

№1

Тамптонман и уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Квадратическое приближение

$\hat{H}\Psi = E\Psi$ Стационарное уравнение Шрёдингера

K ядер и N электронов движутся в про-ве и взаимодействуют по закону Кулона (как точечные заряды. частицы)

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} =$$

$$= - \sum_{\alpha=1}^k \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} -$$

$$- \sum_{\alpha=1}^k \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|R_\alpha - r_i|}$$

r_i и $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ - радиусе вектор и оператор импульса i -го e^-

	$e = 1 \text{ аез} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
	$m = 1 \text{ аем} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
	$\hbar = 1 \text{ аед} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$

Действие: интервал по времени от функции Лагранжа $L = T - V$ $S = \int_{t_1}^{t_2} L dt$ $\delta S = 0$

	$a_0 = 1 \text{ аер} = 5,292 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 1 \text{ Бор}$
	$\tau = 1 \text{ аев} = 2,419 \cdot 10^{-17} \text{ с}$
	$E_0 = 1 \text{ аез} = 4,360 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 1 \text{ Хартри}$

$$\left\{ \begin{aligned} & - \sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ & - \sum_{\alpha=1}^k \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}} \end{aligned} \right\} \Psi = E\Psi$$

$\Psi(R; r)$ зависит от переменных всех ядер и электронов
 R - пер. ядер
 r - пер. e^-

Решить уравнение найти Ψ зависящ. от всех переменных невозможно

Вывод: Разделим переменные !!!
 Условие существования молекулы как единого целого: $r_n \approx r_e$, но в. сму \square имеет. энергии $T_n \ll T_e$

$\frac{m_p}{m_e} = 1836$

Т.е. можно преобразовать обычными идеями

По-другому: $b_n \ll b_e \Rightarrow \tilde{T}_n \gg \tilde{T}_e$

одно расстояние

Т.е. при временах \tilde{T}_e электроны успевают существенно изменить своё состояние, а ядра нет

Вторые производные минимума входят в коэф., равными $\frac{1}{m}$ и $\frac{1}{M}$, причем $\frac{1}{m} \gg \frac{1}{M}$ и $\sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$ можно преобр.

$$\hat{H}_e = \hat{H} - \hat{T}_n = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}$$

электронный гамильтониан

$\Psi(R; r) = \underbrace{\Phi_e(r|R)}_{\text{эл. ф-ция}} \underbrace{Y_n(R)}_{\text{параметр}} \text{ эд. функция}$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^k \sum_{i=1}^N \frac{z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} \right\} \Phi_e(r|R) \cdot Y_n(R) =$$

$$= E_e(R) \cdot \Phi_e(r|R) \cdot Y_n(R)$$

$$\Downarrow \hat{H}_e \Phi_e(R|r) = E_e(R) \Phi_e(r|R)$$

электронное уравнение
 $E_e(R)$ - эл. энергия

$(\hat{H}_e + \hat{T}_n) \cdot \Phi_e(r|R) \cdot Y_n(R) \cdot \Phi_e^*(r|R) = E \cdot \Phi_e^*(r|R) \cdot \Phi_e(r|R) \cdot Y_n(R)$

$\langle \Phi_e(r|R) | (\hat{H}_e + \hat{T}_n) | \Phi_e(r|R) Y_n(R) \rangle_r = \langle \Phi_e | E | \Phi_e Y_n(R) \rangle_r$

$\langle \Phi_e | \hat{H}_e | \Phi_e \rangle_r Y_n(R) + \langle \Phi_e | \hat{T}_n | \Phi_e Y_n(R) \rangle_r = E Y_n(R)$
зав. только от эд. пер. усе. нормировки $\langle \Phi_e | \Phi_e \rangle = 1$.

Т.о. $E_e(R) Y_n(R) + \langle \Phi_e | \hat{T}_n | \Phi_e Y_n(R) \rangle_r = E Y_n(R)$

$\langle \Phi_e | -\sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 | \Phi_e Y_n(R) \rangle_r = \langle \Phi_e | \Phi_e \rangle_r T_n Y_n(R) + Y_n(R) \langle \Phi_e | \hat{T}_n | \Phi_e \rangle_r - \sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{M_{\alpha}} \langle \Phi_e | \nabla_{\alpha} \Phi_e \rangle_r \nabla_{\alpha} Y_n(R)$
0, т.к. $\nabla_{\alpha} \langle \Phi_e | \Phi_e \rangle_r = 0 = 2 \langle \Phi_e | \nabla_{\alpha} \Phi_e \rangle_r$

$$\left[(T_n + E_e(R) + \langle \Phi_e | \hat{T}_n | \Phi_e \rangle_r) Y_n(R) = E Y_n(R) \right]$$

адиабат. потенциал ядерное уравнение в адиабат. приб.

