе с равенствами нулю импульса и радиус-вектора центра масс называются *Условиями Эккарта*. Если эти условия выполнены, то возможно полное разделения поступательного, колебательного и вращательного типов движений.

$$T_n + E_e = \frac{M\bar{V}_0^2}{2} + \frac{1}{2}\bar{\omega}^+ \mathbf{I} \bar{\omega} + \frac{1}{2} \sum_{ij} T_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (12)$$

Решение ядерной задачи: поступательное движение системы

Начнем решать задачу методом разделения переменных, то есть будем искать волновую функцию в виде:

$$\chi = \chi_{tr} \chi_{vib} \chi_{rot} \quad (13)$$

$$-\frac{p^2}{2m} \nabla_0^2 \chi_{tr} = E_{tr} \chi_{tr} \quad (14)$$

$$\chi_{tr} = A_0 e^{ikr} \quad (15)$$

Таким образом, мы получили решение для поступательного движения молекулы как целого. Вид волновой функции - обыкновенная волна. Собственные значения - непрерывный спектр значений энергии. В следующих лекциях будут рассмотрены более сложные типы движения.

Лекция 3. Вращение молекул

Решение задачи о вращении молекулы как целого

Кинетическая энергия вращения молекулярной системы при выполненных условиях Экарта описывается уравнением:

$$T = \frac{1}{2}\bar{\omega}^+ \mathbf{I} \bar{\omega} \quad (16)$$

В квантовой механике отсутствует понятие угловой скорости ω и вместо него следует использовать угловой момент, который выражается следующим соотношением:

$$\bar{J} = I\bar{\omega} + \bar{L} \quad (17)$$

где \bar{J} - полный угловой момент системы, $I\bar{\omega}$ - угловой момент вращения системы как целого, \bar{L} - угловой момент внутримолекулярный колебаний, I - момент инерции. При выполненных условиях Экарта $L = 0$ и $\omega = \frac{J}{I}$ и подставим в 16:

$$T = \frac{1}{2}\bar{J}^+ \mathbf{I}^{-1} \bar{J} \quad (18)$$

Окончательный вид уравнения для вращательного движения принимает вид:

$$\frac{1}{2}\hat{J}^+ \mathbf{I}^{-1} \hat{J} \chi_{rot} = E_{rot} \chi_{rot} \quad (19)$$

Из удобства рассмотрения в молекулярной системе координат координатные оси (a, b, c) выбираются таким образом, чтобы матрица тензора инерции была диагональной.

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_{aa}} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_{bb}} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_{cc}} \quad (20)$$

Такое выражение вращательного оператора обычно приводят к такому виду:

$$\hat{H}_{rot} = hc(A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2) \quad A = \frac{\hbar}{4\pi I_{aa}c}, B, C \quad (21)$$

где A, B и C - вращательные постоянные. Добавились постоянные Планка, которые ранее были отброшены в атомной безразмерной системе координат.

Утверждение 1. Операторы $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_c$ коммутируют между собой, то есть имеют общую систему собственных функций и собственных значений.

Первый коммутатор $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$ известен из курса квантовой механики. Выписать строгое математическое обоснование равенству нулю для коммутаторов $[\hat{J}_z, \hat{J}_c]$ и $[\hat{J}^2, \hat{J}_c]$ будет трудновато. Поэтому применим следующую цепочку рассуждений. Поскольку в молекулярной системе координат вращение системы как целого отсутствует, то действие оператора \hat{J}_c на волновую функцию не изменяет ее и может быть представлено в виде домножения на некоторую константу. Так как оператор,

описывающий домножение на константу коммутирует и с \hat{J}_z и с \hat{J}^2 , то и заявленные коммутаторы равны 0.

Утверждение 2. Если хотя бы две вращательные постоянные равны между собой, то операторы \hat{H}_{rot} , \hat{J}^2 , \hat{J}_z , \hat{J}_c перестановочны. В противном случае коммутируют только \hat{H}_{rot} , \hat{J}^2 , \hat{J}_z . Коммутатор $[\hat{H}_{rot}, \hat{J}^2] = 0$, что можно показать, применив цепочку рассуждений как в утверждении 1. В самом деле, первый оператор представляет собой домножение волновой функции на какие-то константы в молекулярной системе координат, что нельзя сказать про второй оператор. По аналогичной причине $[\hat{H}_{rot}, \hat{J}_z] = 0$. Рассмотрим коммутатор $[\hat{H}_{rot}, \hat{J}_c]$:

$$[\hat{H}_{rot}, \hat{J}_c] = [A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2, \hat{J}_c] = [B\hat{J}^2 + (A - B)\hat{J}_a^2 + (C - B)\hat{J}_c^2, \hat{J}_c] = (A - B)[\hat{J}_a^2, \hat{J}_c] \quad (22)$$

то есть коммутатор равен нулю, если $A = B$ (или $B = C$ или $A = C$).

$$\hat{J}^2 \chi_{rot} = J(J + 1) \chi_{rot} \quad (23)$$

$$\hat{J}_z \chi_{rot} = M \chi_{rot} \quad (24)$$

$$\hat{J}_c \chi_{rot} = K \chi_{rot} \quad (25)$$

Если $A \neq B \neq C$, то оператор \hat{H}_{rot} коммутирует только с \hat{J}^2 и с \hat{J}_z . И тогда решениями уравнения 19 будут собственные функции этих операторов. Записывают это так $\chi_{rot} = |JM\rangle$. Если $A = B$ (или $B = C$ или $A = C$), то оператор \hat{H}_{rot} коммутирует с \hat{J}^2 , \hat{J}_z и \hat{J}_c . И решениями уравнения 19 будут собственные функции $\chi_{rot} = |JMK\rangle$.

Классификация молекулярных волчков

Сферический волчок. Примерами симметричных волчков служат молекулы высших групп симметрии типа тетраэдра, октаэдра (CH_4, SF_6, C_{60}) $I_{aa} = I_{bb} = I_{cc}$ или $A = B = C$. В этом случае оператор Гамильтона можно упростить, выделив всего одну константу

$$\hat{H}_{rot} = B\hat{J}^2 \quad (26)$$

$$E_{rot} = BJ(J + 1) \quad (27)$$

В данном случае функции, отвечающие вращательным состояниям, будут определяться всеми тремя квантовыми числами: $\chi_{rot} = |JMK\rangle$

Симметричный волчок. Пусть $I_{aa} = I_{bb} \neq I_{cc}$ или $A = B \neq C$. Тогда

$$\hat{H}_{rot} = B(\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2) + C\hat{J}_c^2 = B\hat{J}^2 + (C - B)\hat{J}_c^2 \quad (28)$$

Тогда собственные значения определены:

$$E_{rot} = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 \quad (29)$$

Функции также определены $\chi_{rot} = |JMK\rangle$.

Асимметричный волчок.

$$\hat{H}_{rot} = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 \quad (30)$$

В данном случае выражение для энергии определить тяжело, а функция определена только двумя квантовыми числами $\chi_{rot} = |JM\rangle$.

Лекция 4. Колебания молекул

Решение задачи о колебаниях молекул

Энергия колебательных движений равна сумме кинетической и потенциальной энергий: $E = T_k + E_e$. Кинетическую энергии мы определили в Лекции 2 через так называемые внутренние (естественные) координаты согласно уравнению 11.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} T_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j + E_e \quad (31)$$

$$T_{ij} = \sum_{\alpha} M_{\alpha} \left(\frac{\partial \bar{r}_{\alpha}}{\partial q_i} \right)_0 \left(\frac{\partial \bar{r}_{\alpha}}{\partial q_j} \right)_0 \quad (32)$$

Сразу заметим, что $T_{ij} = T_{ji}$, то есть матрица симметричная. В квантовой механике вместо скорости принято использовать импульс, который связан со скоростью простым соотношением: $p = m \frac{dq}{dt}$.

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} T_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{T_{ij}}{m_i m_j} p_i p_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij} p_i p_j \quad (33)$$

Аналогично можно представить выражение для потенциальной энергии, а именно:

$$E_e = E_e^0 + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (34)$$

Первое слагаемое - это некоторая постоянная. Поскольку мы рассматриваем системы вблизи положения равновесия, вторым слагаемым (производная минимума) также можно пренебречь. Остаются слагаемые со вторыми и с производными более высоких порядков. Ограничимся только вторыми производными.

$$E_e = \frac{1}{2} \sum_{ij} u_{ij} q_i q_j \quad (35)$$

Здесь u_{ij} - силовые постоянные. Сделаем следующее утверждение, опустив сложные математические преобразования.

Утверждение 1. Существует такое линейное преобразование $\mathbf{q} = \mathbf{LQ}$, что матрицы коэффициентов и для кинетической и для потенциальной энергий приводятся одновременно к диагональному виду так, что:

$$\hat{H}_{vib} = \frac{1}{2} \sum_i^{3K-6} (P_i^2 + \lambda_i Q_i^2) = \sum_i^{3K-6} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right) = \sum_i^{3K-6} \hat{h}_{vib} \quad (36)$$

Из этого выражения следует, что гамильтониан колебаний молекулярной системы можно представить в виде суммы независимых гармонических осцилляторов. Q_i - нормальные координаты, представляющие собой некоторую "удачную" линейную

комбинацию естественных координат q_i . Матрица \mathbf{L} определяет форму нормальных колебаний.

При этом уравнение Шрёдингера для колебательной задачи допускает разделение переменных. Другими словами решение уравнения

$$\sum_i^{3K-6} \hat{h}(Q_i) \chi(Q_1, Q_2, \dots) = E(Q_i) \chi(Q_1, Q_2, \dots)$$

можно искать в виде $\chi(Q_1, Q_2, \dots) = \chi(Q_1) \chi(Q_2) \dots$. Тогда волновые функции $\chi(Q_i)$ будут решениями простых задач о гармоническом осцилляторе $\hat{h}(Q_i) \chi(Q_i) = E(Q_i) \chi(Q_i)$. Волновая функция колебаний молекул будет произведением этих простых решений $\chi_{vib} = \prod_i^{3k-6} \chi(Q_i)$, а энергия колебательной системы определяется суммой энергий независимых гармонических осцилляторов: $E_{vib} = \sum \varepsilon_i$, где $\varepsilon_i = \hbar\omega(v_i + 1/2)$. Напомним, что у гармонического осциллятора энергия нулевого уровня не равна нулю.

Колебательные уровни молекулярной системы

Колебательные уровни молекулярной системы классифицируют следующим образом:

- 1) Основной колебательный уровень. Все $v = 0$. Записывается, например, для трех нормальных координат (три атома) как $(0, 0, 0)$.
- 2) Фундаментальный колебательный уровень. Все v равны 0, кроме одного $v_i = 1$. Записывается так $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$.
- 3) Обертоны. Все v равны 0, кроме одного $v_i > 1$. Записывается так, например, $(0, 2, 0)$.
- 4) Составные. Более сложные ситуации.

Лекция 5. Ангармонизм

Уточнение модели колебаний: теория возмущений

Для уточнения модели в потенциале, определяющем движение ядер, следует учесть при разложении в ряд Тейлора члены более высокого порядка (третьего и четвертого).

$$E_e = E_e|_{min} + \frac{1}{2} \sum_i Q_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} g_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} h_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \quad (37)$$

где g_{ijk} и h_{ijkl} соответствующие производные третьего и четвертого порядков в точке минимума. Рассмотрим задачу с точки зрения теории возмущений, для этого будем считать, что в разложении ряда Тейлора члены третьего и более высоких порядков являются некоторой возмущающей добавкой к оператору Гамильтона, отвечающему потенциальной энергии и определенному в предыдущей лекции в виде суммы независимых гармонических осцилляторов:

$$\hat{V}' = \frac{1}{3!} \sum_{ijk} g_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} h_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \quad (38)$$

$$\hat{H}_{vib}^{(0)} = \sum_i^{3K-6} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right) \quad (39)$$

$$\hat{H}_{vib} = \hat{H}_{vib}^{(0)} + \hat{V}' \quad (40)$$

Сразу оговорим некоторые ограничения в применимости теории возмущений. Возмущающая добавка должна быть небольшой, колебательные уровни должны между собой слабо взаимодействовать, что означает, что их энергии сильно различаются. Рассмотрим в качестве примера молекулу воды. У молекулы воды 3 атома, следовательно, ее можно представить в виде $3K - 6 = 3$ независимых гармонических осцилляторов. Эти колебания в случае молекулы воды являются симметричными $\nu_s = 3657 \text{ см}^{-1}$ и антисимметричными $\nu_{as} = 3756 \text{ см}^{-1}$ валентными, отвечающие синхронному и асинхронному изменению длин связей, и деформационное $\delta = 1595 \text{ см}^{-1}$, отвечающее изменению валентного угла. Из диаграммы видно, что колебательные уровни слабо между собой взаимодействуют в виду существенных различий по энергии (больше 100 см^{-1}). Поэтому можно применять теорию возмущений.

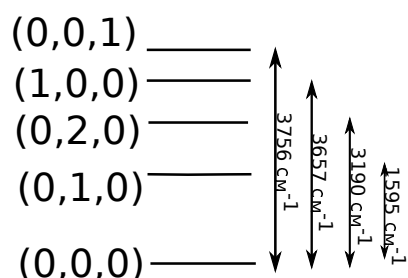


Рис. 3. Колебательные уровни молекулы воды

Прежде чем приступить к анализу возбуждающей добавки, необходимо вспом-

нить решение задачи о гармоническом осцилляторе.

$$\chi(v, Q_i) = \text{const} \frac{1}{\sqrt{2^v \cdot v!}} H_v(\gamma Q_i) e^{-\frac{\gamma^2 Q_i^2}{2}} = N_v H_v(\gamma Q_i) e^{-\frac{\gamma^2 Q_i^2}{2}} \quad (41)$$

$$\chi_{vib} = \prod_i^{3k-6} \chi(Q_i) \quad (42)$$

$$E_{vib} = \sum \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3k-6} \hbar\omega(v_i + 1/2) \quad (43)$$

Также нужно дополнительно вспомнить, что волновые функции в решении задачи о гармоническом осцилляторе ортогональны и ортонормированы, а для полиномов Эрмита выполняется рекуррентное соотношение:

$$xH_v(x) = vH_{v-1}(x) + \frac{1}{2}H_{v+1}(x) \quad (44)$$

Тогда, подставив в выражение 41, получим рекуррентное соотношение для волновых функций:

$$Q\chi_v(Q) = \frac{1}{\gamma} \left(\sqrt{\frac{v}{2}} \chi_{v-1}(Q) + \sqrt{\frac{v+1}{2}} \chi_{v+1}(Q) \right) = a_1 \chi_{v-1} + a_2 \chi_{v+1} \quad (45)$$

Для дальнейшего анализа необходимо также выражение для $Q^2\chi_v(Q)$, которое можно получить домножением выражения 45. Тогда в правой части получится сумма $Q\chi_{v-1}(Q)$ и $Q\chi_{v+1}(Q)$ с какими-то коэффициентами. Повторное применение рекуррентного соотношения даст в итоге сумму $\chi_{v-2}(Q)$, $\chi_v(Q)$, $\chi_{v+2}(Q)$ с некоторыми коэффициентами:

$$Q^2\chi_v(Q) = b_1\chi_{v-2}(Q) + b_2\chi_v(Q) + b_3\chi_{v+2}(Q) \quad (46)$$

Поправка к энергии в первом порядке теории возмущений определяется соотношением:

$$E_{vib}^{(1)} = \langle \chi_{vib}^{(0)} | \hat{V}' | \chi_{vib}^{(0)} \rangle \quad (47)$$

