

Содержание

1. Квантово-механическая модель молекулы	2
1.1. Разделение вращений и колебаний	2
1.2. Вращение молекулы как целого	3
1.3. Вращение для различных типов волчков	5

© В. И. Пупышев, Нiмега, 2004-2005.

Вопросы и комментарии можно отправлять по e-mail himer2001@mail.ru или бросать в ICQ 257457884.

1. Квантово-механическая модель молекулы

1.1. Разделение вращений и колебаний

Здесь и в дальнейшем будем считать, что введено приближение Борна-Оппенгеймера (см. лекции по квантовой химии, 2.2), и сосредоточимся на решении ядерного уравнения

$$(\hat{T}_n + E_{el})\chi = E\chi. \quad (1.1.1)$$

В наиболее общем случае радиус-вектор одного из ядер молекулы можно записать как

$$\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_0 + \mathbb{U} (\mathbf{R}_a^0 + \delta\mathbf{R}_a), \quad (1.1.2)$$

где маленькие буквы \mathbf{r} обозначают радиус-векторы в неподвижной (лабораторной), а большие буквы \mathbf{R} – в подвижной (связанной с молекулой) системах координат. При этом \mathbf{r}_0 – текущее положение центра масс, \mathbf{R}_a^0 – равновесное положение ядра, $\delta\mathbf{R}_a$ – смещение ядра в результате колебаний, а \mathbb{U} – матрица, описывающая вращение молекулы как целого. Отметим, что N -атомная молекула имеет $(3N - 6)$ колебательных степеней свободы, а потому из $3N$ компонент векторов $\delta\mathbf{R}_a$ всего $(3N - 6)$ независимы – другими словами, на $\delta\mathbf{R}_a$ наложены шесть связей.

Пусть начало подвижной системы координат находится в центре масс; тогда

$$\sum_a m_a \mathbf{R}_a^0 = 0, \quad \sum_a m_a (\mathbf{R}_a^0 + \delta\mathbf{R}_a) = 0 \Rightarrow \sum_a m_a \delta\mathbf{R}_a = 0 \quad (1.1.3)$$

– последнее соотношение задаёт три связи для $\delta\mathbf{R}_a$. Таким образом, можно ввести ещё три связи: воспользуемся этим обстоятельством для того, чтобы разделить вращение молекулы как целого и колебания ядер в молекуле.

Для простоты начнём с классического рассмотрения задачи – построим функцию Гамильтона системы: ради такого случая вспомним задачу классической механики о вращении твёрдого тела. Если центр масс системы неподвижен, то радиус-векторы в лабораторной и подвижной (вращающейся) системах координат связаны унитарной матрицей вращения: $\mathbf{r} = \mathbb{U} \mathbf{R}$. Соответственно,

$$\dot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbb{U}} \mathbf{R} + \mathbb{U} \dot{\mathbf{R}} = \mathbb{U} \mathbb{A} \mathbf{R} + \mathbb{U} \dot{\mathbf{R}} = \mathbb{U} \left([\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}] + \dot{\mathbf{R}} \right), \quad (1.1.4)$$

где использовано представление $\dot{\mathbb{U}} = \mathbb{U} \mathbb{A}$. Заметим, что

$$\mathbb{A} = \mathbb{U}^+ \dot{\mathbb{U}} \Rightarrow \mathbb{A} + \mathbb{A}^+ = \mathbb{U}^+ \dot{\mathbb{U}} + (\dot{\mathbb{U}})^+ \mathbb{U} = \frac{d}{dt} (\mathbb{U}^+ \mathbb{U}) = \dot{\mathbb{E}} = 0$$

(\mathbb{E} – единичная матрица), то есть матрица \mathbb{A} косоэрмитова, а для действительных косоэрмитовых матриц $\exists \boldsymbol{\Omega}: \mathbb{A} \mathbf{R} = [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}]$. На самом деле: все диагональные компоненты косоэрмитовых матриц равны нулю, а потому

$$(\mathbb{A} \mathbf{R})_X = \mathbb{A}_{12} Y + \mathbb{A}_{13} Z, \quad (\mathbb{A} \mathbf{R})_Y = -\mathbb{A}_{12} X + \mathbb{A}_{23} Z, \quad (\mathbb{A} \mathbf{R})_Z = -\mathbb{A}_{13} X - \mathbb{A}_{23} Y,$$

то есть $\boldsymbol{\Omega} = (-\mathbb{A}_{23}, \mathbb{A}_{13}, -\mathbb{A}_{12})$.