Иногда говорят $\langle \Phi_e | \hat{T}_n | \Phi_e \rangle_r$ слабо зависит от ядерных координат, им можно пренебречь

$$\left[(T_n + E_e(R)) Y_n(R) = E Y_n(R) \right]$$

$\hat{H}_n = \hat{T}_n + E_e(R)$ ядерный гамильтониан ядерное ур. в приб. Борна-Оппен.

а $E_e(R)$ - адиабат. потенциал

Т.е. потенциал, в котором движутся ядра создается электронами - уср. по всем возм. положениям

Электронное волновое уравнение. Асимметричность волновой функции относительно перестановок индексов e⁻. Электронная плотность

• Искать волновую функцию N-e⁻ системы, зависящую от N переменных - неразрешимая задача

Одноэлектронное приближение: допускаем существование индивидуальных состояний каждого e⁻, которые формально являются их стационарными состояниями в поле всех e⁻ и ядер. Эти состояния описываются одноэлектр. ψ - функциями $\psi(\tau; \sigma)$. Тогда

$$\Phi_e(1, 2, \dots, N) = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) \quad \psi(i) = \psi(\tau_i; \sigma_i)$$

электронное волновое уравнение

• если в результате движения e⁻ их невозможно разделить => Принцип тождественности в системе состоящей из N тожд. частиц. Возьмем только такие состояния, которые не меняются при перестановке 2 частиц. Перестановка \hat{P}_{ij} - пер. аргумента в волн. функции $P_{ij} \Phi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Phi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$

• любую перестановку произвольной части системы можно всегда представить помощью пары пер. (транспозиции)

↓ Всякая перестановка любой части тождеств. частиц не меняет состояние системы, т.е. оператор перест. коммутирует с гамильтонианом $[\hat{H}_e, \hat{P}] = 0$

Электронные волновые функции ψ удовлетворяющие для операторов перестановки (транспозиций в частности) $\hat{P}_{ij} \Phi_e(1, 2, \dots, N) = \lambda \Phi_e(1, 2, \dots, N)$
 $\hat{P}_{ij}^2 \Phi_e(1, 2, \dots, N) = \Phi_e(1, 2, \dots, N)$
 $\lambda^2 = 1 \quad \lambda = \pm 1$

Принцип Паули (антисимметричен)
Волновая функция системы частиц e⁻ получаемая с помощью перестановок (сфермонов в частности e⁻) антисимметрична относительно любых перестановок координат и спиновых переменных $\lambda = -1$

Для бозонов (целый спин) $\lambda = 1$
Четность числа транспозиций - четность перестановки - P
 $\hat{P} \Phi_e = (-1)^P \Phi_e$

Действие оператора $\sum_P (-1)^P \hat{P}$ (суммирование по всем перестановкам - N!)

Действительно, если $\hat{P}\Phi_e = (-1)^P \Phi_e$, то

$$\sum_P (-1)^P P \Phi_e = \sum_P (-1)^P (-1)^P \Phi_e = \sum_P \Phi_e = n! \Phi_e$$

получим самую функцию e коэф. равности между пер. Чтобы при действии такого оператора ср. не мешало

$$A = \frac{1}{n!} \sum_P (-1)^P \hat{P} \quad \text{— антисимметризуясь}$$

Действуем на эту функцию всевозм. произведений функций

=> мин. комбинация

$$\psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \dots \psi_{k_n}(n)$$

k_1, k_2, \dots, k_n меняют от 1 до n

• Можно записать в виде определителя:

$$\frac{1}{n!} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad n\text{-мем } e^-$$

Однако функции должны описывать индивидуальные различные состояния e^- , т.е. г/б взаимно ортогональный можно их всегда нормировать на 1 => ортонормированный набор. Нормированная функция n -элемент имеет вид:

$$\Phi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad \text{опред. Слейтера}$$

Уже не предполагается независимости состояний e^- , нельзя сказать какой e^- в каком состоянии

Строка определителя состоит из функций одного электр. состояния ψ_k , в котором может находиться каждый e^- . Столбцы задают все возможные состояния любого e^- . $2e^-$ не могут в 1 состоянии => совпадение 2 столбцов => det = 0. Для обращения в 0 достаточно, чтобы $\psi_i(\tau; \sigma)$ и $\psi_j(\tau; \sigma)$ отличались только знаком и состоянием