Волновые функции, отвечающие решению задачи о гармоническом осцилляторе, зависят от внутренней координаты и от колебательного волнового числа. Подставив выражение 38 в выражение 47, получим сумму разнообразных интегралов вида:

$$\langle \chi_{v_1}(Q_1) \chi_{v_2}(Q_2) \chi_{v_3}(Q_3) | Q_1^{k_1} Q_2^{k_2} Q_3^{k_3} | \chi_{v_1}(Q_1) \chi_{v_2}(Q_2) \chi_{v_3}(Q_3) \rangle \quad (48)$$

$$\langle \chi_{v_1}(Q_1) \chi_{v_2}(Q_2) \chi_{v_3}(Q_3) \chi_{v_4}(Q_4) | Q_1^{k_1} Q_2^{k_2} Q_3^{k_3} Q_4^{k_4} | \chi_{v_1}(Q_1) \chi_{v_2}(Q_2) \chi_{v_3}(Q_3) \chi_{v_4}(Q_4) \rangle \quad (49)$$

Путем разделения переменных можно перейти от таких элементов к произведениям интегралов вида:

$$\prod_{i=1}^p \langle \chi_{v_j}(Q_j) | Q_j^{k_j} | \chi_{v_j}(Q_j) \rangle \quad (50)$$

Теперь проанализируем эти интегралы при различных p от 0 до 4. Очевидно, что при $p = 0$ интеграл равен 1. При $p = 1$ данное интеграл принимает вид $\langle \chi_v | Q \chi_v \rangle$,

который, учитывая выражение 45 будет равен 0, поскольку под интегралом будет сумма произведений разных ортогональных функций. При $p = 2$ интеграл принимает вид $\langle \chi_v | Q^2 \chi_v \rangle = \langle Q \chi_v | Q \chi_v \rangle = \langle a_1 \chi_{v-1} + a_2 \chi_{v+1} | a_1 \chi_{v-1} + a_2 \chi_{v+1} \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \left(v + \frac{1}{2} \right)$. При $p = 3$ аналогично $p = 1$ получим под интегралом 0, вследствие интегрирования произведений разных функций. И, наконец, при $p = 4$ получим $\langle \chi_v | Q^4 \chi_v \rangle = \langle Q^2 \chi_v | Q^2 \chi_v \rangle$, руководствуясь точным аналитическим выражением 46, получим (без доказательства) $\langle \chi_v | Q^4 \chi_v \rangle = \frac{3}{4\gamma^4} \left(\left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right)$.

Мы проанализировали отдельные интегралы для разных ситуаций, но необходимо проанализировать и их произведения 50. В случае учета поправки кубических членов выражения 38 можно третью степень представить как произведение или нулевой степени на третью или первой степени на вторую. В обоих случаях произведение будет равно 0, так как один из сомножителей имеет $p = 1$ или $p = 3$ равное 0. Таким образом, в теории возмущений первого порядка кубический член не вносит вклада в поправку по энергии.

В случае учета поправки членов четвертой степени поправка $E_{vib}^{(1)}$ уже не будет равна 0, поскольку четвертую степень можно представить в виде произведения неравных нулю интегралов с $p = 2$, $p = 4$ и $p = 0$. Результатом будет:

$$E_{vib}^{(1)} = \sum_{i < j} h_{ij} \frac{1}{\gamma_i^2} \frac{1}{\gamma_j^2} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \frac{3}{2\gamma^4} \left(\left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right) \quad (51)$$

Выпишем результирующее выражение для энергии:

$$E_{vib} = E_{vib}^{(0)} + E_{vib}^{(1)} = X_0 + \sum X_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum X_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) \quad (52)$$

Резонанс Ферми

Теперь рассмотрим ситуацию, когда в молекуле имеются колебательные уровни близкие по энергии. В этом случае взаимодействие между уровнями будет велико. В данном случае будет очень велика вторая поправка в теории возмущений, у которой в знаменателе стоит разница энергий. Для анализа также можно использовать вариационный метод. Допустим, два уровня $\chi_1(0, 2, 0)$ и $\chi_2(1, 0, 0)$ близки по энергии. Тогда можно попробовать искать решение в виде $\chi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$. Учитывая, что $\hat{H}_{vib} = \hat{H}_{vib}^{(0)} + \hat{V}'$ и $\hat{H}_{vib} \chi_{vib} = E_{vib} \chi_{vib}$, то полученная система $\mathbf{H}\mathbf{C} = E\mathbf{S}\mathbf{C}$ будет решаться через вековое уравнение $\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$. В данном случае решениями системы будут следующими $c_1 \approx c_2$ и $c_1 \approx -c_2$. Физический смысл данного решения прост: при возбуждении какой-то одной колебательной моды энергия может быть почти полностью передана на другую колебательную моду. Это явление носит название *резонанс Ферми*. В данном случае экспериментально в колебательных спектрах будет наблюдаться снижение интенсивности фундаментального уровня (1 0 0) и существенное повышение интенсивности обертона (0 2 0), который обычно в спектрах имеет очень низкую интенсивность, другими словами, относительные веса вкладов разных колебаний сильно изменяются.

Потенциал Морзе

Представление колебаний двухатомной молекулы в виде гармонического осциллятора (и многоатомной молекулы как суммы гармонических осцилляторов) дает верный результат только вблизи положения равновесия. Для случаев вдали от положения равновесия используют модель ангармонического осциллятора в виде *потенциала Морзе*.

$$V_m = D(1 - e^{-\beta(r-r_0)^2}) = D(1 - e^{-\beta q})^2 \quad (53)$$

Уравнение Шрёдингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q^2} + D(1 - e^{-\beta(Q-Q_0)})^2 \psi = E\psi \quad (54)$$

Решение уравнения Шрёдингера:

$$E(v) = hc\left(\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2\right) = hcG(v) \quad (55)$$

где $\omega_e = \beta\hbar\sqrt{\frac{2D}{\mu}}$ - гармоническая частота, $\omega_e x_e = \frac{\beta^2\hbar^2}{2\mu}$ - ангармоническая поправка.

Лекция 6. Движения большой амплитуды

Условия Сейвица

Ранее мы ограничились рассмотрением внутримолекулярных движений небольшой амплитуды - колебаний отдельных частей молекулы друг относительно друга. На практике помимо колебаний в молекулах могут быть совсем иные типы внутримолекулярных движений, никак не попадающих под модель колебаний гармонического осциллятора. Примерами могут служить внутримолекулярная инверсия в молекуле аммиака и вращение одной метильной группы относительно другой в молекуле этана. В более сложных молекулах также следует ожидать движений, отвечающих этим простым примерам: инверсия и поворот одной функциональной группы относительно другой вокруг связи. В этой лекции мы рассмотрим внутримолекулярное вращение.

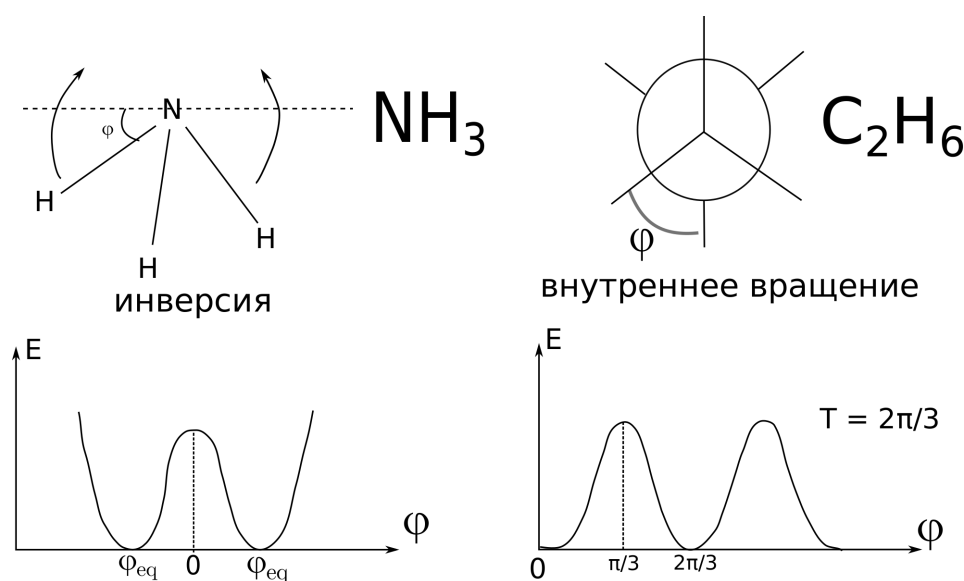


Рис. 4. Инверсия аммиака и внутреннее вращение молекулы этана

Для начала определимся с оператором Гамильтона молекулярной системы. Хотелось бы, чтобы этот оператор не очень сильно отличался от оператора Гамильтона без движения с большой амплитудой.

$$\hat{H} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{la} = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 + \sum_i^{3K-7} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right) + \hat{H}_{la} \quad (56)$$

Здесь появился новый оператор \hat{H}_{la} , отвечающий энергии движения с большой амплитудой, для этого движения зарезервирована 1 координата (из суммы операторов гармонических осцилляторов убрали 1 координату, стало $3k - 7$). Здесь необходимо помимо условий Эккарта, которые были сформулированы ранее, добавить еще дополнительные условия независимости внутреннего вращения от колебаний или вращений молекулы как целого. Чтобы сделать это движение независимым

от вращения молекулы как целого, необходимо потребовать, чтобы момент, обусловленный этим движением, был нулевым ($J_{l\alpha} = 0$). Чтобы сделать это движение независимым от колебаний, необходимо потребовать выполнение условий Сейвица $\sum_{\alpha} M_{\alpha} \left(\left(\bar{r}_{\alpha} - \bar{r}_{\alpha}^{(0)}(\phi) \right), \frac{\partial \bar{r}_{\alpha}^{(0)}}{\partial \phi} \right) = 0$. Первый множитель скалярного произведения - это изменение радиус-вектора ядра по отношению к его значению в опорной конфигурации (Эти конфигурации выбираются в качестве начала отсчета движения с большой амплитудой таким образом, чтобы аналитические выражения для потенциалов были максимально простыми с учетом возможной симметрии задач. В случае инверсии и внутреннего вращения такие конфигурации отмечены "0" на рис 4). Второй вектор - это изменение радиус-вектора ядра с номером α при изменении угла. Словами эти условия можно описать как: изменения радиус-векторов ядер при всех колебаниях и изменения радиус-векторов ядер при изменении углов, определяющих движение большой амплитуды, должны быть ортогональны, либо скомпенсированы и в сумме с учетом их масс давать 0.

Задача о внутреннем вращении

Разобравшись с условиями выделения гамильтониана, отвечающего движению большой амплитуды, рассмотрим какие же операторы кинетической и потенциальной энергий входят в этот гамильтониан. Для внутреннего вращения в молекуле этана известен вид кривой потенциальной энергии (рис. 4). Это некоторая периодическая функция (синус или косинус) с периодом $3\pi/2$. Потенциальную энергию в общем случае можно искать в виде суммы косинусов:

$$V = \sum_n \frac{V_0}{2} (1 - \cos n\varphi) \quad (57)$$

Теперь рассмотрим кинетическую энергию. Очевидно, что для системы из двух тел она складывается из:

$$T = \frac{I_1 \omega_1^2}{2} + \frac{I_2 \omega_2^2}{2} \quad (58)$$

Учитывая условие $J = I_1 \omega_1 + I_2 \omega_2 = 0$, выполним замену $\omega = \omega_1 - \omega_2$ - скорость относительно поворота одной группы относительно другой. Выполнив некоторые математические преобразования, окончательно получим выражение для кинетической энергии:

$$T = \frac{1}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \omega^2 = I \omega^2 \quad (59)$$

где I - приведенный момент инерции по аналогии с приведенной массой в задаче о гармоническом осцилляторе. Теперь вспомним, что в квантовой механике угловая скорость не используется, вместо нее принято использовать угловой момент, который связан с угловой скоростью простым соотношением: $J = \frac{\partial T}{\partial \omega}$ или $J = I\omega$. Тогда

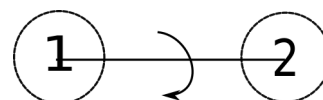


Рис. 5. Модель молекулы этана

кинетическая энергия в классической и квантовой механике соответственно будет выглядеть, учитывая $\hat{J} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$:

$$T = \frac{J^2}{2I} \quad \Rightarrow \quad \hat{T} = \frac{\hbar^2}{2I} \hat{J}^2 = hc \frac{\hbar}{4\pi I c} \hat{J}^2 = R \hat{J}^2 \quad (60)$$

где R - постоянная внутреннего вращения по аналогии с вращательными постоянными. Окончательный вид задачи о внутреннем вращении:

$$\hat{H}_{la} = R \hat{J}^2 + \sum_n \frac{V_0}{2} (1 - \cos n\varphi) \quad (61)$$

$$\hat{H}_{la} \chi_{la} = E_{la} \chi_{la} \quad (62)$$

Частные случаи задачи о внутреннем вращении

Для анализа поставленной задачи рассмотрим некоторые частные ситуации.

1) *Свободное вращение.* Система почти не чувствует потенциального барьера и им можно пренебречь в операторе Гамильтона. Тогда решение уравнения тривиально:

$$\hat{H}_{la} = R \hat{J}^2 \quad E_{la,k} = kR^2 \quad \chi_{la,k} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik\varphi} \quad (63)$$

Энергетическая диаграмма уровней энергии представлена на Рис.6. Величина $R(\text{Me}) = 9.5 \text{ см}^{-1}$ - это как раз энергия перехода с нулевого на первый энергетический уровень при свободном вращении. Следовательно, если величина энергетического барьера превосходит эту величину, то свободное вращение оказывается затрудненным.