Теперь подставим (1.1.2) в (1.1.4):

$$\dot{\mathbf{r}}_a = \dot{\mathbf{r}}_0 + \mathbb{U} \left([\boldsymbol{\Omega} \times (\mathbf{R}_a^0 + \delta\mathbf{R}_a)] + (\dot{\mathbf{R}}_a^0 + \delta\dot{\mathbf{R}}_a) \right) = \dot{\mathbf{r}}_0 + \mathbb{U} \left([\boldsymbol{\Omega} \times (\mathbf{R}_a^0 + \delta\mathbf{R}_a)] + \delta\dot{\mathbf{R}}_a \right) \quad (\dot{\mathbf{R}}_a^0 = 0)$$

и выпишем кинетическую энергию системы

$$T = \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a \dot{\mathbf{r}}_a^2 = \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a \dot{\mathbf{r}}_0^2 + \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a \left([\boldsymbol{\Omega} \times (\mathbf{R}_a^0 + \delta\mathbf{R}_a)] + \delta\dot{\mathbf{R}}_a \right)^2, \quad (1.1.5)$$

где \mathbb{U} исчезает, благодаря условию $\mathbb{U}\mathbb{U}^+ = \mathbb{E}$, а смешанное произведение также отсутствует, поскольку, в соответствии с (1.1.3),

$$\sum_a m_a (\mathbf{R}_a + \delta\mathbf{R}_a) = 0, \quad \sum_a m_a \delta\dot{\mathbf{R}}_a = 0.$$

Обозначая первое слагаемое через T_0 – кинетическую энергию движения центра масс – и выписывая квадрат второго слагаемого, найдём

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a ([\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a^0])^2 + \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a (\delta\dot{\mathbf{R}}_a)^2 + \sum_a m_a \left(([\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a^0], [\boldsymbol{\Omega} \times \delta\mathbf{R}_a]) + ([\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a^0], \delta\dot{\mathbf{R}}_a) + ([\boldsymbol{\Omega} \times \delta\mathbf{R}_a], \delta\dot{\mathbf{R}}_a) \right), \quad (1.1.6)$$

где второе слагаемое соответствует энергии вращения, третье – энергии колебаний, а последнее – центробежной и кориолисовой энергиям.

Теперь можно предположить, что $\boldsymbol{\Omega}$, $\delta\mathbf{R}_a$ малы (*приближение гармонический осциллятор – жёсткий ротатор*), и упростить (1.1.6), выбрасывая слагаемые второй степени по $\boldsymbol{\Omega}$ и $\delta\mathbf{R}_a$. Таким образом,

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a ([\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a^0])^2 + \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a (\delta\dot{\mathbf{R}}_a)^2 + \sum_a m_a ([\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a^0], \delta\dot{\mathbf{R}}_a). \quad (1.1.7)$$

Вращательное и колебательное движения окажутся разделены в функции Гамильтона системы, если последнее слагаемое обратится в ноль, – это и будут три недостающие связи на $\delta\mathbf{R}_a$: *условие Экарта*. Переставляя сомножители в смешанном произведении, получим

$$0 = \sum_a m_a ([\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a^0], \delta\dot{\mathbf{R}}_a) = \sum_a \left(\boldsymbol{\Omega}, [\mathbf{R}_a^0 \times m_a \delta\dot{\mathbf{R}}_a] \right) = (\boldsymbol{\Omega}, \mathbf{L}), \quad (1.1.8)$$

где $\mathbf{L} = \sum_a [\mathbf{R}_a^0 \times m_a \delta\dot{\mathbf{R}}_a]$ – момент импульса молекулы, вычисленный в подвижной системе координат для равновесной конфигурации ядер. Учитывая электронную энергию (её можно считать зависящей только от смещений ядер, поскольку $\mathbf{R}_1^0, \dots, \mathbf{R}_N^0$ фиксированы), получим функцию Гамильтона молекулы

$$H = T + U = T_0 + \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a ([\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a^0])^2 + \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a (\delta\dot{\mathbf{R}}_a)^2 + E_{el}(\delta\mathbf{R}_1, \dots, \delta\mathbf{R}_N). \quad (1.1.9)$$

1.2. Вращение молекулы как целого

Рассмотрим подробнее слагаемое (1.1.9), связанное с вращением молекулы как целого, то есть слагаемое, зависящее только от $\boldsymbol{\Omega}$. Для удобства записи опустим у \mathbf{R}_a^0 верхний индекс, поскольку теперь мы рассматриваем уравнение, не содержащее переменных $\delta\mathbf{R}_a$.