• Электронная плотность

Квадрат электронной волновой функции системы n электр. частиц e^- в окрестности своей точки $(\tau_k; \sigma_k)$ при заданной координат. ядер, но e^- неразумны => разумнее не брать функцию изюм плотности вероятности локализации любого e^- в окр. точки τ_1 независимо от числ. состояния

Это означает интегрирование квадрата электронной волновой функции по переменным всех остальных e^- и по спиновой переменной данного e^-

$$\rho(\tau) = n \int \dots \int |\Phi_e(\tau, \sigma_1, \tau_2, \sigma_2, \dots, \tau_n, \sigma_n)|^2 d\sigma_1 d\tau_2 d\sigma_2 \dots d\tau_n d\sigma_n$$

$\rho(r)$ - электр. плотность

Если эл. функции записана в виде слагаемых, то $\rho(r)$ м/б представлена суммой квадратов простр. орбиталей: $\rho(r) = \sum_{m=1}^N |\psi_m|^2$

Если проинтегрировать ρ по всему пространству \Rightarrow полное число e^- в молекуле: $\int \rho(r) d\tau = N$

№3 Приближенные методы решения волнового уравнения. Одноэлектронное приближение. Орбитальный метод Хартри-Фока. Метод взаимодействия конфигураций.

• Метод валентных связей (ВС)
Оператор Гамильтона имеет вид: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$

Из валентных функций атомов составляют вал. функцию молекулы: $\psi_1 = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2)$ $\psi_2 = \psi_a(2) \psi_b(1)$

Линейная комбинация ψ_1 и ψ_2 используется в качестве пробной функции $\psi = \psi_1 c_1 + \psi_2 c_2 = c_1 \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) + c_2 \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)$

Используется метод А. т.з. для вычисления энергии $\psi_b(1)$ молекулы и коэф. c_1 и c_2 $\sum_{j=1}^n c_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0$

Затем находят окончательный вид вал. ф.

• Метод молекулярных орбиталей (МО)

В методе ВС вал. ф. молекулы строится исходя из комбинации в.ф., образующих молекулу атомов, то в методе МО полная в.ф. молекулы состоит из функций, описывающих поведение отдельных e^- в поле создаваемой остальными e^- и всеми ядрами.

МО представляет собой одноэлектронную функцию, которая включает простр. и спиновую компоненты - спин-орбиталь: $\psi(\vec{r}_1, \sigma_1) = \psi(\vec{r}_1) \chi^2(\sigma_1)$

Каждая МО хар-ся своим энерг. E ; все e^- молекулы располагаются попарно (одной простр. функцией отвечают 2 спинового $(\chi_1(+1) = \alpha(1); \chi_1(-1) = \beta(1))$ на МО, заняв их в порядке $\uparrow E$.

Полная валентная функция содержит $2n e^-$ на n попарно занятых МО; описывается \det слагаемых

Полная энергия молекулы $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$, где $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$

• Метод Рундта - Фока

Электронная энергия имеет вид:

$$E_e = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N (\langle \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle)$$

При фиксир. координатах ядер элктр. энергия - число, зависящее от конф. набору орбитальных функций, т.е. функционал.

• Функционал - любое отображение, ставящее в соотв. заданной функции $f(x)$ и нек-б. множеству λ число $\lambda[f(x)]$.
 Множество функций, на котором определен функционал - класс функций

Электронная энергия - функционал от N функций

$$E_e[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N]$$

Решение элктр. уравнения состоит в поиске таких функций $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$, при которых значение энергии E_e достигает минимального значения (сначала вариацион. пр.).
 Т.е. мы варьируем функции ψ_1, \dots, ψ_N с целью минимизации функционала E_e .

Вариация (приращение функции) $\delta f = f(x) - f_0(x)$

• Вариация функционала $\lambda[f(x)]$ на функцию $f(x)$ называется линейное по $\delta f(x)$ приращение по этой функции

Для вычисления вариации функционала даем бесконечно малое приращение δf функции $f(x)$ и вычислим соответствующее приращение функционала; разложим в ряд Тейлора и оставим только линейные по δf члены.

$$\delta E_e = E_e[\psi_1 + \delta\psi_1, \psi_2 + \delta\psi_2, \dots, \psi_N + \delta\psi_N] - E_e[\psi_1, \dots, \psi_N]$$

$$E_e + \delta E_e = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i + \delta\psi_i | h | \psi_i + \delta\psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N (\langle \psi_i + \delta\psi_i, \psi_j + \delta\psi_j | \psi_i + \delta\psi_i, \psi_j + \delta\psi_j \rangle - \langle \psi_i + \delta\psi_i, \psi_j + \delta\psi_j | \psi_j + \delta\psi_j, \psi_i + \delta\psi_i \rangle)$$

$$\delta E_e = \sum_{i=1}^N (\langle \psi_i | h | \delta\psi_i \rangle + \langle \delta\psi_i | h | \psi_i \rangle) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \left(\begin{aligned} &\langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle + \langle \psi_i \delta\psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \\ &+ \langle \psi_i \psi_j | \delta\psi_i \psi_j \rangle + \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \delta\psi_j \rangle \\ &- \langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle - \langle \psi_i \delta\psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \\ &- \langle \psi_i \psi_j | \delta\psi_j \psi_i \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \delta\psi_i \rangle \end{aligned} \right)$$