2) *Крутильные колебания.* Этот случай - полная противоположность предыдущей ситуации. Здесь энергетический барьер настолько велик, что система может совершать лишь небольшие колебания относительно некоторой равновесной конформации. Если изменение угла очень незначительно, то периодические функции (косинус потенциала) можно разложить в ряд Тейлора около положения равновесия (в случае для этана).

$$\frac{V_0}{2} (1 - \cos 3\varphi) = \frac{V_0}{2} \left(1 - \left(1 - \frac{(3\varphi)^2}{2} + \dots \right) \right) \approx \frac{9V_0}{4} \varphi^2 \quad (64)$$

Тогда оператор Гамильтона принимает вид:

$$\hat{H}_{la} = R \hat{J}^2 + \frac{1}{2} \frac{9V_0}{2} \varphi^2 = -R \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{2} \frac{9V_0}{2} \varphi^2 \quad (65)$$

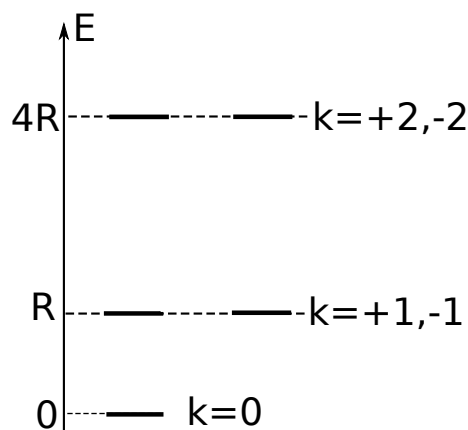


Рис. 6. Энергетические уровни при свободном вращении

Этот оператор с точностью до констант напоминает оператор Гамильтона в задаче о гармоническом осцилляторе. Используя решение задачи о гармоническом осцилляторе, выпишем решение:

$$E_m = 3\sqrt{V_0 R} \left(m + \frac{1}{2} \right) \quad (66)$$

3) *Заторможенное вращение.* Это промежуточная ситуация между крутильными колебаниями и свободным вращением, когда приходится выписывать оператор Гамильтона в полном виде (уравнение 61) без упрощений. В этом случае используют вариационный подход, выбрав в качестве модельной задачи - задачу о свободном вращении. Функции 63 используются в качестве базиса $\chi_{la} = \sum c_k \chi_k^{(0)}$. Уравнение Гамильтона сводится к решению системы уравнений $\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}$.

Лекция 7

Электронно-колебательное взаимодействие

Основные положения теории представлений

Определение 1. Представление группы G - группа матрица $\Gamma(g_1), \Gamma(g_2), \dots, \Gamma(g_n)$, при этом каждому элементу g_i группы G ставится в соответствие матрица $\Gamma(g_i)$, и из равенства $g_i g_j = g_k$ следует равенство $\Gamma(g_i)\Gamma(g_j) = \Gamma(g_k)$.

В качестве матриц для представления группы подходят именно унитарные матрицы, удовлетворяющие соотношению $A^+ A = 1$.

Заметим, что матрицы представлений могут меняться при переходе от одного базисного набора векторов к другому. В таком случае, целесообразно использовать не группу матриц, а характер - вектор-столбец, составленный из следов матриц представления.

Определение 2. След матрицы - сумма диагональных элементов матрицы.

$$\text{tr} A = \sum_{i=1}^n A_{ii} \quad (67)$$

Определение 3. Характер представления - совокупность следов матриц представления (обозначается как χ_Γ). Его проще всего представить как вектор (обычно столбец). Тогда след матрицы представления, отвечающей какому-то элементу, будем обозначать как $\chi_\Gamma(g)$ (можно также называть характером представления для операции g).

Эквивалентные представления (представления в разных базисах) имеют один и тот же след. След также инвариантен для сопряженных элементов группы G .

Определение 4. Сопряженные элементы - элементы группы, связанные соотношением $g_k = g_i^{-1} g_j g_i$, где g_i, g_j, g_k - элементы группы G .

Рассмотрим ситуацию, когда часть векторов базиса не преобразуется матрицами представления. На языке линейной алгебры, это утверждение означает, что матрица представления имеет блочно-диагональный вид:

$$\hat{g}(e_1, e_2, \dots, e_n) = (e_1, e_2, \dots, e_n)\Gamma(g) \quad (68)$$

$$\Gamma(g) = \begin{vmatrix} \Gamma_I(g) & 0 \\ 0 & \Gamma_{II}(g) \end{vmatrix} \quad (69)$$

Здесь \hat{g} - некоторая операция симметрии, а $\Gamma(g)$ - ее матрица представления. Пишут: $\Gamma(g) = \Gamma_I(g) \oplus \Gamma_{II}(g)$ - объединение представлений, действующих на разных подпространствах.

Определение 5. Подпространство $R_k \subset R_n$ инвариантно относительно представления $\Gamma(g)$, если для каждой матрицы представления $\Gamma(g_i)$ выполнено $\forall \mathbf{r} \in R_k \quad \mathbf{r}\Gamma(g_i) \in R_k$

Определение 6. Приводимое представление - представление Γ на пространстве R_n , содержащем инвариантное подпространство относительно матриц представления. Другими словами, это такое представление, для которого можно подобрать эквивалентное преобразование, что его матрицы станут блочно-диагональными.

Операции симметрии в выбранном матричном представлении могут никак не изменять часть векторов базиса. Эта часть векторов базиса, которая преобразуется сама в себя, и будет инвариантной относительно матриц представления. Простой пример - точечная группа C_{3v} . В нее входит тождественное преобразование E , поворотная ось третьего порядка C_3 и три вертикальные плоскости симметрии σ_v . Очевидно, что любой вектор в плоскости xOy так в этой плоскости и останется при любом преобразовании симметрии. Также любой вектор на оси Oz при любом преобразовании останется на оси Oz . Плоскость xOy и ось Oz инвариантны относительно представлений точечной группы симметрии C_{3v} .

Определение 7. Неприводимое представление – это представление, которое не может быть представлено в виде прямой суммы.

Неприводимые представления классифицируют следующим образом:

A и B - одномерное, симметричное и антисимметричное относительно поворотной оси C_n

E - двумерное

F - трехмерное

1 или 2 - симметричное или антисимметричное относительно плоскости σ_v

g или u - симметричное или антисимметричное относительно инверсии

штрих или два штриха - симметричное или антисимметричное относительно плоскости σ_h

Для того, чтобы определить какие неприводимые представления и в каком количестве входят в данную точечную группу, достаточно воспользоваться таблицами характеров точечных групп. Выпишем два вспомогательных утверждения, которые помогают при построении таблиц характеров точечных групп.

Теорема 1 (Бернсайд). Для группы G конечного порядка N сумма квадратов размерностей n_i неэквивалентных неприводимых представлений равна порядку группы:

$$\sum n_i^2 = N \quad (70)$$

Теорема 2 (ортогональность характеров представлений).

$$\frac{1}{N}(\chi_{\Gamma_1}, \chi_{\Gamma_2}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \chi_{\Gamma_1}(g_i) \chi_{\Gamma_2}(g_i) = \delta_{\Gamma_1 \Gamma_2} \quad (71)$$

Из соотношения ортогональности можно легко получить соответствующий коэффициент в разложении приводимого представления по неприводимым:

$$m_j = \frac{1}{N}(\chi_{\Gamma_j}, \chi_{\Gamma}) \quad (72)$$

Формы нормальных колебаний

Колебательный гамильтониан инвариантен относительно любой операции симметрии, следовательно, операции симметрии в своем операторном виде коммутируют с колебательным гамильтонианом и имеют общую систему собственных функций. Следствием этого колебательные движения в виде изменения нормальных ко-

ординат (которые представляют собой линейную комбинацию естественных координат - изменение углов, длин связей) преобразуются согласно неприводимым представлениям точечной группы равновесной конфигурации молекулы (поскольку колебательную задачу решали вблизи положения равновесия).

Теперь временно вернемся к описанию движения радиус векторов в молекулярной системе координат. Как мы помним из лекции 2, движение может быть разложено в виде суммы поступательного, вращательного и колебательного движений:

$$\delta \vec{r}_\alpha = \delta \vec{R}_0 + [\delta \vec{\varphi} \times \vec{r}_\alpha] + \delta \vec{r}_\alpha \quad (73)$$

$$\delta \begin{pmatrix} \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2 \\ \dots \\ \vec{r}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta \vec{R}_0 \\ \delta \vec{R}_0 \\ \dots \\ \delta \vec{R}_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \delta \vec{\varphi} \times \vec{r}_1 \\ \delta \vec{\varphi} \times \vec{r}_2 \\ \dots \\ \delta \vec{\varphi} \times \vec{r}_n \end{pmatrix} + \sum_{i=1}^{3k-6} \begin{pmatrix} \delta \vec{r}_1 \\ \delta \vec{r}_2 \\ \dots \\ \delta \vec{r}_n \end{pmatrix} \quad (74)$$

Базисные векторы, отвечающие разным типам движений, совершенно независимы. Следовательно, по определению приводимого представления:

$$\Gamma = \Gamma_{tr} + \Gamma_{rot} + \Gamma_{vib} \quad (75)$$

Необходимо выяснить представление, осуществляемое сразу всеми колебательными координатами (полное колебательное представление). При рассмотрении характеров можно ограничиться только теми ядрами, которые остаются на месте при преобразовании симметрии, поскольку только в случае если они преобразуются в сами себя и у них будут диагональные элементы в матрице представлений и ненулевой итоговый след. При этом все представления будем искать сразу в виде характеров, поэтому можно выбрать абсолютно любую систему координат, пусть это будут декартовы координаты XYZ .

Очевидно, что при тождественном преобразовании все координаты, во-первых, остаются неизменными, во-вторых, остаются на месте. Отсюда в полном колебательном представлении характер у такого преобразования будет $3K - 6$. При инверсии все ядра меняют знак на противоположный. Если в молекуле имеется ядро, которое находится в центре инверсии, то характер такого представления будет -3 , в противном случае -0 .

При повороте вокруг оси симметрии (обычно это ось Z) координаты преобразуются матрицей поворота:

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

След этой матрицы составляет $2 \cos \varphi + 1$. Для N_C ядер, лежащих на оси, это число составит $N_C(2 \cos \varphi + 1)$. Два ядра из N_C следует исключить, по причине того, что туда входят все $3K$ ядер, а вращательное и поступательное движение следует отбросить. Итого: $(N_C - 2)(2 \cos \varphi + 1)$

При зеркальном повороте вокруг оси симметрии (обычно это ось Z) координаты преобразуются аналогичной матрицей поворота, разве что отражение вдоль плос-

кости XOY приводит к изменению знака координаты Z на противоположный:

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

След этой матрицы составляет $2 \cos \varphi - 1$. Для N_S ядер, лежащих на оси, это число составит $N_S(2 \cos \varphi - 1)$. Подобно инверсии N_S равно либо 0, либо 1. Частный случай - плоскость симметрии $\varphi = 0$ и число представлений составит N_σ .

Подведем итог:

	E	i	σ	C_n	S_n
Γ	$3K - 6$	$-3N_i$	N_σ	$(N_C - 2)(2 \cos \varphi + 1)$	$N_S(2 \cos \varphi - 1)$

Пример. Молекула аммиака, группа симметрии C_{3v} .

Приведем таблицу характеров группы C_{3v} . Также выпишем, руководствуясь алгоритмом, приведенным выше, полное колебательное представление. Далее раскладывая это приводимое представление по неприводимым, используя формулу 72, получим

$$\Gamma = 2A_1 + 2E$$

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_{vib}	6	0	2

Пример. Молекула воды, группа симметрии C_{2v} .

Приведем таблицу характеров группы C_{2v} . Также выпишем, руководствуясь алгоритмом, приведенным выше, полное колебательное представление. Заметим, что в одной плоскости симметрии сохраняются три атома, а в другой - только один. Далее раскладывая это приводимое представление по неприводимым, используя формулу 72, получим

$$\Gamma = 2A_1 + B_1$$

	E	C_2	σ_v^I	σ_v^{II}
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
	E	C_2	σ_v^I	σ_v^{II}
Γ_{vib}	4	1	3	1

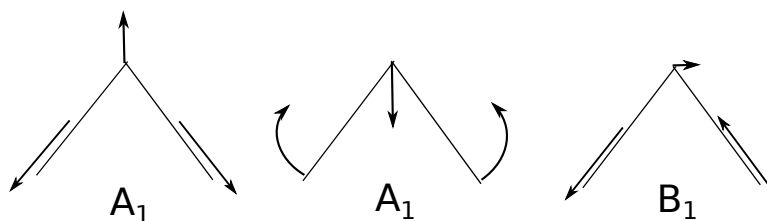


Рис. 7. Колебания молекулы воды

Прямое произведение представлений

Определение 8. Прямое произведение представлений. Пусть есть два представления в двух разных базисах: Γ_a с матрицами $\Gamma_a(g)$, φ_i - его базис размерности m , Γ_b

с матрицами $\Gamma_b(g)$, ψ_i - его базис размерности n . Найдем, по какому представлению будет преобразовываться (т.е. с помощью каких матриц будет преобразовываться), базис из функций $\varphi_i\psi_i$ размерности mn . Это представление и называется прямым произведением представлений $\Gamma_c = \Gamma_a \otimes \Gamma_b$.

Результатом будет представление, матрицы которого имеют размерность mn . Например, если два представления заданы в двумерных базисах и соответствующая матрица представления 2 на 2, то матрицей произведения будет уже матрица 4 на 4. Отметим также, что след матрицы представления построенной на произведении двух базисов вычисляется как произведение соответствующих следов матриц исходных представлений, что очень удобно:

$$\chi_{\Gamma_c} = \chi_{\Gamma_a} \chi_{\Gamma_b} \quad (76)$$

Для дальнейшего анализа симметрии волновых функций сформулируем следующие утверждения:

Теорема 3. Интеграл по всему конфигурационному пространству (т.е. от $-\infty$ до $+\infty$) любого неприводимого представления равен 0, кроме полносимметричного.

В самом деле, если мы посмотрим на определения таких неприводимых одномерных представлений как A_2, B_1, B_2 , то они заданы как нечетные функции. Следовательно, интеграл по всему конфигурационному пространству функций их базисов будет равен 0. Без доказательства примем, что это верно и для всех других представлений.

Теорема 4. Прямое произведение двух различных неприводимых представлений не содержит полносимметричного.

Предположим, что прямое произведение двух различных неприводимых представлений i и j таки содержит полносимметричное и найдем коэффициент перед ним по формуле 72

$$m_k = \frac{1}{N} (\chi_{\Gamma_k}, \chi_{\Gamma})$$

где m_k - коэффициент перед полносимметричным представлением в сумме. Учитывая, что характер полносимметричного представления равен единице, а следы прямого произведения равны произведению следов множителей, получим:

$$m_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \chi_{\Gamma_k} \chi_{\Gamma_i} \chi_{\Gamma_j} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \chi_{\Gamma_i} \chi_{\Gamma_j} = \delta_{ij} = 0$$

что и требовалось доказать.

Теперь рассмотрим матричный элемент полносимметричного оператора \hat{A} : $\langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle$. Согласно теореме 3 этот интеграл не равен нулю, когда в представлении этого произведения функций содержится полносимметричное представление. Согласно теореме 4 это возможно только в том случае, если функции ψ_i и ψ_j относятся к одному неприводимому представлению.

Электронно-колебательное взаимодействие. Эффект Яна-Теллера

Для анализа электронно-колебательного взаимодействия рассмотрим электронный гамильтониан вблизи некоторого минимума на поверхности потенциальной энергии. В рамках теории возмущений будем считать, что гамильтониан слабо зависит от колебаний. В таком случае его или электронную энергию можно разложить в ряд Тейлора вблизи некоторой равновесной точки:

$$\hat{H}_e(Q) = \hat{H}_e^{(0)}(Q) + \sum \hat{V}_i Q_i + \dots \quad \hat{V}_i = \left. \frac{\partial H_e}{\partial Q} \right|_{(0)} \quad (77)$$

Поскольку оператор Гамильтона должен быть полносимметричным, то по полносимметричному представлению должно приводиться и каждое слагаемое в этом разложении. Тогда, согласно теореме 4, \hat{V}_i и Q_i должны приводиться по одному и тому же неприводимому представлению.