Классическое рассмотрение: тождество $(\mathbf{a}, [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]) = (\mathbf{b}, [\mathbf{c} \times \mathbf{a}])$ позволяет записать

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a ([\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a], [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a]) = \frac{1}{2} \cdot \sum_a m_a (\boldsymbol{\Omega}, [\mathbf{R}_a \times [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a]]) = \frac{1}{2} \cdot \boldsymbol{\Omega}^+ \mathbb{I} \boldsymbol{\Omega}, \quad (1.2.1)$$

где матрица тензора инерции \mathbb{I} введена соотношением $\mathbb{I} \boldsymbol{\Omega} = \sum_a m_a [\mathbf{R}_a \times [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a]]$. Элементы матрицы \mathbb{I} могут быть определены как скалярные произведения $\mathbb{I}_{\alpha\beta} = (\mathbf{n}_\alpha, \mathbb{I} \mathbf{n}_\beta)$, где \mathbf{n}_α , \mathbf{n}_β –

векторы ортонормированного базиса подвижной системы координат. Таким образом,

$$\begin{aligned} \mathbb{I}_{\alpha\alpha} &= \sum_a m_a (\mathbf{n}_\alpha, [\mathbf{R}_a \times [\mathbf{n}_\alpha \times \mathbf{R}_a]]) = \sum_a m_a ([\mathbf{n}_\alpha \times \mathbf{R}_a])^2 = \sum_a m_a ((\mathbf{R}_a)_\beta^2 + (\mathbf{R}_a)_\gamma^2); \\ \mathbb{I}_{\alpha\beta} &= \sum_a m_a ([\mathbf{n}_\alpha \times \mathbf{R}_a], [\mathbf{n}_\beta \times \mathbf{R}_a]) = \sum_a m_a (\mathbf{R}_a)_\alpha (\mathbf{R}_a)_\beta. \end{aligned}$$

В частности, $\mathbb{I}_{\alpha\beta} = \mathbb{I}_{\beta\alpha}$, то есть матрица \mathbb{I} эрмитова.

Полный угловой момент молекулы в неподвижной системе координат можно, используя соотношения $\mathbf{r} = \mathbb{U} \mathbf{R}$ и (1.1.4), записать в виде

$$\mathbf{J} = \sum_a m_a [\mathbf{r}_a \times \dot{\mathbf{r}}_a] = \sum_a m_a [\mathbb{U} \mathbf{R}_a \times \mathbb{U} [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_a]] = \mathbb{U} \mathbb{I} \boldsymbol{\Omega}, \quad (1.2.2)$$

где учтено, что $\dot{\mathbf{R}}_a^0 = 0$. Соответственно, $\boldsymbol{\Omega} = \mathbb{I}^{-1} \mathbb{U}^+ \mathbf{J}$, а (1.2.1) преобразуется к соотношению

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \cdot \mathbf{J}^+ (\mathbb{U} \mathbb{I}^{-1} \mathbb{U}^+) \mathbf{J} = \frac{J_X^2}{2I_X} + \frac{J_Y^2}{2I_Y} + \frac{J_Z^2}{2I_Z}, \quad (1.2.3)$$

где второе равенство получено в результате приведения матрицы \mathbb{I}^{-1} к диагональному виду (эта операция возможна всегда, поскольку \mathbb{I} эрмитова).

Квантово-механическое рассмотрение: как учит нас квантовая механика, гамильтониан системы может быть получен из функции Гамильтона заменой всех величин на соответствующие им операторы. Таким образом, формально

$$H_{rot} = A \hat{J}_X^2 + B \hat{J}_Y^2 + C \hat{J}_Z^2, \quad \text{где } A = \frac{1}{2I_X}, \quad B = \frac{1}{2I_Y}, \quad C = \frac{1}{2I_Z} \quad (1.2.4)$$

– *вращательные постоянные*. Оператор $\hat{\mathbf{J}} = (\hat{J}_X, \hat{J}_Y, \hat{J}_Z)$ является оператором момента количества движения, а его компоненты (в лабораторной системе координат) – $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ – удовлетворяют обычным для оператора момента коммутативным соотношениям (см. лекции по квантовой механике, 4.2). Тем не менее, переход к вращающейся системе координат приводит к небольшим изменениям: действительно, поворот на угол φ относительно лабораторной системы координат является поворотом на угол $(-\varphi)$ относительно вращающейся системе координат. Таким образом, коммутативные соотношения для компонент $\hat{\mathbf{J}}$ обращаются – меняют знак:

$$[\hat{J}_X, \hat{J}_Y] = -i\hbar \hat{J}_Z, \quad [\hat{J}_Z, \hat{J}_X] = -i\hbar \hat{J}_Y, \quad [\hat{J}_Y, \hat{J}_Z] = -i\hbar \hat{J}_X; \quad [\hat{J}_\alpha, \hat{J}^2] = 0 \quad (\alpha = X, Y, Z). \quad (1.2.5)$$