! При варьировании функционала оставляем его ортонормированным $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$
 Доп. условие $I = E_e - \sum_{i \neq j} \epsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$ ϵ_{ij} - нек-р. множ. Лагранжа
 Экстремум найден определенным функционалом найден, а условие ортонормированности доводится - "подходящий" набор параметров ϵ_{ij}

N3 Необходимое условие экстремума функционала - равенство нулю его вариации. Задача определена оптимально-но набором $\{\psi_1 \dots \psi_N\}$ задане

$$\delta I [\psi_1 \dots \psi_N] = 0$$

$$\delta I = \delta E_e - \sum_{i \neq j}^N \epsilon_{ij} (\langle \psi_i | \delta \psi_j \rangle + \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle) = 0$$

Вариации функции ψ и ψ^* комплексно-сопр-но независимы, т.е.

$$\delta \psi_j = \delta f_j + i \delta g_j$$

$$\delta \psi_j^* = \delta f_j - i \delta g_j$$

вариации вещ. части мнимой части

где тогда

$$J_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle = \langle \psi_j \psi_i | \psi_j \psi_i \rangle = J_{ji}$$

$$K_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle = \langle \psi_j \psi_i | \psi_i \psi_j \rangle = K_{ji}$$

⇓ коэф. при вариации $\delta \psi_i^*$

$$c_i^* = \hbar \psi_i(z) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left(2 \int \frac{\psi_j^*(z) \psi_i(z) \psi_j(z)}{r_{12}} dz - 2 \int \frac{\psi_j^*(z) \psi_j(z) \psi_i(z)}{r_{12}} dz \right) - \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j(z)$$

коэффициент при $\delta \psi_i = c_i$

Условие экстремума: $\delta I = \int \sum_{i=1}^N (c_i^* \delta \psi_i^*(z) + c_i \delta \psi_i(z)) dz = 0$

По основной лемме вариацион. исчисления в интегр. произв-ти

вариации $\delta \psi$ $\int f \delta \psi dz = 0$ если $f=0$

Значит $c_i = 0$ $c_i^* = 0 \quad \forall i$

$$\hat{h} \psi_i(z) + \sum_{j=1}^N \left(\int \frac{\psi_j^*(z) \psi_i(z) \psi_j(z)}{r_{12}} dz - \int \frac{\psi_j^*(z) \psi_j(z) \psi_i(z)}{r_{12}} dz \right) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j(z)$$

$$\int \frac{\psi_j^*(z) \psi_i(z) \psi_j(z)}{r_{12}} dz = J_{ji} \psi_i(z)$$

$$\int \frac{\psi_j^*(z) \psi_j(z) \psi_i(z)}{r_{12}} dz = K_{ji} \psi_i(z)$$

\hat{J}_j - кулоновский оператор (куп. вз-ие 2 e⁻ облак.)

\hat{K}_j - обменный оператор (отраж. стабилизирует e⁻ подсистему благодаря делокализации e⁻)

$$\left[\hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \psi_i = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j$$

Уравнение Хартри-Фока

Фокман (оператор Фока)

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}}$$

• Отраженный X-Ф RHF

в ряде случаев, когда молекула в симметричном состоянии, (т.е. нет неспар. e⁻) сумм-е⁻ приближение, при котором пара e⁻ описывается одной и той же простейшей функцией. Т.е. всегда сум. пары функций:

$$\psi_{j1} = \psi_{j\alpha} \quad \psi_{j2} = \psi_{j\beta}$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