Поправка в теории возмущений первого порядка составляет:

$$E^{(1)} = Q_i \langle \psi_0 | \left. \frac{\partial H_e}{\partial Q} \right| \psi_0 \rangle + \dots \quad (78)$$

где Q_i - зависящее от ядерных координат, вынесли за пределы интегрирования по координатам электронов.

1. Невырожденный. Функции ψ_0 преобразуются по одномерному неприводимому представлению, поэтому их квадрат преобразуется по полносимметричному представлению. Следовательно, $\frac{\partial H_e}{\partial Q}$ а, значит, и Q_i преобразуется по одномерному неприводимому представлению. В этом случае энергия системы изменяется, но полносимметричное колебание не может изменить конфигурацию молекулы.

2. Вырожденный. Представление квадрата функций ψ_0 хотя и содержит полносимметричное представление также может содержать и другие, в том числе многомерные неприводимые представления. Поэтому $\frac{\partial H_e}{\partial Q}$ а, значит, и Q_i могут описывать не только полносимметричные колебания, но и другие, нарушающие симметрию молекулы. Мы выяснили, что в этом случае существуют колебания нарушающие симметрию системы.

Эффект Яна-Теллера 1-ого порядка: В вырожденном электронном состоянии любая высокосимметричная конфигурация молекулы неустойчива. Всегда найдется такое колебание, которое, искажая молекулу, понизит её энергию.

Лекция 8

Колебательно-вращательное взаимодействие

Самый простой способ учесть влияние колебаний на вращение - это воспользоваться теорией возмущений в первом порядке приближения. Для этого найдем среднее значение вращательной постоянной в выбранном колебательном состоянии. Будем рассматривать двухатомную молекулу с моментом инерции $I = \mu r^2$, где $r = r_e + Q$, r_e - равновесное значение межъядерного расстояния, Q - его изменение (нормальная координата).

$$\langle \chi_v | B | \chi_v \rangle = \langle \chi_v | \frac{h}{8\pi^2 I_c} | \chi_v \rangle = \langle \chi_v | \frac{h}{8\pi^2 \mu (r_e + Q)^2 c} | \chi_v \rangle = \frac{h}{8\pi^2 c r_e^2 \mu} \langle \chi_v | \frac{1}{1 + \frac{Q^2}{r_e^2}} | \chi_v \rangle \quad (79)$$

Вспомним разложение в ряд Тейлора выражения под интегралом:

$$\frac{1}{(1+x)^2} = 1 - 2x + 3x^2 + \dots$$

$$\frac{h}{8\pi^2 c r_e^2 \mu} \langle \chi_v | \frac{1}{1 + \frac{Q^2}{r_e^2}} | \chi_v \rangle = \frac{h}{8\pi^2 c r_e^2 \mu} \left(\langle \chi_v | 1 | \chi_v \rangle - \langle \chi_v | 2 \frac{Q}{r_e} | \chi_v \rangle + \langle \chi_v | 3 \frac{Q^2}{r_e^2} | \chi_v \rangle \right) \quad (80)$$

Если обратиться к модели гармонического осциллятора, то первый интеграл равен единице, второй - нулю, а третий (из лекции 5) $\frac{3}{r_e^2} \frac{1}{\gamma^2} \left(v + \frac{1}{2} \right)$. Тогда, введя обозначение $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c r_e^2 \mu}$ - вращательная постоянная при равновесном межъядерном расстоянии, получим.

$$B_v = B_e + \frac{3B_e}{r_e^2} \frac{1}{\gamma^2} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (81)$$

Физический смысл следующий: при увеличении колебательного квантового числа, стенки потенциала оказываются дальше, амплитуда колебательных движений увеличивается (Рис. 8), при этом увеличивается и момент инерции. А вращательная постоянная обратно пропорциональна моменту инерции и должна уменьшаться. Таким образом, получен неверный с физической точки зрения результат: вращательная постоянная увеличивается с ростом момента инерции, а не наоборот. Объяснение этого парадокса очень простое: выбранная модель гармонического осциллятора оказалась неудачной и следует выбрать модель ангармонического осциллятора (например, потенциал Морзе, лекция 5). В практических расчетах используют формулу, похожую на 81, но меняют знак на противоположный.

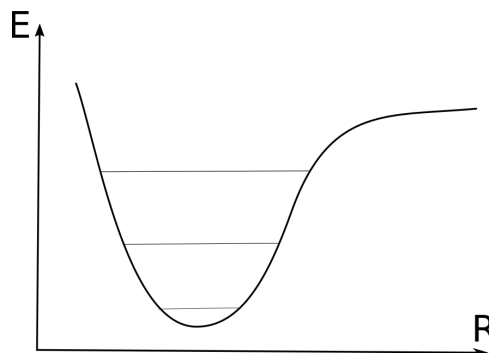


Рис. 8. Колебательные уровни молекулы

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (82)$$

где α - постоянная колебательно-вращательного взаимодействия.

Лекция 9

Молекулы во внешнем электромагнитном поле

Временное уравнение Шрёдингера для состояний системы во внешнем электромагнитном поле

Пусть \hat{H}_0 - гамильтониан свободной частицы. При обсуждении гамильтониана молекулы во внешнем электромагнитном поле необходимо добавить к гамильтониану свободной частицы гамильтониан внешнего поля \hat{H}_f и гамильтониан взаимодействия поля с молекулами \hat{H}_{mf} .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_f + \hat{H}_{mf} = \hat{H}_{(0)} + \hat{H}' \quad (83)$$

Заметим, что электромагнитное поле в общем случае может меняться со временем, а, значит, для решения задачи с таким гамильтонианом нужно воспользоваться временным уравнением Шрёдингера.

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} = \hat{H} \tilde{\Psi} \quad (84)$$

Для свободной частицы временное уравнение Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (85)$$

Учитывая что оператор Гамильтона не зависит в явном виде от времени, то решение уравнения можно попробовать искать в виде произведения двух волновых функций, одна из которых зависит только от частиц молекулярной системы, а вторая зависит только от времени:

$$\tilde{\Psi}_k^{(0)} = \Psi_k^{(0)}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{R}}) f_k(t) \quad (86)$$

Тогда методом разделения переменных временное уравнение Шрёдингера можно свести к системе двух уравнений:

$$\begin{cases} \hat{H}_{(0)} \Psi_k^{(0)} = E_k \Psi_k^{(0)} \\ i\hbar \frac{\partial f_k}{\partial t} = E_k f_k \end{cases} \quad (87)$$

Решение второго уравнения - это экспоненциальная функция от времени. Тогда решение временного уравнения Шрёдингера можно записать как:

$$\tilde{\Psi}_k^{(0)} = \Psi_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (88)$$

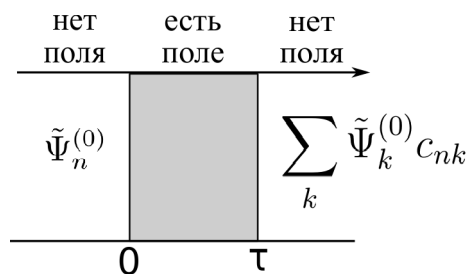


Рис. 9. Модель поведения системы во внешнем поле

Для упрощения задачи предположим, что в начальный момент времени, система представлена одним состоянием $\tilde{\Psi}_n^{(0)}$. После выключения внешнего воздействия (рис. 9) молекула может оказаться в любом каком-то состоянии, но его можно записать как линейную комбинацию возможных исходных состояний молекулы $\sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)}$. Тогда вероятность перехода системы из состояния $\tilde{\Psi}_n^{(0)}$ в состояние $\tilde{\Psi}_k^{(0)}$ определяется именно коэффициентом в линейном разложении функции c_{nk} в квадрате:

$$W_{nk} = |c_{nk}|^2 \quad (89)$$

Подставим линейную комбинацию $\sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)}$, в виде которой мы будем искать решение, в уравнение 85 и получим:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)} \right) = \hat{H} \left(\sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)} \right) \quad (90)$$

Далее в левой части выполним дифференцирование произведения двух функций, а в правой части перепишем Гамильтониан из уравнения 83:

$$\sum_k c_{nk} i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{(0)}}{\partial t} + \sum_k i\hbar \frac{\partial c_{nk}}{\partial t} \tilde{\Psi}_k^{(0)} = \sum_k c_{nk} \hat{H}_0 \tilde{\Psi}_k^{(0)} + \sum_k c_{nk} \hat{H}' \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (91)$$

Заметим, что первые слагаемые в левой и правой частях согласно уравнению 85 равны. Тогда получаем равенство двух сумм.

$$\sum_k i\hbar \frac{\partial c_{nk}}{\partial t} \tilde{\Psi}_k^{(0)} = \sum_k c_{nk} \hat{H}' \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (92)$$

Домножим на какую-нибудь функцию $\tilde{\Psi}_m^{(0)}$, собственную для оператора $\hat{H}_{(0)}$, и проинтегрируем по всему конфигурационному пространству:

$$\sum_k i\hbar \frac{\partial c_{nk}}{\partial t} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle = \sum_k c_{nk} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (93)$$

Учитывая ортогональность и ортонормированность базиса получим:

$$i\hbar \frac{\partial c_{nm}}{\partial t} = \sum_k c_{nk} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (94)$$

Перепишем это дифференциальное уравнение в интегральном виде:

$$c_{nm}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \sum_k c_{nk} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle dt \quad (95)$$

Полученное уравнение (вернее: система уравнений) достаточно сложное. Поэтому вводят следующее приближение. В момент отключения внешнего поля система

выбирает одно состояние. Это состояние либо исходное, либо какое-то другое с вероятностью в соответствии с его весом, равным поправке в теории возмущений. Другими словами будем искать решение в виде:

$$\tilde{\Psi}_n = \tilde{\Psi}_n^{(0)} + \Delta; \quad \Delta = \sum_{k \neq n} c_{nk}(t) \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (96)$$

Тогда уравнение 94 можно переписать в виде:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_{nm}^{(1)} + c_{nm}^{(2)} + \dots) = \sum_k (\delta_{nk} + c_{nk}^{(1)} + c_{nk}^{(2)} + \dots) \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (97)$$

В теории возмущений первого порядка в суммах внутри скобок откидываются все слагаемые кроме первого.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{nm}^{(1)} = \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_n^{(0)} \rangle \quad (98)$$

$$c_{nm}^{(1)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_n^{(0)} \rangle dt \quad (99)$$

В теории возмущений второго порядка в суммах внутри скобок откидываются все слагаемые кроме второго.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{nm}^{(2)} = \sum_k c_{nk}^{(1)} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (100)$$

$$c_{nm}^{(2)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \sum_k c_{nk}^{(1)} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle dt \quad (101)$$

Обсудим физический смысл выражения 99. Если оператор \hat{H}' переводит функцию из состояния $\tilde{\Psi}_n^{(0)}$ в состояние $\tilde{\Psi}_m^{(0)}$, то в этом случае интеграл не будет равен нулю и будет получен отличный от нуля коэффициент вероятности появления состояния $\tilde{\Psi}_m^{(0)}$. Такие переходы из одного состояния в другое в физике хорошо известны как однофотонные переходы и называются поглощение и испускание.

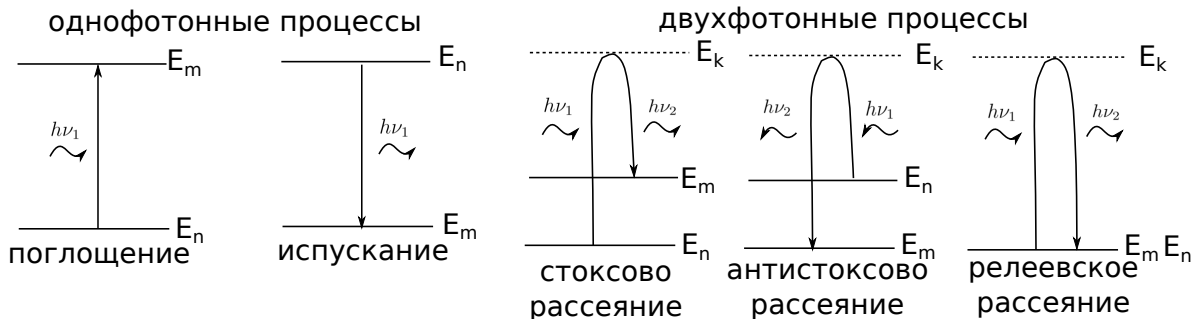


Рис. 10. Одно- и двухфотонные процессы

Теперь обсудим более сложную ситуацию - выражение 101. Здесь также рассматриваются интегралы $\langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle$, но помимо них в выражении присутствуют $c_{nk}^{(1)}$, которые согласно 99 тоже являются интегралами. Получается, что физический смысл этого выражения - это вероятность двух переходов: сначала из состояния $\tilde{\Psi}_n^{(0)}$ в состояние $\tilde{\Psi}_k^{(0)}$, которое не определено ни одним из уравнений и носит название *виртуального* состояния. Затем система из состояния $\tilde{\Psi}_k^{(0)}$ переходит в состояние $\tilde{\Psi}_m^{(0)}$. Такие процессы известны в физике как двухфотонные переходы. Среди них стоксово, антистоксово, рэлеево рассеяние, а также двухфотонные поглощение и испускание.

Полуклассическая теория взаимодействия излучения с веществом

Для выражения оператора \hat{H}' будем руководствоваться полуклассической теорией взаимодействия излучения с веществом. Для этого нужно вспомнить некоторые сведения из общей и квантовой физики, а также математического анализа.

Векторы \vec{E} и \vec{H} - *напряженности электрического и магнитного полей*. Векторы \vec{D} и \vec{B} - соответствующие *индукции электрического и магнитного полей*, которые могут учитывать эффекты среды (насколько хорошо или плохо среда передает магнитное и электрическое поля) и связаны с соответствующими напряженностями следующим образом $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$ и $\vec{B} = \epsilon_0 \epsilon \vec{H}$. В вакууме индукции и напряженности равны. Все эти величины - векторные, то есть каждой точке пространства ставится в соответствие некоторый вектор. Есть и скалярные характеристики пространства, например, потенциал (иными словами, каждой точке пространства ставится в соответствие некоторое число). У этих характеристик, есть некоторые свойства и соотношения, которые связывают эти величины. Рассмотрим их.

1) *Градиент*. Это вектор от скалярной величины, указывающий направление возрастания этой величины.

$$\text{grad} \phi \equiv \nabla \phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \vec{k} \quad (102)$$

Напряженность электрического поля связана с градиентом потенциала простым соотношением.

$$\vec{E} = -\nabla \phi \quad (103)$$

2) *Поток вектора через поверхность*. Это поверхностный интеграл по выбранной поверхности вектора. Поток зависит как от самого вектора, так и от выбранной поверхности. a_n - проекция вектора на нормаль к площади S .

$$\Phi = \oint_{\Sigma} a_n dS \quad (104)$$

Поток очень удобен в прикладных задачах, однако он не характеризует вектор, поскольку зависит от выбранной площади.