Это означает, что для компонент $\hat{\mathbf{J}}$ во вращающейся системе координат верны, с точностью до комплексного сопряжения, результаты общей теории оператора углового момента. В частности, каждому собственному значению $J(J+1)$ оператора $\hat{\mathbf{J}}^2$ соответствуют $(2J+1)$ собственных значения $K = -J, \dots, J$ оператора \hat{J}_Z .

Энергетические уровни вращающейся молекулы можно классифицировать по собственным значениям любого оператора, коммутирующего с H_{rot} , – действительно, согласно теореме о спектрах коммутирующих операторов (см. лекции по квантовой механике, 1), для таких операторов можно выбрать общий базис собственных функций, установив таким образом взаимосвязь между собственными значениями этих операторов. В соответствии с (1.2.5) $[\hat{\mathbf{J}}^2, H_{rot}] = 0$, однако

$$[\hat{J}_Z, H_{rot}] = A[\hat{J}_Z, \hat{J}_X^2] + B[\hat{J}_Z, \hat{J}_Y^2] = i\hbar(B-A)(\hat{J}_X \hat{J}_Y + \hat{J}_Y \hat{J}_X). \quad (1.2.6)$$

Таким образом, \hat{J}_Z коммутирует с H_{rot} лишь в случае $A = B$. Наконец, $\forall \alpha = X, Y, Z, \xi = x, y, z$ $[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\xi] = 0$, поскольку поворот вокруг любой из осей лабораторной системы координат не приводит к изменению конфигурации молекулы, то есть не меняет угловой момент в подвижной системе координат. Соответственно, $[\hat{J}_z, H_{rot}] = 0$. Рассмотрим классификацию вращательных состояний молекул для различных систем.

1.3. Вращение для различных типов волчков

Сферический волчок: начнём с простейшего случая молекулы, имеющей $A = B = C$. Это условие будет выполнено в том случае, когда молекула имеет более чем одну ось симметрии высшего порядка, то есть точечную симметрию \mathbf{T} , \mathbf{T}_d , \mathbf{O} , \mathbf{O}_h , \mathbf{I} , \mathbf{I}_h . (1.2.4) принимает вид $H_{rot} = B \hat{\mathbf{J}}^2$ — задача сводится к задаче на собственные значения оператора $\hat{\mathbf{J}}^2$. Как хорошо известно из квантовой механики, $\hat{\mathbf{J}}^2$ характеризуется собственными значениями $J(J+1)$, причём состояние с данным J ($2J+1$) раз вырождено из-за того, что энергия системы не зависит от K . Кроме этого, энергия системы не зависит от M , что приводит к дополнительному ($2J+1$)-кратному вырождению. Таким образом, $E_{JKM} = BJ(J+1)$.

Собственные функции гамильтониана можно выбрать как общий набор собственных функций $\hat{\mathbf{J}}^2$ и \hat{J}_z , причём оказывается, что эти же функции являются собственными для \hat{J}_z . Таким образом, вращательные состояния сферического волчка заданы как $|JKM\rangle$. Выбирая в качестве переменных углы Эйлера, можно выписать собственные функции H_{rot} в виде функций Вигнера

$$\langle \varphi \theta \psi | JK M \rangle = D_{KM}^J(\varphi, \theta, \psi) = e^{iK\psi} \cdot d_{KM}^J(\theta) \cdot e^{iM\varphi}, \quad (1.3.1)$$

где $d_{KM}^J(\theta)$ имеет крайне сложный вид и, в случае $K=0$, превращается (с точностью до множителя N) в присоединённый полином Лежандра. Последние слова вряд ли говорят о чём-то читателю; тем не менее, можно вспомнить, что тот же самый полином фигурирует в сферических гармониках $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Соответственно,

$$\langle \varphi \theta \psi | J 0 M \rangle = NP_J^{(M)}(\cos \theta) \cdot e^{iM\varphi} = Y_{JM}(\theta, \varphi).$$