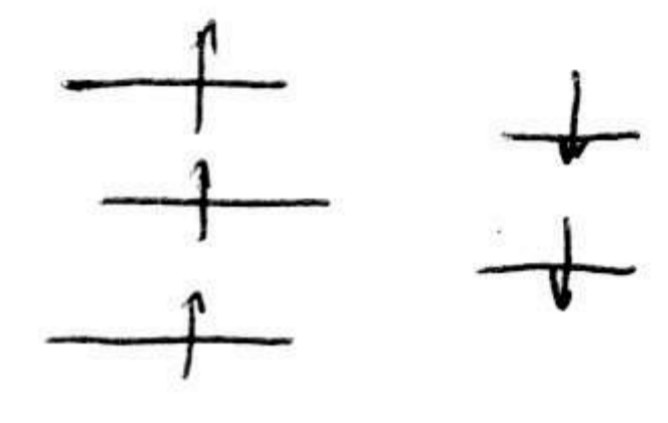
N/2 - число орбиталей 

• не отраженный X-Ф UHF

МО имеют вид: $\psi_i = \psi_{i1}\alpha + \psi_{i2}\beta$
Каждая МО отвечает опред. спиновому состоянию

$$\psi_i = \psi_{i\alpha} \quad \psi_j = \psi_{j\beta}$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$



• метод МО ЛКАО

МО представляют собой лин. комбинацию АО

$$\chi_i = \sum_{g=1}^M \psi_g C_{gi}$$

Ур. X-Ф: $\hat{h} \chi_i(\pm) + \sum_{j=1}^N \left(\int \frac{\psi_j^*(z) \psi_i(z) \psi_j(z)}{r_{12}} dz - \int \frac{\psi_j^*(z) \psi_j(z) \psi_i(z)}{r_{12}} dz \right) = \epsilon_i \chi_i(\pm)$

$$\Downarrow \sum_{g=1}^M (H_{pg} + G_{pg}) C_{gi} = \sum_{g=1}^M S_{pg} C_{gi} \epsilon_i$$

матричные эл. Фокмана \Rightarrow В матричной форме:

$$FC = SC\epsilon$$

Размерность Фокмана $M \times M$ (M - число АО)
 S - матрица интегралов перекрывания $M \times M$
 C - матрица коэф. разложения $M \times N$ (число e⁻ - N)
 ϵ - диагон. матрица орбит. энергий $N \times N$

Разрешить численно методы решения электромагнитных уравнений: приближение нулевого перекрывания, метод Хюккеля

число $2 \times \text{эл. } \Gamma = M^2$
 M - ст. базис

МДП

Уменьшение числа интегралов

Если 2 ядра нах-ся на \uparrow расстоянии, а центрированы на них функции достаточно локализованы, то их перекр-ие / пренебречь $\chi_a(\tau) \chi_b(\tau) = 0$

Часто используют в случае АО, центрир. на разных ядрах нулевыми от x и/у или

При этом и / пренебречь любые интегралом вида

$\langle \chi_a \chi_c | \chi_b \chi_d \rangle$, если они вхосят произведение функций $\chi_a \chi_b$ одной частицы \Rightarrow остаются только нулевые интегралы $\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle$ отвечающие отталкиванию e^- , отвечающих каждой своей функцией.

примеры: ППДП (нулевыми от τ о, центрированы на разных ядрах на одной)

ЧПДП
 MINDO / 1 (2; 3)
 MNDO
 NDDO

Метод Хюккеля

Перед. сопр. ЧВД - можно разделить на 2 задачи о σ и π электр. подсистемах. Основание - плоское строение сопр. ЧВД, т.е. точечная группа симметрии не ниже C_{2v} . Есть 2 непривод. одномерных представ-ия: симметрич-ное и антисимметрич-ное относи- к плоскости:

C	E	σ_h
A'	1	1
A''	1	-1

Ван. оболочки - в основном s и p типа s, p_x и p_y не меняют при отражении p_z меняет знак

Интеграл произведения функций различной симметрии (перекрывания) = 0 $\langle \chi_{A'} | \chi_{A''} \rangle = 0$
 $\langle \chi_{A'} | \hat{h} | \chi_{A''} \rangle = 0$ ст. базиса.

Т.е. если упорядочить функции s, p_x и p_y затем $p_z \Rightarrow$ матрица перекр-ия (S) и эрмит. гамильтониана (H) будут иметь блочный вид.

s	p_x	p_y	p_z
///	///	///	0
///	///	///	0
///	///	///	0
0	0	0	///

$\Rightarrow HC = SC_E$ делится на 2 независ. подсистемы
 \Downarrow рассматр. задачу π -системы

Плюс можно предположить, что в микроном приближении, можно заменить сумму парных взаимодействий e^- суммой эквивалентных потенциалов, каждый из которых представляет усредненное поле всех остальных e^- , действующее на данный

$$\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \approx \sum V(i)$$

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) - \sum_{d=1}^k \frac{Z_d}{R_{di}} \right) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$$

а т.е. волн. функция - произв. однозн. ф-ц.