3) *Дивергенция*. Скалярный оператор дифференцирования над вектором. Нетрудно понять, что в данном случае вектору ставится в соответствие скаляр, определяемый соотношением.

$$\operatorname{div} \vec{a} = \nabla \cdot \vec{a} = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z} \quad (105)$$

Физическая интерпретация дивергенции очень простая. Предположим, мы рассматриваем поток через некоторый замкнутый объем и будем его уменьшать вплоть до окрестности некоторой точки. Полученное число и будет называться дивергенцией. Это утверждение является прообразом известной теоремы Остроградского-Гаусса:

$$\oint_{\Sigma} a_n dS = \int_V \operatorname{div} \vec{a} dV \quad (106)$$

4) *Циркуляция вектора по замкнутому контуру*. Это криволинейный интеграл вектора по выбранному замкнутому контуру. Циркуляция зависит как от самого вектора, так и от выбранного замкнутого контура. Как и любой интеграл, это скалярная величина.

$$C = \oint_l a_l dl \quad (107)$$

5) *Ротор*. Векторный оператор дифференцирования над вектором. В отличие от дивергенции здесь уже используется векторное произведение оператора ∇ на заданный вектор, что определяется соотношением:

$$\operatorname{rot} \vec{a} \equiv \nabla \times \vec{a} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ a_x & a_y & a_z \end{vmatrix} \quad (108)$$

Физическая интерпретация в чем-то напоминает дивергенцию. Если рассмотреть циркуляцию вектора через некоторую замкнутую площадь, а затем уменьшать эту площадь до окрестности некоторой точки, то получим проекцию ротора вектора \vec{a} на нормаль к поверхности в этой точке. Это утверждение тесно связано с теоремой Стокса:

$$\oint_l a_l dl = \int_{\Sigma} (\operatorname{rot} \vec{a})_n dS \quad (109)$$

Завершая математический ликбез, выпишем ряд полезных соотношений:

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{a} = [\nabla, [\nabla \vec{a}]] = \nabla(\nabla \vec{a}) - (\nabla \nabla) \vec{a} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{a} - \Delta \vec{a} \quad (110)$$

$$\operatorname{div} \operatorname{rot} \vec{a} = \nabla[\nabla \vec{a}] = 0 \quad (111)$$

$$\operatorname{rot} \operatorname{grad} \varphi = [\nabla, \nabla \varphi] = [\nabla \nabla] \varphi = 0 \quad (112)$$

Из курса физики нам понадобятся уравнения Максвелла:

1) Закон электромагнитной индукции Фарадея. Изменение во времени магнитного поля порождает ортогональное ему электрическое поле.

$$\operatorname{rot} \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (113)$$

2) Изменение в системе электрического поля и имеющиеся в системе токи порождают магнитное поле, \vec{j} - плотность тока.

$$\operatorname{rot} \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (114)$$

3) Закон кулона. Поток электрического поля из замкнутой сферы пропорционален электрическому заряду в ней.

$$\operatorname{div} \vec{D} = 4\pi\rho \quad (115)$$

4) Магнитные линии замкнуты.

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (116)$$

Если для любого вектора \vec{B} выполняется $\operatorname{div} \vec{B} = 0$, тогда можно ввести некоторый вектор \vec{A} , назовем его векторным потенциалом, для которого всегда справедливо: $\operatorname{div} \operatorname{rot} \vec{A} = 0$ из соотношения 111, тогда

$$\vec{B} = \operatorname{rot} \vec{A} \quad (117)$$

Подставим это уравнение в уравнение Максвелла 113 и получим: $\operatorname{rot} \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \operatorname{rot} \vec{A}}{\partial t} = 0$. Поскольку ротор - дифференциальный оператор по пространственным переменным - стоит под производной по временной переменной, тогда $\operatorname{rot} \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0$. Тогда можно ввести некоторый скалярный потенциал φ для которого всегда справедливо: $\operatorname{rot} \operatorname{grad} \varphi = 0$ из соотношения 112, тогда:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \operatorname{grad} \varphi \quad (118)$$

Векторный потенциал определяется с точностью до некоторого градиента: $A' = A + \operatorname{grad} f$, поскольку, как не сложно заметить, если подставить это выражение в 117, то с учетом 112 выражение никак не изменится. А вот скалярный потенциал, согласно уравнению 118 изменится. Функцию f называют калибровочной. Она помогает получить удобные выражения для скалярного и векторного потенциалов, не меняя уравнения Максвелла:

$$\begin{cases} A' = A + \operatorname{grad} f \\ \varphi' = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \end{cases} \quad (119)$$

Зачем нужны эти векторные и скалярные потенциалы? На самом деле, это очень удобно - можно задать не 6 переменных по 3 проекции на координатные оси векторов напряженностей электрического и магнитного полей $(E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z)$, а

только 4: 3 проекции векторного потенциала и 1 скалярный потенциал (A_x, A_y, A_z, φ) . Более того при помощи калибровочной функции, не меняющей уравнения Максвелла, можно ввести дополнительные упрощения. Например, использовать лоренцеву калибровку:

$$\operatorname{div} \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \quad (120)$$

Используя калибровочные функции, которые определены выше, запишем:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{A}' + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi'}{\partial t} &= \operatorname{div} \vec{A} + \operatorname{div} \operatorname{grad} f + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} f = \{1\text{ое и } 3\text{ье слагаемое дают } 0\} = \\ &= \operatorname{div} \operatorname{grad} f - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} f = \Delta f - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} f = 0 \quad (\text{это уравнение волны}) \end{aligned}$$

И действительно, если вспомнить саму суть уравнений Максвелла, то магнитная и электрическая напряженности изменяются по волновому закону. Значит, и выбранный нами векторный потенциал изменяется по волновому закону:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (121)$$

значит, и калибровочная функция должна преобразовываться по волновому закону, что мы и получили. В уравнении \vec{k} - волновой вектор, направление волнового вектора совпадает с направлением волнового фронта, а модуль равен отношению циклической частоты к скорости распространения волны $|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}$.

Лекция 10. Вероятности излучательных переходов

Оператор Гамильтона системы заряженных частиц в поле внешней электромагнитной волны

Выпишем из курса квантовой механики гамильтониан для одной частицы в электромагнитном поле и для молекулярной системы:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + q\varphi \quad (122)$$

$$H = \sum_j \frac{\left(\vec{p}_j - \frac{q_j}{c} \vec{A}(\vec{r}_j) \right)^2}{2m_j} + \sum_j q_j \varphi(\vec{r}_j) + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (123)$$

Будем считать в соответствии с калибровкой кулона, что $\varphi = 0$, и раскроем скобки в выражении 123.

$$H = \underbrace{\sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m_j} + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}}_{H_0} - \underbrace{\sum_j \frac{q_j}{m_j c} \vec{A}(\vec{r}_j) \vec{p}_j + \sum_j \frac{q_j^2}{2m_j c^2} \left| \vec{A}(\vec{r}_j) \right|^2}_{H'} \quad (124)$$

В первых двух слагаемых этого гамильтониана отсутствует возмущающее поле $\vec{A}(\vec{r})$. Следовательно, эта часть гамильтониана входит в гамильтониан невозмущенной задачи H_0 . Вторая часть явно содержит возмущающее поле, поэтому в дальнейшем при анализе уравнения 99 мы будем работать именно с ней. Вторым слагаемым в H' можно пренебречь в виду того, что амплитуда возмущающего излучения невелика и, как следствие, квадрат отношения $\frac{|A|}{c}$ - пренебрежимо малая величина. Таким образом, гамильтониан возмущающей добавки, равен:

$$H' = \sum_j \frac{q_j}{m_j c} \vec{A}(\vec{r}_j) \vec{p}_j \quad (125)$$

Вектор $\vec{A}(\vec{r})$ будем записывать в виде суперпозиции обыкновенной волны и волны сопряженной с ней:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} + \vec{A}_0^* e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (126)$$

Можно считать, что скалярное произведение векторов (\vec{k}, \vec{r}) существенно меньше единицы. В самом деле, \vec{r} не превышает размеры молекулы и уж маловероятно, что превышает 100 \AA . С другой стороны $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$. Длина волны излучения, например для ИК - $8000 \text{ \AA} - 100 \text{ мкм}$. Отсюда понятно, что скалярное произведение сильно меньше единицы, следовательно, $e^{-i(\vec{k}\vec{r})} \simeq 1$. Перепишем уравнение 126 с учетом этого приближения:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{-i\omega t} + \vec{A}_0^* e^{i\omega t} \quad (127)$$

Дипольное приближение

Подставим уравнение 125 в уравнение 99:

$$c_{nm}^{(1)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \Psi_m | H' | \Psi_n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t + \frac{i}{\hbar} E_m t} dt = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \Psi_m | H' | \Psi_n \rangle e^{i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t} dt \quad (128)$$

Сделаем замену $\frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_{mn}$ - частота перехода между состояниями m и n .

$$c_{nm}^{(1)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \Psi_m | H' | \Psi_n \rangle e^{i \omega_{mn} t} dt \quad (129)$$

Теперь перепишем это выражение, учитывая уравнения 127 и 88

$$\frac{i}{\hbar} \sum_j \frac{q_j}{m_j c} \int_0^\tau \left(\langle \Psi_m | \vec{A}_0 \hat{p}_j | \Psi_n \rangle e^{-i \omega t} e^{i \omega_{mn} t} + \langle \Psi_m | \vec{A}_0^* \hat{p}_j | \Psi_n \rangle e^{i \omega t} e^{i \omega_{mn} t} \right) dt = \quad (130)$$

$$= \sum_j \frac{q_j i}{m_j c \hbar} \left(\langle \Psi_m | \vec{A}_0 \hat{p}_j | \Psi_n \rangle \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)\tau} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega)} + \langle \Psi_m | \vec{A}_0^* \hat{p}_j | \Psi_n \rangle \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)\tau} - 1}{i(\omega_{mn} + \omega)} \right) dt \quad (131)$$

Заметим, что функция сильно возрастает вблизи $\omega = \omega_{mn}$ либо $\omega = -\omega_{mn}$, т.е. когда частота излучения приблизительно равна частоте поглощения или испускания. Поскольку два слагаемых в сумме под скобками описывают два по своей сути одинаковых процесса (первый - поглощение, второй - испускание), то можно для дальнейшего анализа ограничиться рассмотрением только одного из них. Пусть это будет поглощение.

Проанализируем квадрат экспоненты $\left| \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)\tau} - 1}{(\omega_{mn} - \omega)} \right|^2$, который будет входить в вероятность перехода. Сделаем замену $\frac{(\omega_{mn} - \omega)}{2} = \alpha$

$$\begin{aligned} \left| \frac{e^{i2\alpha\tau} - 1}{2\alpha} \right|^2 &= \left| \frac{e^{i2\alpha\tau} - 1}{2\alpha} \right|^2 = \frac{|\cos 2\alpha\tau + i \sin 2\alpha\tau - 1|^2}{4\alpha^2} = \frac{(\cos 2\alpha\tau - 1)^2 + (\sin 2\alpha\tau)^2}{4\alpha^2} = \\ &= \frac{(\cos 2\alpha\tau)^2 - 2 \cos 2\alpha\tau + 1 + (\sin 2\alpha\tau)^2}{4\alpha^2} = \frac{1 - \cos 2\alpha\tau}{2\alpha} = \frac{\sin^2 \alpha\tau}{\alpha^2} \end{aligned}$$

На практике интересует вероятность процесса в единицу времени, т.е.

$$\bar{\omega}_{nm}^{(1)} \sim \frac{W_{nm}^{(1)}}{\tau} \quad (132)$$

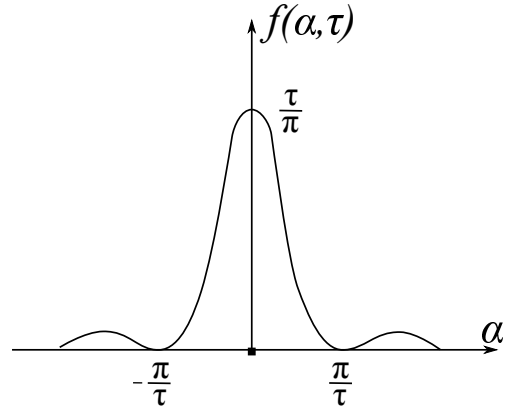


Рис. 11. График функции $f(\alpha, \tau)$

Функция $f(\alpha, \tau) = \frac{\sin^2 \alpha \tau}{\pi \tau \alpha^2}$ имеет график, представленный на Рис. 11. Из него следует, что если отклонение частоты излучения от частоты перехода отличается не более чем $\frac{\pi}{\tau}$, то вероятность перехода - наибольшая. Этот диапазон обуславливает так называемое *спектральное окно* - переход осуществляется не при какой-то строго выбранной одной частоте, а в некотором диапазоне в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга. Отметим, что при больших временах облучения эта функция вырождается в функцию Дирака.

Теперь проанализируем другую часть выражения 131, вынесем амплитуду волны за знак интеграла:

$$\sum_j \frac{q_j}{m_j c \hbar} \left(\langle \Psi_m | \hat{p}_j | \Psi_n \rangle, \vec{A}_0 \right) \quad (133)$$

Воспользуемся тем, что $\hat{p}_j = \frac{m_j}{i\hbar} [\vec{r}_j, \hat{H}_0]$, перепишем интеграл $\langle \Psi_m | \hat{p}_j | \Psi_n \rangle$, учитывая эрмитовость оператора \hat{H}_0 :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m | \hat{p}_j | \Psi_n \rangle &= \frac{m_j}{i\hbar} \langle \Psi_m | \vec{r}_j \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \vec{r}_j | \Psi_n \rangle = \frac{m_j}{i\hbar} (\langle \Psi_m | \vec{r}_j | \Psi_n \rangle E_n - \langle \Psi_m | \vec{r}_j | \Psi_n \rangle E_m) = \\ &= \frac{m_j i}{\hbar} (E_m - E_n) \langle \Psi_m | \vec{r}_j | \Psi_n \rangle = m_j i \omega_{mn} \langle \Psi_m | \vec{r}_j | \Psi_n \rangle \end{aligned}$$

Подставим этот результат обратно в сумму 131:

$$\sum_j \frac{i q_j \omega_{mn}}{c \hbar} \left(\langle \Psi_m | \vec{r}_j | \Psi_n \rangle, \vec{A}_0 \right) = \frac{i \omega_{mn}}{c \hbar} \left(\langle \Psi_m | \sum_j q_j \vec{r}_j | \Psi_n \rangle, \vec{A}_0 \right) = \frac{i \omega_{mn}}{c \hbar} \left(\langle \Psi_m | \hat{d} | \Psi_n \rangle, \vec{A}_0 \right) \quad (134)$$

Это выражение умноженное на функцию $f(\alpha, \tau)$ и возведенное в квадрат и будет характеризовать полную вероятность перехода в единицу времени. Понятно, что векторы $\langle \Psi_m | \hat{d} | \Psi_n \rangle$ (вектор дипольного момента перехода из состояния n в состояние m) и векторы \vec{A}_0 могут располагаться в пространстве случайным образом, поэтому нужно найти квадрат среднего скалярного произведения согласно формуле: $|\langle \Psi_m | \hat{d} | \Psi_n \rangle, \vec{A}_0|^2 = \frac{1}{3} (\vec{A}_0)^2 |\langle \Psi_m | \hat{d} | \Psi_n \rangle|^2$. Еще вместо амплитуды лучше использовать соответствующую плотность излучения, связанную с амплитудой соотношением:

$$\rho = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} |\vec{A}_0|^2 \quad (135)$$

Выполнив необходимые подстановки, получим окончательное выражение для вероятности поглощения излучения в *дипольном приближении* при частоте перехода ω_{mn} :

$$\omega_{mn}^{(1)} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} |\langle \Psi_m | \hat{d} | \Psi_n \rangle|^2 \rho(\omega_{mn}) \quad (136)$$

Лекция 11

Правила отбора в спектрах поглощения

Волновые функции в интеграле, определяющем правила отбора

В рассматриваемом нами приближении вероятности поглощения излучения в единицу времени и перехода молекулярной системы из состояния n в состояние m определяются уравнением 136. Вероятность отлична от нуля и переход является разрешенным, если квадрат интеграла $\langle \Psi_m | \hat{d} | \Psi_n \rangle$ отличен от нуля.