Симметричный волчок: пусть $A = B \neq C$ (что соответствует наличию в молекуле одной оси симметрии высшего порядка), тогда (1.2.4) можно переписать как

$$H_{rot} = B \hat{\mathbf{J}}^2 + (C - B) \hat{J}_z^2.$$

$A = B$, поэтому $[\hat{J}_z, H_{rot}] = 0$ и состояния системы можно классифицировать по двум квантовым числам — J и K . Действительно, гамильтониан позволяет выписать

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (C - B)K^2. \quad (1.3.2)$$

При фиксированном J и увеличении K энергия системы растёт для вытянутого волчка ($C > B$) и падает для сплюснутого волчка ($C < B$). Все уровни с $K \neq 0$ двукратно вырождены, поскольку $E_{J,K} = E_{J,-K}$. Кроме этого, каждый уровень ($2J+1$) раз вырожден по M , поскольку энергия вообще не зависит от этого квантового числа. Волновые функции — те же, что и в случае сферического волчка.

Асимметричный волчок: наконец, в общем случае $A \neq B \neq C$. Вращательные состояния асимметричного волчка заданы всего двумя квантовыми числами — J и M , поскольку, в соответствии с (1.2.6), $[\hat{J}_z, H_{rot}] \neq 0$. Тем не менее, набор волновых функций ψ_{JKM} ($K = -J, \dots, J$), которые соответствуют состояниям $|JKM\rangle$ симметричного волчка, является полным в пространстве собственных функций $\hat{\mathbf{J}}^2$ и \hat{J}_z с данными значениями J , M . Таким образом, собственные функции для асимметричного волчка могут быть найдены как линейные комбинации

$$\psi_{JM} = \sum_{K=-J}^{K=J} c_K \psi_{JKM}$$

в результате решения вариационной задачи — подбора коэффициентов c_K , минимизирующих энергию системы. Используя метод Ритца (см. лекции по квантовой механике, 3.4), получаем

уравнение на c_K

$$\begin{aligned} \forall K \sum_{K'} (\langle JKM | H_{rot} | JK'M \rangle - E \cdot \langle JKM | JK'M \rangle) c_{K'} = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \det \{ \langle JKM | H_{rot} | JK'M \rangle - E \cdot \delta_{KK'} \}_{K,K'} = 0. \end{aligned}$$

Это уравнение имеет $(2J + 1)$ (по числу возможных значений K) решений.

Если расположить оси подвижной системы координат так, что в асимметричном волчке $A > B > C$, то для решения задачи вариационным методом можно выбрать базисные функции как вытянутого ($A > B = C$), так и сплюснутого ($A = B < C$) симметричного волчков. Другими словами, в пределе равенства двух вращательных постоянных энергетические уровни асимметричного волчка переходят в энергетические уровни вытянутого или сплюснутого волчков. Подобные корреляции могут быть представлены в виде диаграммы энергетических уровней, что существенно упрощает анализ вращательных состояний. Пример такой *корреляционной диаграммы* показан на рисунке, а по горизонтали отложен *параметр асимметрии* $\tau = \frac{2B - A - C}{A - C}$. Для вытянутого волчка $\tau = -1$, для сплюснутого $\tau = 1$. Можно заметить, что при фиксированном J линии на диаграмме образуют "лестницу", поскольку низшее по энергии состояние вытянутого волчка ($K = 0$) соединено с низшим по энергии состоянием сплюснутого волчка ($K = J$); последнее, в свою очередь, соединено со вторым снизу по энергии ($K = 1$) состоянием вытянутого волчка, и так далее. Уровни энергии асимметричного волчка можно обозначать по их корреляции с уровнями симметричных волчков: $J_{K_{pr}K_{ob}}$, где индекс *pr* обозначает вытянутый волчок (prolate top), а индекс *ob* – сплюснутый волчок (oblate top).

Линейная молекула – это частный случай симметричного волчка ($I_X = I_Y, I_Z = 0$ – в качестве оси Z выбрана ось молекулы), однако формально $C = \infty$. Тем не менее, гамильтониан молекулы должен быть ограничен, а потому необходимо положить $K = 0$, считая таким образом проекцию вектора момента на ось молекулы нулевой. Значит, как и в случае сферического волчка, $H_{rot} = B \hat{\mathbf{J}}^2$, $E_{J0M} = BJ(J + 1)$; собственные функции системы – набор ψ_{J0M} , то есть сферические гармоники $Y_{JM}(\theta, \varphi)$.

1.4. Колебания молекулы