$$\Phi = \prod_{i=1}^N \psi_i$$

Далее решим переменной; решаем $\hat{h} \psi_k = \epsilon_k \psi_k$
 Находим ψ_k - малек. орбитали, описывающие состояние e^- в сопр. системе. Таким образом рассматривается по 1 электрону на каждом атоме молекулы => min базис

$$\psi_k = \sum_{j=1}^N c_{kj} \chi_j \quad \begin{matrix} k - \text{число ат. орбиталей} \\ \chi_j = p_z(j) \end{matrix}$$

Типичная вариационная задача размерности $k \times k$, причем матрица перекр. $S = I$, а элементы H параметризуем:

$$H_{ii} = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle = \alpha_i$$

$$H_{ij} = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle = \begin{cases} \beta_{ij}, & ij \text{ соседние} \\ \delta_{ij}, & \text{через один} \\ \eta_{ij}, & \text{через 2} \end{cases}$$

Нулевые только диаг. элементы H и S (расстояние между атомами i и j равно a и $2a$ соответственно).
 для всех i, j $\delta_{ij} = 0$ и $\eta_{ij} = 0$ для пар атомов i, j на расстоянии a и $2a$ соответственно.

$$d_i = \begin{cases} d & \text{для всех ат. орбиталей} \\ d + h_i \beta & \text{гетеросп. орбиталей} \end{cases}$$

$$\beta_{ij} = \begin{cases} \beta & \text{пар ат. орбиталей} \\ \beta_{kj} & \text{пар атомов} \end{cases}$$

k_j и h_i - тупоумноженные параметры модели

Через матрицу связности: $H = dI + \beta h$
 $S = I$ базисный набор ортоном.

вариан. задача $(dI + \beta h - \epsilon I) \cdot C = 0$

Для решения решают: $(xI - h)C = 0$ на β и $x = \frac{d - \epsilon}{\beta}$ вводят.

13 • метод конфигурационного взаимодействия

Есть решение МФХ - набор M стим-орбиталей; для построения определим и расчёта энт. энергии использовать только N из них. Для корректировки решения: используем $M-N$ функций для построения $gop.$ определит-ей (заменой одной или $>$ ряда функций $uex.$ опред. Φ^0 на группе из $gop.$ набора) $\Phi_{ijk} \leftarrow \begin{matrix} \text{стим-орбиталей} \\ \text{визит} \end{matrix}$ - возбуждение $e^- \Rightarrow \text{возб.}$ определим: $\Phi_{ijk} \leftarrow uex., \text{ нестим.}$

$$\Phi = \Phi^0 + \sum_{k=1}^L c_k \Phi_k \leftarrow \text{эл. волн. фр.}$$

Тогда задача поиска наилучшей функции - сводится к мин-ции E путем варьирования c_k , т.к. к. обобщенной вариационной задаче $HC = ESC$

C - вектор коэф. c_k
 S - матрица Φ_k (единичн.)
 H - матрица энт. гамильт.

Если функция Φ_j лвл. однозначно возб-ой по отнош. к Φ_I , то $H_{Ij} = 0$. При $3 \times n > n$ возбуждением $\langle \Phi | H e | \Phi_{ijk} \rangle = 0$, а интеграл $\langle \Phi_j^n | H e | \Phi_{jke} \rangle$ мал.

Т.е. отличия от 0 только те матриц. элементы, в кот. ф-ии отличны не более, чем 2 орб.

\Downarrow Ограничиваются определителем, 1 или 2 крайно возбужденными по отношению к $\Phi_0 \Rightarrow KB_{1+2}$

Если разложение \square вшлюгай все M стим-орбиталей \Rightarrow наилучш. KB

№5 Распределим электронную плотность в молекуле. Порядок связей и заряды на атомах как хар-ки состояния. Атомы в молекулах. Соотношение квантовых и классических представлений о связи свойств молекул с их строением.

• полная электронная плотность создаваемая π - e^- сопр. молекулы в прил. АКАО МО

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i n_i \psi_i^2 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i n_i \left(\sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \right)^2 d\tau =$$

$$= \sum_i n_i \left(\sum_{\mu} c_{\mu i}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{\mu}^2 d\tau + \sum_{\mu \neq \nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau \right) = N$$

n_i - число e^- на i -ой МО
 N - число π - e^-
 $c_{\mu i}$ - действительные

$$\sum_i n_i c_{1i}^2 + \sum_i n_i c_{2i}^2 + \dots = N$$

При ортонормир.-ти χ_{μ} и χ_{ν} $\sum \sum = 0$

$$N = \sum_i n_i c_{1i}^2 + \sum_i n_i c_{2i}^2 + \dots + \sum_i n_i c_{ki}^2$$

каждая сумма - вклад e^- в эл. плотность

$$P_{\mu\mu} = \sum_i n_i c_{\mu i}^2$$

- эл. плотность на μ -ом атоме

Физически $P_{\mu\mu} \cdot e$

• заряд атома

$$q_{\mu} = z_{\mu} - P_{\mu\mu}$$

z_{μ} - число e^- , вошедших μ в π -систему
 $= 1$ для C, $P_{\mu\mu} \leq 1$, R-сигма
 $= 2$ пиррольный и алильный N
 фурановый, фенольный O