В общем виде волновую функцию при соблюдении условий Экарта можно представить в виде

$$\Psi_k = \Phi_{ek}(\mathbf{r}|\mathbf{R})\Phi_{sk}(\sigma)\chi_{rot,k}(\phi, \theta, \psi)\chi_{vib,k}(Q_{3k-6}) \quad (137)$$

то есть в виде произведения 4-ех волновых функций: электронной волновой функции, зависящей от координат электронов при фиксированных положениях ядер в пространстве, спиновой волновой функции, ядерным функциям, отвечающим колебательным и вращательным состояниям. Поскольку все эти функции собственные для оператора Гамильтона, то все они являются ортогональными. Поскольку оператор дипольного момента никак не действует на спиновую составляющую волновой функции, то получаем первое правило отбора для изменения спинового состояния $\langle \Phi_{sm}(\sigma) | \Phi_{sn}(\sigma) \rangle$. Другими словами $\Delta S = 0$.

Далее удобно проинтегрировать вначале только по электронным координатам, а затем - по ядерным. Тогда рассматриваемый интеграл принимает следующий вид:

$$\langle \Psi_m | \hat{d} | \Psi_n \rangle = \langle \chi_{rot,m} \chi_{vib,m} | \langle \Phi_{em} | \hat{d} | \Phi_{en} \rangle_{\mathbf{r}} | \chi_{vib,n} \chi_{rot,n} \rangle_{\mathbf{R}} \quad (138)$$

Интеграл $\tilde{d} = \langle \Phi_{em} | \hat{d} | \Phi_{en} \rangle_{\mathbf{r}}$ - функция ядерных координат, которая будет определять возможность электронного перехода. Это матричный элемент оператора дипольного элемента, рассчитанный на электронных функциях начального и конечного состояний.

Оператор дипольного момента задан, вообще говоря, не в молекулярной системе координат, а в системе XYZ . Следовательно, необходимо выполнить линейное преобразование оператора \hat{d} , переводящее из лабораторной системы координат в молекулярную, зависящую от углов Эйлера (так называемая *матрица поворота*). Очевидно, что выразить координаты в ЛСК через МСК можно через обратную матрицу, для простоты будем ее называть тоже R (тем более, что она ортогональная, т.е. $R^{-1} = R^+$). Тогда компоненты оператора дипольного момента в МСК представляют собой:

$$\vec{d}_{xyz} = R^{-1} \vec{d}_{abc} \quad (139)$$

$$d_{\alpha} = \sum_{\xi} R_{\alpha\xi}^{-1} d_{\xi} = \sum_{\xi} R_{\xi\alpha} d_{\xi} \quad (140)$$

где α - координаты оператора \hat{d} в ЛСК (x, y, z) , а ξ - в МСК (a, b, c) . Тогда интеграл 138 можно дополнительно упростить, выделив интегрирование по углам Эйлера, зависимость от которых в операторе дипольного момента выражена в обратной матрице косинусов R . Тогда итоговое выражение:

$$\sum_{\xi=a,b,c} \langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle \langle \chi_{vib,m} | \langle \Phi_{em} | \hat{d}_{\xi} | \Phi_{en} \rangle | \chi_{vib,n} \rangle = \quad (141)$$

$$= \sum_{\xi=a,b,c} \langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi} \langle \chi_{vib,m} | \tilde{d}_{\xi} | \chi_{vib,n} \rangle_Q \quad (142)$$

Для дальнейшего анализа делают еще одно небольшое упрощение. Считают, что возможные переходы слабо меняют дипольный момент и его компоненты, тогда эти компоненты можно разложить в ряд Тейлора:

$$\tilde{d}_{\xi} = \tilde{d}_{\xi} \Big|_{eq} + \sum_{i=1}^{3k-6} \left(\frac{\partial \tilde{d}_{\xi}}{\partial Q_i} \right) \Big|_{eq} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \tilde{d}_{\xi}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right) \Big|_{eq} Q_i Q_j + \dots \quad (143)$$

Ограничимся первыми двумя слагаемыми в разложении и перепишем выражение 142.

$$\sum_{\xi=a,b,c} \langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi} \left(\tilde{d}_{\xi} \Big|_{eq} \langle \chi_{vib,m} | \chi_{vib,n} \rangle_Q + \sum_i \left(\frac{\partial \tilde{d}_{\xi}}{\partial Q_i} \right) \Big|_{eq} \langle \chi_{vib,m} | Q_i | \chi_{vib,n} \rangle_Q \right) \quad (144)$$

Правила отбора для электронных переходов

Здесь можно ограничиться только первым слагаемым в ряду Тейлора в разложении дипольного момента и рассмотреть выражение:

$$\sum_{\xi=a,b,c} \langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi} \tilde{d}_{\xi} \Big|_{eq} \langle \chi_{vib,m} | \chi_{vib,n} \rangle_Q \quad (145)$$

В этом произведении три множителя. При переходе с одного электронного уровня на другой меняется электронная энергия уровней, а поскольку разным энергетическим уровням отвечают разные собственные функции (в том числе отвечающие разным колебательным и вращательным состояниям), то интеграл типа $\langle \chi_{vib,m} | \chi_{vib,n} \rangle_Q$ в общем случае отличен от нуля, поскольку волновые функции в нем не ортогональны.

Также интеграл $\langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi}$ тоже в общем случае не ноль. В самом деле,

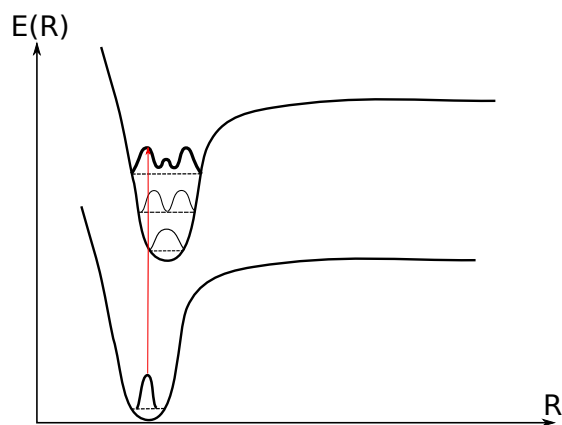


Рис. 12. Принцип Франка-Кондона

энергия электронного перехода в тысячи раз превышает энергию вращательного перехода, так что можно с достаточной уверенностью сказать, что на 1 электронный переход найдется и вращательный переход с ненулевым интегралом. Следовательно, переход разрешен, если интеграл $\tilde{d}_{\xi} = \langle \Phi_{em} | \hat{d}_{\xi} | \Phi_{en} \rangle_{\mathbf{r}}$ отличен от нуля.

На практике при обсуждении возможности электронных переходов применяют *принцип вертикальных переходов Франка-Кондона*: переход из одного электронного состояния в другое осуществляется настолько быстро, что положение ядер не успевает измениться. Этот принцип схематично представлен на рисунке 12. Интеграл перекрывания $\langle \chi_{vib,m} | \chi_{vib,n} \rangle_Q$ нулевого колебательного основного электронного состояния и нулевого колебательного возбужденного электронного состояния при вертикальном переходе равен 0, и лишь для второго колебательного состояния появляются ненулевые значения.

Лекция 12. Колебательные спектры поглощения

Правила отбора для колебательных переходов

Рассмотрим правила отбора колебательных переходов в рамках одного электронного уровня. Поскольку электронная энергия не меняется, то функции, отвечающие ядерным состояниям, в рамках одного электронного уровня ортогональны. Следовательно: $\langle \chi_{vib,m} | \chi_{vib,n} \rangle_Q = 0$. Тогда выражение 142 упрощается и

$$\sum_{\xi=a,b,c} \langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi} \sum_i \left(\frac{\partial \tilde{d}_\xi}{\partial Q_i} \right) \Big|_{eq} \langle \chi_{vib,m} | Q_i | \chi_{vib,n} \rangle_Q \neq 0 \quad (146)$$

Все сомножители должны быть не равны 0. Поскольку изменения электронного состояния не произошло, то $\tilde{d}_\xi = \langle \Phi_{en} | \hat{d}_\xi | \Phi_{en} \rangle_{\mathbf{r}}$ - это средний дипольный момент системы в данном электронном состоянии. Тогда условие $\frac{\partial \tilde{d}_\xi}{\partial Q_i} \neq 0$ означает, что в ходе разрешенного колебательного перехода дипольный момент системы должен меняться. Еще два условия $\langle \chi_{vib,m} | Q_i | \chi_{vib,n} \rangle_Q \neq 0$ и $\langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi} \neq 0$.

Поскольку энергия вращательных переходов существенно ниже энергии колебательных переходов, то найдется большое число интегралов $\langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi}$, отличных от 0. Следовательно, на 1 колебательный переход приходится большое число разрешенных вращательных переходов. Но значения интегралов будут всегда разными, что приведет к возникновению *вращательного контура колебательной полосы*. Остается детально проанализировать условие $\langle \chi_{vib,m} | Q_i | \chi_{vib,n} \rangle_Q \neq 0$. Используя рекуррентное соотношение $QH_v = \frac{1}{2}H_{v+1} + vH_{v-1}$, получим соответствующее правило отбора для колебательных переходов $\Delta v = \pm 1$. Это правило отбора соответствует переходам с основного колебательного уровня на фундаментальный, где все колебательные квантовые числа равны 0, кроме одного, которое изменяется с 0 на 1. Но помимо фундаментальных уровней существуют и другие (обертоны, например). Вывод правил отбора для этих ситуаций аналогичен, но требует рассмотрения в разложении дипольного момента в ряд Тейлора 143 большего числа слагаемых.

Правила отбора для вращательных переходов

Рассмотрим теперь правила отбора для вращательных переходов в рамках одного электронного и одного колебательного уровня. Здесь в выражении 144 второе слагаемое равно 0, следовательно, чтобы вращательный переход был разрешен нужно потребовать, чтобы 0 не равнялось произведению.

$$\sum_{\xi=a,b,c} \langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi} \tilde{d}_\xi \Big|_{eq} \langle \chi_{vib,n} | \chi_{vib,n} \rangle_Q = \sum_{\xi=a,b,c} \langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi} \tilde{d}_\xi \Big|_{eq} \quad (147)$$

Из этого выражения следует, что у молекулы должен быть ненулевой дипольный момент. Поэтому у сферических волчков вращательных спектров поглощения нет.

Анализ интегралов $\langle \chi_{rot,m} | R_{\xi\alpha} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi}$ сложен. Тем не менее проведем полуколичественный вывод необходимых выражений для двухатомных молекул. Отметим, что двухатомная молекула должна быть гетероядерной (условие неравенства нулю дипольного момента). Вид волновой функции, описывающей вращательные состояния:

$$\chi_{rot}^n(\varphi, \theta) = N_{J_n}^{|M_n|} P_{J_n}^{|M_n|}(\cos\theta) e^{\frac{i}{\hbar} M_n \varphi} \quad (148)$$

где $P_{J_n}^{|M_n|}$ - присоединенные полиномы Лежандра, для которых как и для функций, описывающих состояния гармонического осциллятора, справедливо следующее рекуррентное соотношение:

$$\cos\theta P_J^{|M|}(\cos\theta) = a_1 P_{J+1}^{|M|}(\cos\theta) + a_2 P_{J-1}^{|M|}(\cos\theta) \quad (149)$$

где a_1 и a_2 - некоторые коэффициенты, зависящие от полного момента молекулы и его проекции на ось Z . Поскольку молекула линейная, то расположим ее вдоль оси OC и, поскольку $d_z = \cos\theta d_c$, $R_{zc} = \cos\theta$ (можно рассмотреть и R_{xc} , и R_{yc}).

$$\langle P_{J_m}^{|M_m|} e^{\frac{i}{\hbar} M_m \varphi} | \cos\theta | P_{J_n}^{|M_n|} e^{\frac{i}{\hbar} M_n \varphi} \rangle = \langle P_{J_m}^{|M_m|} | \cos\theta | P_{J_n}^{|M_n|} \rangle \langle e^{\frac{i}{\hbar} M_m \varphi} | e^{\frac{i}{\hbar} M_n \varphi} \rangle \quad (150)$$

Произведение этих интегралов не равно 0, если каждый интеграл не равен 0. Учитывая ортогональность функций и рекуррентное соотношение 149, получим правила отбора $\Delta M = 0$, $\Delta J = \pm 1$. Модельный спектр при частоте, характеризующей изменение колебательного состояния, изображен на Рис. 13. Колебательный переход в спектре представлен не линией, а двумя ветвями R и P с минимумом при $\Delta J = 0$, которые отвечают вращательным переходам в пределах одного колебательного уровня.