При изменении чисел заполнения МО - n_i соотношения позволяют оценить перераспр. π - e^- плотности при e^- переходе

□ Так для $\pi = \pi^*$ состояние формаобмена $n_1 = 1$ C-2
 $n_2 = 1$ O-1

$P_{11}^* = 1,0$	$P_{22}^* = 1,0$	$g_1^* = 0$	$g_1 = -0,445$
$P_{11} = 1,445$	$P_{22} = 0,555$	$g_2^* = 0$	$g_2 = +0,445$

Т.е. O теряет e^- плотность, C принимает

• Порядок связи между атомами μ и ν

Всегда же значит. эл. моменты в про-ве м/у атомами
или атомами необходимо ввести в мох выражение
для её хар-ки - порядок подвижной связи

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i \underbrace{c_{\mu i} c_{\nu i}}_{\text{дост. величина}} \quad \text{коэф. в интегралах перекрестков в сумме *}$$

этими $P_{12} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$ - сов. $\left. \begin{array}{l} 1 - \text{сов} \end{array} \right\} \xi = 2$

Для ост. соприт. P меньше
Вероятность найти e^- м/у атомами.

• Аддитивные энергии

№6 Общие свойства симметричных матриц.

Перестановочная симметрия и точечная симметрия. Перестановочно-инверсионная группа симметрии.

Группой G называется множество элементов $\{a, b, c, \dots\}$ для которых определена групповая операция ($*$ или $+$) сопоставляющая любой упорядоченной паре элементов $a, b \in G$ единственный элемент $c \in G$: $a * b = c$, причём

$(a * b) * c = a * (b * c) \quad \forall a, b, c \in G$ ассоциативность

$\exists e \in G: a * e = e * a = a \quad \forall a \in G$ единичный элемент

$\exists a^{-1} \in G: a * a^{-1} = a^{-1} * a = e \quad \forall a \in G$ обратный элемент

$a * b = b * a \quad \forall a, b \in G$ коммутативность

\Downarrow группа-коммутативна (Абелева)

- $e = 0$ если $o = +$
- $e = 1$ если $o = *$
- G м/б конечной или бесконечной

Порядком группы считается число элементов группы $= N$

Видимых 2 типа групп:

- группы перестановок (точечные группы симметрии)
- точечные группы (проектив) симметрии, обуслов. изотропностью трёхмерного пространства и соответствующей симметрией пот. сил м/у живван. частицами.

Все возможные перестановки n тождественных элементов образуют группу S_n пор. $n!$

Если 2 типа атомов \Rightarrow прямое произвед групп перестановок $S_2 \otimes S_6$ с общим числом эл-ов $2! \times 6! = 1440$

Прямое произведение групп $G = \{g_1 \dots g_n\}$ порядка n и $H = \{h_1 \dots h_m\}$ порядка m есть группа F порядка $n \cdot m$

с элементами $f_k = g_i h_j \quad i = 1 \dots n \quad j = 1 \dots m$

$F = G \otimes H = \{g_i h_j, \quad i = 1 \dots n, \quad j = 1 \dots m\}$

не учитывает все операции симметрии.

Наиболее полная - полная перестановочно-инверсионная группа ядерной конфигурации (ППИЯ)

включает: тожд. преобр. (E) перестан. тожд. ядер (P) инверсию (E*)

E* P комбинация

ППИЯ = $\{E, P, E^*, E^*P\}$

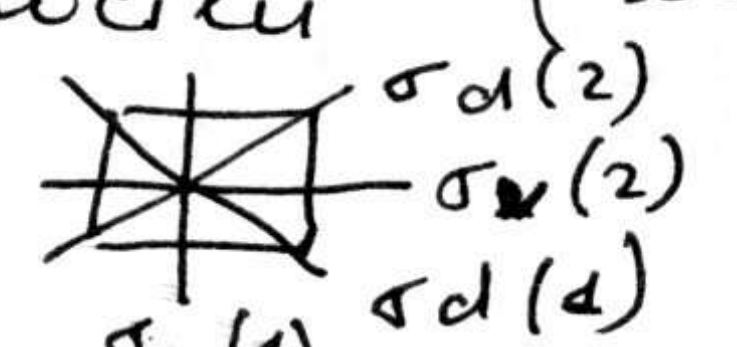
удваивается порядок группы

№7 Точечные группы симметрии. Представление и характеры. Основные элементы точечных групп симметрии. Вырождение энергетических уровней для высокосимметр. систем