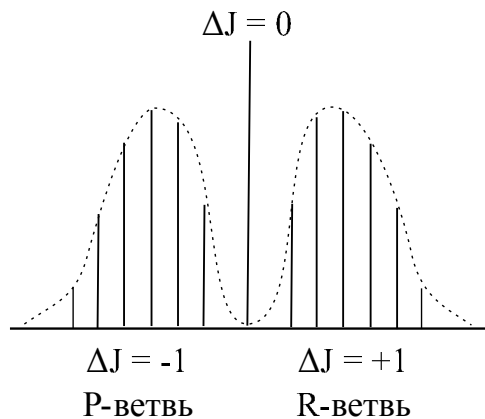


Рис. 13. Колебательно-вращательный спектр двухатомной молекулы

Лекция 13

Взаимодействие молекул с электромагнитным излучением: рассеяние

Молекула в постоянном электрическом поле

Гамильтониан молекулы в электромагнитном поле определяется соотношением (Лекция 10, формула 124):

$$H = \sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m_j} + \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \sum_j \frac{q_j}{m_j c} \vec{A}(\vec{r}_j) \vec{p}_j + \sum_j \frac{q_j^2}{2m_j c^2} \left| \vec{A}(\vec{r}_j) \right|^2 + \sum_j q_j \varphi(\vec{r}_j) \quad (151)$$

В случае постоянного электрического поля ($\vec{A} = 0$) гамильтониан принимает вид:

$$H = \sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m_j} + \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_j q_j \varphi(\vec{r}_j) \quad (152)$$

Для постоянного электрического поля (в отсутствии магнитного поля) справедливы также следующие соотношения: $\vec{B} = 0$; $\vec{H} = 0$; $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0$. Тогда, используя уравнение Максвелла, запишем:

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (153)$$

Поскольку всегда выполняется $-\text{rot grad } \varphi = 0$, то $\vec{E} = -\text{grad } \varphi$. Отсюда следует, что $\varphi = -\vec{E} \vec{r}$. Подставим в выражение для гамильтониана и получим:

$$H = \sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m_j} + \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \sum_j q_j \vec{r}_j \vec{E} \quad (154)$$

Согласно определению дипольного момента молекулы: $\vec{d} = \sum_j q_j \vec{r}_j$, тогда получим

$$H = \sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m_j} + \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \vec{d} \vec{E} \quad (155)$$

Заметим, что первые два слагаемых в сумме - это гамильтониан молекулы в отсутствии внешнего электрического поля. Следовательно, добавку $-\vec{d} \vec{E}$ вполне можно рассмотреть как слабый возмущающий потенциал. В самом деле, если разложить энергию молекулы в ряд Тейлора (будем считать, что поле слабое), то получим (здесь ε - энергия, E - напряженность поля).

$$\varepsilon = \varepsilon|_{E=0} + \sum_{\beta=x,y,z} \frac{\partial \varepsilon}{\partial E_\beta} \Big|_{E=0} E_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma=x,y,z} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial E_\beta \partial E_\gamma} \Big|_{E=0} E_\beta E_\gamma + \dots \quad (156)$$

Из выражения 155 следует, что $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{E}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{E}} = -\vec{d}$. Из этого получим:

$$\varepsilon = \varepsilon|_{E=0} - (\vec{d}, \vec{E}) + \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma=x, y, z} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial E_\beta \partial E_\gamma} \Big|_{E=0} E_\beta E_\gamma + \dots \quad (157)$$

Также можно показать, что $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial E_\beta \partial E_\gamma} = -\alpha_{\beta\gamma}$ - компонента поляризуемости, которой отвечает тензор поляризуемости, и окончательное выражение для энергии:

$$\varepsilon = \varepsilon|_{E=0} - (\vec{d}, \vec{E}) - \frac{1}{2} \vec{E}^+ \alpha \vec{E} + \dots \quad (158)$$

Но мы это сделаем более аккуратно с использованием теории возмущений. Оператор Гамильтона возмущенной задачи можно записать, как $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}'$, где $\hat{V}' = -(\hat{d}, \vec{E})$. Тогда поправка в первом порядке теории возмущений:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V}' | \Psi_n^{(0)} \rangle = -(\vec{E}, \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{d} | \Psi_n^{(0)} \rangle) = -(\vec{E}, \vec{d}_n) \quad (159)$$

здесь $\langle \Psi_n | \hat{d} | \Psi_n \rangle$ - среднее значение дипольного момента молекулы в состоянии n .

Поправка во втором порядке теории возмущений как раз должна характеризовать поляризуемость.

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V}' | \Psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_n - E_k} = \vec{E}^+ \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{d} | \Psi_k^{(0)} \rangle \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{d} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n - E_k} \vec{E} = \quad (160)$$

$$= \vec{E}^+ \langle \Psi_n^{(0)} | \sum_{k \neq n} \frac{\hat{d} | \Psi_k^{(0)} \rangle \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{d} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n - E_k} | \Psi_n^{(0)} \rangle \vec{E} = -\frac{1}{2} \vec{E}^+ \langle \Psi_n | \hat{\alpha} | \Psi_n \rangle \vec{E} = -\frac{1}{2} \vec{E}^+ \alpha \vec{E} \quad (161)$$

В последнем выражении фигурирует среднее значение поляризуемости. Отсюда получаем оператор статической поляризуемости:

$$\hat{\alpha} = -2 \frac{\hat{d} | \Psi_k^{(0)} \rangle \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{d} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n - E_k} \quad (162)$$

Заканчивая обсуждение поляризуемости, хотелось бы сопоставить полученный результат с классическим определением. Поляризуемость - это способность молекулы приобретать дипольный момент. На математическом языке - это $\vec{\alpha} = \frac{\partial \vec{d}}{\partial \vec{E}}$. Из полученного выражения для оператора, отвечающего поляризуемости, видно, что дипольный момент в электрическом поле может возникнуть за счет временного перехода из одного состояния (например, исходного n) в некоторое промежуточное k . Стоит отметить, что выражения для энергии молекулы в электрическом поле, полученные из классической физики и с использованием теории возмущений, похожи.

Молекула в поле электромагнитной волны. Вероятность процессов рассеяния

Ранее (уравнение 101) нами было показано, что:

$$c_{nm}^{(2)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau} \sum_k c_{nk}^{(1)} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle dt \quad (163)$$

Тогда

$$W_{nm}^2 = |c_{nm}^{(2)}(\tau)|^2 = \left| -\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau} \sum_k c_{nk}^{(1)} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle dt \right|^2 \quad (164)$$

при этом коэффициенты $c_{nk}^{(1)}$ под интегралами определяются также соотношениями 99:

$$c_{nk}^{(1)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau} \langle \tilde{\Psi}_k^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_n^{(0)} \rangle dt \quad (165)$$

Также из лекции 10 нам понадобятся соотношения 125 и 127:

$$H' = \sum_j \frac{q_j}{m_j c} \vec{A}(\vec{r}_j) \vec{p}_j \quad (166)$$

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{-i\omega t} + \vec{A}_0^* e^{i\omega t} \quad (167)$$

Для простоты рассмотрения будем считать, что $\vec{A}_0^* = \vec{A}_0$ и $\vec{A} = \vec{A}_0(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$. Из той же лекции воспользуемся уравнениями 131 и 134

$$c_{nm}^{(2)}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2 c^2} \sum \omega_{kn} \omega_{mk} \left(\langle \Psi_k | \hat{d} | \Psi_n \rangle, \vec{A}_0 \right) \left(\langle \Psi_m | \hat{d} | \Psi_k \rangle, \vec{A}_0 \right) \quad (168)$$

$$\int_0^{\tau} \left(\frac{e^{i(\omega_{kn}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{kn} - \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{kn}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{kn} + \omega)} \right) (e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} + e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}) dt \quad (169)$$

Заметим, что под интегралом произведение двух сумм. Это произведение даст 4 слагаемых, которые проанализируем отдельно. Перемножим первое слагаемое в первой сумме под интегралом на первую экспоненту во второй сумме и проинтегрируем, учитывая, что $\omega_{kn} + \omega_{mk} = \omega_{mn}$.

$$\int_0^{\tau} \frac{e^{i(\omega_{kn}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{kn} - \omega)} e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} dt = \int_0^{\tau} \frac{e^{i(\omega_{mn}-2\omega)t} - e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}}{i(\omega_{kn} - \omega)} dt \quad (170)$$

Не будем строго вычислять данный интеграл, а лишь ограничимся рассмотрением коэффициентов перед экспонентами:

$$\frac{1}{(\omega_{mn} - 2\omega)(\omega_{kn} - \omega)} \quad \frac{1}{(\omega_{mk} - \omega)(\omega_{kn} - \omega)} \quad (171)$$

Эти слагаемые велики, когда $\omega_{mn} = 2\omega$, $\omega_{mk} = \omega$, $\omega_{kn} = \omega$. Этот процесс означает двухфотонное поглощение из состояния n в состояние m через промежуточное состояние k . Аналогично можно рассмотреть остальные три слагаемых, которые будут отвечать процессам рассеяния и двухфотонного испускания (Были рассмотрены в лекции 9). Мы ограничимся окончательным выражением для вероятности двухфотонных процессов с точностью до коэффициентов:

$$W_{nm} \sim |\langle \Psi_m | \hat{\alpha} | \Psi_n \rangle|^2 A_0^4 \quad (172)$$

Лекция 14. Спектры рассеяния

При обсуждении правил отбора в спектрах рассеяния используют те же рассуждения, что и в правилах отбора для спектров поглощения. Принципиальных различий всего два:

- 1) Чтобы переход был разрешен, интеграл $\langle \Psi_m | \hat{\alpha} | \Psi_n \rangle$ должен быть отличен от нуля. В обсуждении правил отбора для спектров поглощения был аналогичный интеграл с оператором дипольного момента $\langle \Psi_m | \hat{d} | \Psi_n \rangle$.
- 2) Поскольку поляризуемость в отличие от дипольного момента является тензором, а не вектором, то переход из МСК в ЛСК осуществляется преобразованием подобия (R - матрица поворота).

$$\alpha_{xyz} = R\alpha_{abc}R^{-1} \quad (173)$$

$$\alpha_{\beta\gamma} = \sum_{\xi\eta} R_{\beta\xi}\alpha_{\xi\eta}(R^{-1})_{\eta\gamma} = \sum_{\xi\eta} R_{\beta\xi}\alpha_{\xi\eta}R_{\gamma\eta}, \quad \beta, \gamma = x, y, z; \quad \xi, \eta = a, b, c \quad (174)$$

Сразу выпишем окончательное выражение для матричного элемента оператора поляризуемости (оно аналогично таковому для оператора дипольного момента из лекции 11, уравнение 144).

$$\langle \Psi_m | \hat{\alpha}_{\xi\eta} | \Psi_n \rangle = \langle \Phi_{sm}(\sigma) | \Phi_{sn}(\sigma) \rangle \sum_{\xi, \eta = a, b, c} \langle \chi_{rot, m} | R_{\beta\xi} R_{\gamma\eta} | \chi_{rot, n} \rangle_{\phi, \theta, \psi} \cdot \left(\tilde{\alpha}_{\xi\eta}|_{eq} \langle \chi_{vib, m} | \chi_{vib, n} \rangle_Q + \sum_i \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}_{\xi\eta}}{\partial Q_i} \right) \Big|_{eq} \langle \chi_{vib, m} | Q_i | \chi_{vib, n} \rangle_Q \right)$$

где $\tilde{\alpha}_{\xi\eta} = \langle \Phi_m | \alpha_{\xi\eta} | \Phi_n \rangle_r$ - функция ядерных координат. Это матричный элемент компоненты тензора поляризуемости, рассчитанный на электронных функциях начального и конечного состояний.

Первое и самое очевидное правило отбора $\Delta S = 0$, следует из $\langle \Phi_{sm}(\sigma) | \Phi_{sn}(\sigma) \rangle \neq 0$. Правила отбора для электронных переходов в спектрах рассеяния определяются условием $\tilde{\alpha}_{\xi\eta} = \langle \Phi_m | \alpha_{\xi\eta} | \Phi_n \rangle_r \neq 0$. Такие переходы редко исследуют в спектрах рассеяния. В случае с электронными переходами в спектрах поглощения мы обратились к качественному принципу Франка-Кондона. Здесь также интеграл строго не вычисляют.

Правила отбора для колебательных переходов определяются следующими двумя условиями: 1) $\Delta\alpha \neq 0$ 2) $\langle \chi_{vib, m} | Q_i | \chi_{vib, n} \rangle_Q \neq 0$. Первое условие означает, что поляризуемость молекулы при колебании должна изменяться. Второе условие (как и в Лекции 11) означает, что $\Delta\nu = \pm 1$, т.е. в первом приближении возможен переход на соседний колебательный уровень.

Молекула водорода H_2 . Гомоядерная молекула. У нее нет дипольного момента и дипольный момент не появляется при колебаниях молекулы. Следовательно, сигнала в колебательном спектре поглощения не будет. Что касается поляризуемости, то оказывается, что изменение поляризуемости при колебаниях в этом случае будет отлично от нуля (поскольку поляризуемость - это не вектор, а тензор, то всегда найдется хотя бы одно направление с ненулевой поляризуемостью) и можно зарегистрировать колебательный спектр рассеяния гомоядерной молекулы!

Молекула хлороводорода HCl . Гетероядерная молекула. У нее есть дипольный момент и он изменяется при колебаниях молекулы. Естественно есть и поляризуемость. Можно зарегистрировать колебательный спектр рассеяния и поглощения.

Молекула метана CH_4 . У неё всего 9 колебаний ($3N - 6 = 9$) Это полносимметричное колебание A_1 , двухкратно вырожденное колебание E , трехкратно вырожденные колебания F_2 . Они все рассмотрены на Рис. 14. Видно, что только часть колебаний будет видна в спектрах ИК, тогда как все колебания можно зарегистрировать в спектрах рассеяния.

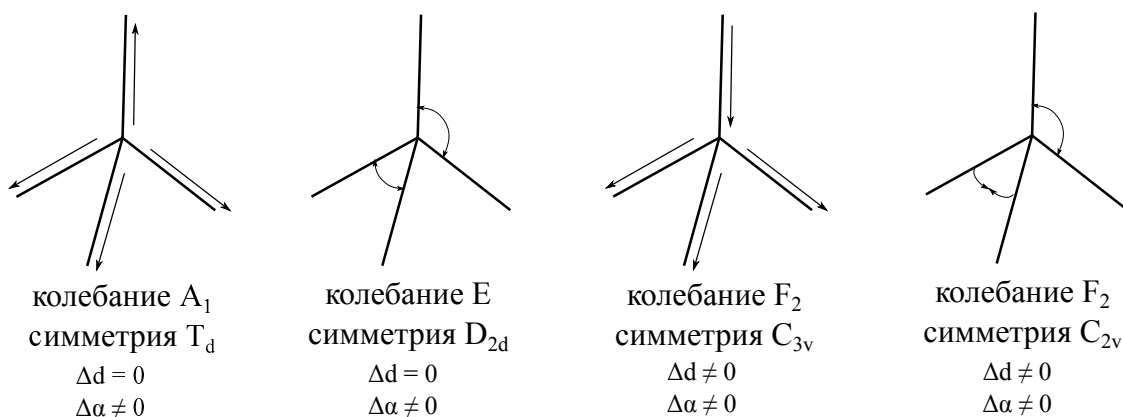


Рис. 14. Колебания молекулы метана

Правила отбора для вращательных переходов определяются следующими двумя условиями: 1) $\tilde{\alpha}_{\xi\eta} \neq 0$; 2) $\langle \chi_{rot,m} | R_{\beta\xi} R_{\gamma\eta} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi} \neq 0$. И здесь есть одно исключение из общего правила, которое относится к сферическим волчкам. В случае сферических волчков все компоненты тензора поляризуемости одинаковы, а сам тензор поляризуемости пропорционален единичной матрице. Из чего следует $R_{\beta\xi} R_{\gamma\eta}$ равно 0 или 1. Тогда $\langle \chi_{rot,m} | R_{\beta\xi} R_{\gamma\eta} | \chi_{rot,n} \rangle_{\phi,\theta,\psi} = 0$ и сигнала в спектрах рассеяния не будет. Заметим, что сигнала не будет и в спектрах поглощения.

Лекция 15. Состояния молекул в магнитных полях

Молекула в постоянном магнитном поле

Снова обратимся к уравнению 151 и перепишем его для случая отсутствия электрического поля:

$$H = \sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m_j} + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \sum_j \frac{q_j}{m_j c} \vec{A}(\vec{r}_j) \vec{p}_j + \sum_j \frac{q_j^2}{2m_j c^2} \left| \vec{A}(\vec{r}_j) \right|^2 = \quad (175)$$

$$= H_0 - \sum_j \frac{q_j}{m_j c} \vec{A}(\vec{r}_j) \vec{p}_j + \sum_j \frac{q_j^2}{2m_j c^2} \left| \vec{A}(\vec{r}_j) \right|^2 \quad (176)$$

Воспользуемся уравнением Максвелла $\text{div} \vec{H} = 0$. Так как всегда $\text{div} \text{rot} \vec{A} = 0$, то $\vec{H} = \text{rot} \vec{A}$. Тогда будем искать \vec{A} в виде $\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{H}, \vec{r}]$. Тогда гамильтониан, отвечающий воздействию магнитного поля на молекулу (без H_0), определяется выражением:

$$H' = - \sum_j \frac{q_j}{2m_j c} [\vec{H}, \vec{r}] \vec{p}_j + \sum_j \frac{q_j^2}{8m_j c^2} [\vec{H}, \vec{r}]^2 \quad (177)$$

Воспользуемся свойством смешанного произведения векторов, чтобы упростить первое и второе слагаемые:

$$[\vec{H}, \vec{r}] \vec{p}_j = [\vec{r}, \vec{p}_j] \vec{H} = \vec{L} \vec{H} \quad (178)$$

$$\frac{q_j^2}{8m_j c^2} [\vec{H}, \vec{r}]^2 = \frac{q_j^2}{8m_j c^2} [\vec{r}, [\vec{H}, \vec{r}]] \vec{H} = \frac{q_j^2}{8m_j c^2} \left(\vec{H}^2 \vec{r}^2 - (\vec{H} \vec{r})^2 \right) \quad (179)$$

Окончательное выражение принимает вид:

$$H' = - \sum_j \frac{q_j}{2m_j c} \vec{L} \vec{H} + \sum_j \frac{q_j^2}{8m_j c^2} \left(\vec{H}^2 \vec{r}^2 - (\vec{H} \vec{r})^2 \right) \quad (180)$$

Теперь снова обратимся к тому же приему, который мы использовали при анализе молекулы в постоянном электрическом поле, разложим энергию в ряд Тейлора по компонентам вектора напряженности магнитного поля:

$$\varepsilon = \varepsilon|_{H=0} + \sum_{\beta=x,y,z} \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial H_\beta} \right|_{H=0} H_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma=x,y,z} \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial H_\beta \partial H_\gamma} \right|_{H=0} H_\beta H_\gamma + \dots \quad (181)$$

Сопоставим выражения 180 и 181. Аналогично первая производная $\frac{\partial \varepsilon}{\partial H} = \vec{\mu}$ - вектор магнитного момента, которому соответствует в гамильтониане

$$\vec{\mu} = - \sum_j \frac{q_j}{2m_j c} \vec{L} \quad (182)$$

Вводят также *магнетон Бора*:

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e c} \quad (183)$$

В случае одного электрона магнитный момент принимает вид:

$$\vec{\mu}_e = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + g_e\vec{S}) \quad (184)$$

Здесь \vec{L} - орбитальная составляющая момента импульса, \vec{S} - спиновая составляющая момента импульса. g_e - g -фактор электрона, определяющий вклад спиновой составляющей момента импульса.

А вторая производная $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial H_\beta \partial H_\gamma} = \chi_{\beta\gamma}$ - компонента магнитной восприимчивости, которой в гамильтониане соответствует тензор магнитной восприимчивости:

$$-\frac{1}{2}\vec{H}^+ \chi \vec{H} = \sum_j \frac{q_j^2}{8m_j c^2} \left(\vec{H}^2 r^2 - (\vec{H} \vec{r})^2 \right) \cdot \vec{H}^+ \sum_j \frac{q_j^2}{8m_j c^2} \begin{pmatrix} -y_j^2 - z_j^2 & x_j y_j & x_j z_j \\ y_j x_j & -x_j^2 - z_j^2 & y_j z_j \\ z_j x_j & z_j y_j & -x_j^2 - y_j^2 \end{pmatrix} \vec{H}$$

Выпишем общее уравнение для гамильтониана, отвечающего энергии взаимодействия молекулы с постоянным магнитным полем:

$$H' = -(\vec{\mu}, \vec{H}) - \frac{1}{2}\vec{H}^+ \chi \vec{H} \quad (185)$$

Магнитно-резонансные методы

Рассмотрим модельную задачу: атом водорода в магнитном поле. Атом водорода состоит из 1 электрона и 1 протона. Выпишем магнитный момент электрона:

$$\vec{\mu}_e = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + g_e\vec{S}) \quad (186)$$

а также его энергию взаимодействия с этим полем:

$$\varepsilon = -(\vec{\mu}, \vec{H}) \quad (187)$$

Для простоты рассмотрения будем считать, что поле направлено вдоль оси OZ . Тогда выражение для энергии принимает вид:

$$\varepsilon = \frac{\mu_B}{\hbar} H_z (L_z + g_e S_z) = H' \quad (188)$$

Волновая функция в общем виде это:

$$\Psi = \Phi_{en} \Phi_{\sigma n} \chi_n \chi_{\sigma n} \quad (189)$$

Здесь Φ_{en} - пространственная часть электронной волновой функции, $\Phi_{\sigma n}$ - спиновая часть электронной волновой функции, χ_n - колебательно-вращательная ядерная функция, $\chi_{\sigma n}$ - спиновая ядерная волновая функция. Очевидно, что оператор Гамильтона, полученный из выражения 188 будет действовать только на первые два сомножителя (так как оператор отвечает энергии взаимодействия с электроном, а не с ядром).

Выпишем первую поправку в теории возмущений:

$$\varepsilon_e^{(1)} = \langle n | \frac{\mu_B}{\hbar} H_z (\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z) | n \rangle = \frac{\mu_B}{\hbar} H_z (\langle \Phi_{en} | \hat{L}_z | \Phi_{en} \rangle + g_e \langle \Phi_{\sigma n} | \hat{S}_z | \Phi_{\sigma n} \rangle) \quad (190)$$

$$\langle \Phi_{en} | \hat{L}_z | \Phi_{en} \rangle = \hbar M_L \quad \langle \Phi_{\sigma n} | \hat{S}_z | \Phi_{\sigma n} \rangle = \hbar M_S \quad (191)$$

Здесь M_L - проекция углового момента электрона, M_S - проекция собственного момента электрона

$$\varepsilon_e^{(1)} = \mu_B H_z (M_L + g_e M_S) \quad (192)$$

g -фактор для электрона приблизительно равен 2. Для $L = 1$ диаграмма электронных уровней принимает вид на рис 15.

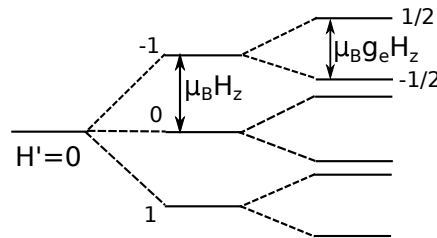


Рис. 15. Электронный эффект Зеемана

Эффект расщепления уровней в магнитном поле носит название *электронного эффекта Зеемана* и является основой метода ЭПР.

Для ядерной системы спиновое слагаемое играет более существенную роль:

$$\vec{\mu}_n = \frac{\mu_0}{\hbar} g_n \vec{I} \quad (193)$$

Здесь $\vec{\mu}_n$ - магнитный момент ядра, μ_0 - ядерный магнетон Бора (в тысячи раз меньше электронного, так как в знаменателе стоит масса ядра), \vec{I} - суммарный ядерный спин, для атома водорода, просто спин ядра. g_n - ядерный g -фактор.

Аналогичным способом по методу теории возмущений находим первую поправку к энергии:

$$\varepsilon_e^{(1)} = \langle n | -\frac{\mu_0}{\hbar} g_n \hat{I}_{zn} H_z | n \rangle = -\frac{\mu_0}{\hbar} g_n H_z \langle \chi_{\sigma n} | \hat{I}_{zn} | \chi_{\sigma n} \rangle = -\mu_0 g_n H_z M_i \quad (194)$$

Здесь M_i - проекция ядерного спина. Диаграмма ядерных уровней принимает вид на рис 17.

Если рассматривать только спиновые состояния, то общий гамильтониан для атома водорода принимает вид:

$$H' = \frac{\mu_B}{\hbar} g_e H_z \hat{S}_z - \frac{\mu_0}{\hbar} g_n H_z \hat{I}_{zn} \quad (195)$$

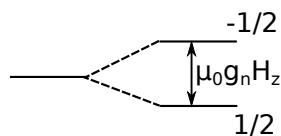


Рис. 16. Ядерный эффект Зеемана

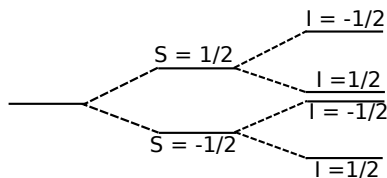


Рис. 17. Общая схема уровней

Далее задачу обобщают на более сложную, чем водород, электронно-ядерную систему. В полученный гамильтониан вносят также некоторые поправки, отвечающие спин-спиновому взаимодействию.

$$\hat{H}' = \sum_i \frac{\mu_B}{\hbar} g_e H_z \hat{S}_i - \sum_j \frac{\mu_{0j}}{\hbar} g_j H_z \hat{I}_j + \sum_{i<j} \frac{J_{ij}}{\hbar^2} \hat{I}_i \hat{I}_j + \sum_{i<j} \frac{D_{ij}}{\hbar^2} \hat{S}_i \hat{S}_j + \sum_{i<j} \frac{c_{ij}}{\hbar^2} \hat{S}_i \hat{I}_j \quad (196)$$

D_{ij} и J_{ij} - константы спин-спинового взаимодействия, c_{ij} - константа сверхтонкого взаимодействия. Можно также добавить орбитальные и спин-орбитальные составляющие, но для простоты будем считать, что они лишь немного смещают исходные уровни.

Электроны вблизи ядра экранируют внешние электроны от магнитного поля ядра, что выражается соответствующей поправкой:

$$\sum_j \frac{\mu_{0j}}{\hbar} g_j H_z (1 - \sigma_j) \hat{I}_j \quad (197)$$

σ_j - константа экранирования.

Лекция 16. ЭПР и ЯМР

ЭПР

ЭПР - поглощение, отвечающее переходам между зеемановскими уровнями, возникающими в связи с наличием у молекул не равного нулю электронного момента количества движения. Обычно изучают молекулы с 1 неспаренным электроном. Для этого случая учитывают взаимодействие этого электрона с внешним полем (задача про электрон у водорода) и взаимодействие этого электрона с ядерной подсистемой.

$$\hat{H}_{\text{ЭПР}} = \frac{\mu_B}{\hbar} g_e H_z \hat{S}_z + \sum_j \frac{a_j}{\hbar^2} \hat{S}_j \hat{I}_j \quad (198)$$

$$\varepsilon_e^{(1)} = \mu_B g_e M_S H_z + \sum_j a_j M_S M_j \quad (199)$$

Для осуществления переходов между зеемановскими уровнями применяют второе поле $\vec{H}_1 \cos \omega t$, которое ортогонально первому (пусть оно будет направлено по оси OX). Его энергия взаимодействия с электроном определяется соотношением:

$$\varepsilon = \frac{\mu_B}{\hbar} g_e S_x H_{x1} \cos \omega t \quad (200)$$

Переход из состояния k в состояние n возможен в случае, если интеграл

$$\langle \Phi_{\sigma n} \chi_{\sigma n} | \frac{\mu_B}{\hbar} g_e \hat{S}_x H_{x1} \cos \omega t | \chi_{\sigma n} \Phi_{\sigma n} \rangle \quad (201)$$

отличен от нуля, что равносильно отличию от нуля следующего интеграла

$$\langle \Phi_{\sigma n} \chi_{\sigma n} | \hat{S}_x | \chi_{\sigma n} \Phi_{\sigma n} \rangle \neq 0$$

Сразу заметим, что если бы было выбрано направление вдоль оси OZ , то есть совпадающее с исходным, то, поскольку $\Phi_{\sigma n}$ собственная для \hat{S}_z , интеграл всегда был бы ноль для разных состояний.

Оператор \hat{S}_x никак не действует на функции $\chi_{\sigma n}$, следовательно, переход возможен если $\Delta M_I = 0$. Поскольку

$$\hat{S}_x = \frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2} \quad (202)$$

то правила отбора $\Delta M_S = \pm 1$ Предположим, что произошло поглощение и энергия увеличилась $\Delta M_S = 1$, тогда

$$\varepsilon_e^{(1)} = \mu_B g_e H_z + \sum_j a_j M_j \quad (203)$$

где $\mu_B g_e H_z$ характеризует базовую частоту ν_0 . Заметим, что базовая частота не зависит от прикладываемого поля H_x . $\sum_j a_j M_j$ характеризует мультиплетность сигнала - число линий и расстояние между ними.

ЯМР

ЯМР - поглощение, отвечающее переходам между зеемановскими уровнями, возникающими в связи с наличием у ядер не равного нулю суммарного ядерного спина. Обычно применяют для исследования ядер с полуцелым спином (1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P).

$$\hat{H} = \sum_j \frac{\nu_j}{\hbar} \hat{I}_{zj} \quad \nu_j = \mu_0 g_j H_z (1 - \sigma_j) \quad (204)$$

В данном выражении знак изменен на противоположный, будем считать, что поле выбрано против оси OZ . Будем считать, что спиновые состояния отдельных ядер независимы, тогда можно представить ядерную спиновую функцию молекулы как

$$\chi_{\sigma n} = \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n \quad (205)$$

Соответствующая поправка в первом порядке теории возмущений равна:

$$\varepsilon_e^{(1)} = \langle \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n | \sum_j \frac{\nu_j}{\hbar} \hat{I}_{zj} | \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n \rangle = \sum_j \langle \chi_j | \frac{\nu_j}{\hbar} \hat{I}_{zj} | \chi_j \rangle = \sum_j \nu_j M_j \quad (206)$$

Аналогично задаче про ЭПР подействуем внешним полем, ортогональным исходному, пусть оно будет вдоль оси OX $H_{1x} \cos \omega t$. Энергия взаимодействия этого поля с молекулой будет определяться формулой:

$$\varepsilon = -\frac{\mu}{\hbar} H_{1x} \sum_j g_j I_{xj} \quad (207)$$

Сделаем переход к соответствующему оператору Гамильтона:

$$\hat{H}' = -\frac{\mu}{\hbar} H_{1x} \sum_j g_j \hat{I}_{xj} \quad (208)$$

Переход из одного состояния в другое (обозначим его штрихом) возможен, если интеграл

$$\langle \chi'_1 \chi'_2 \dots \chi'_n | \sum_j g_j \hat{I}_{xj} | \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n \rangle \quad (209)$$

Нетрудно догадаться, что этот интеграл не равен нулю тогда и только тогда, когда для одного из ядер $\Delta M_j = \pm 1$, а для всех остальных $\Delta M_i = 0$. Отсюда получаем: изменение энергии при переходе с одного уровня на другой определяется собственной частотой $\delta\varepsilon = \nu_j$. Получается, что в случае поглощения происходит изменение только 1 спинового состояния с энергией равной собственной частоте ν_j . Заметим также, что ν_j пропорциональны $1 - \sigma_j$, что означает, что для разного пространственного окружения мы получим разные собственные частоты.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