• Элементы точечных групп:

1. Тотождественное преобразование E на угол $2\pi/n$
 2. $(n-1)$ поворот вокруг оси C_n на углы $2\pi/n$
- $k = 1 \dots n-1$; C_n^k - поворот
3. отражение σ_d σ_d σ_d σ_h
- σ_d - плоскость симм. C_n
 σ_h - $\perp C_n$

σ_d : 1) 2 взаимно перпен. набора вертик. плоскостей (квадрат - 2 σ_d и 2 σ_v - не перпен. друг к другу)



2) симметрия эквивалентна и диагональ пирамиды - нет $C_3 \Rightarrow$ все σ_v



4. инверсия i
5. $(n-1)$ зерк. поворот S_n^k S_n^k к рау S_n^k n -тетр. = $C_{n/2}$

Примеры совпадение: $S_2 \equiv i$

• Представление групп

Переходят от группы операций симметрии к группе соответствующих им операторов или матриц

• Группы G и H называются гомоморфными, если каждой элементу g группы G соотв. n элементу h группы H, причем \neq элементу $g_1 \rightarrow h_1$ и $g_2 \rightarrow h_2$, то $g_1 \cdot g_2 \rightarrow h_1 \cdot h_2$

Отображение F группы G в группу H $(G \rightarrow H)$ называется гомоморфизмом если выполняется $F(g_1) = h_j$ и $F(g_2) = h_k$

следует, что $F(g_1 \cdot g_2) = h_j \cdot h_k$

• Группы G и H называются изоморфными, если они гомоморфны и их порядки совпадают, т.е. соответствие между элементами групп взаимно-однозначно, если $g_1 \leftrightarrow h_1$

и $g_2 \leftrightarrow h_2$, то $g_1 \cdot g_2 \leftrightarrow h_1 \cdot h_2$. Отображение $G \rightarrow H$ называется изоморфизмом

- Для обоих справедливо:
1. $e_G \rightarrow e_H$ ед. эл.
 2. $F(g^{-1}) = [F(g)]^{-1} = h^{-1}$

Группы операторов (или их матриц) и соответствующих операций симметричны - её представление.

Представлением Γ группы G группой U называется гомоморфное представление $\Gamma: G \rightarrow U$, U - группа невырожденных линейных операторов, действующих в n -мерном векторном пространстве.

Можно работать и с матрицами - их размерность - есть размерность представления.

Если $b = a^{-1}ca$ сопряж. эл.

$$F(a^{-1}ca) = F(a^{-1}) \Gamma(c) \Gamma(a)$$
инвариантность

$$\downarrow \Gamma(b) = F(a^{-1}ca) = F(a^{-1}) \cdot \Gamma(c) \cdot \Gamma(a) = F(e) \Gamma(a^{-1}) \Gamma(a) = \Gamma(c)$$

В одномерном случае сопр. элем. имеют 1 представление

В многомерном случае нет

• Совокупность следов матриц данного представления называется характером

$$\chi_\Gamma = \{ \chi_\Gamma(g); g \in G \}$$

$$\chi_\Gamma(g) = \text{tr } \Gamma(g)$$

Мы определили функцию на группе.

• Если каждой элементу g группы G поставлено в соответствие число (комплексное) $\chi(g)$, то говорят что на группе G задана ф. χ .

Характеры сопр. элементов совпадают

След не меняется при преобразовании подобия, т.е. при переходе к другим базисам, а также при линейн. преобразовании матриц

• Пусть в пространстве \mathbb{R}^n размерности n задано представление Γ группы G порядка m . Подпространство \mathbb{R}^k размерности $k < n$ инвариантно относительно $\Gamma(g_i)$, если для любой $f \in \mathbb{R}^k$: $\Gamma(g_i)f \in \mathbb{R}^k$. Если подпр. \mathbb{R}^k инвариантно относительно всех операторов $\Gamma(g_i)$, то это приводимое представление

Матрица Γ имеет блочный вид:
$$\Gamma(g_i) = \begin{pmatrix} \Gamma_I(g_i) & 0 \\ 0 & \Gamma_{II}(g_i) \end{pmatrix}$$

Γ_I и Γ_{II} - квадр. матрицы $[k \times k]$ и $[(n-k) \times (n-k)]$

$$F(g_i) = \Gamma_I(g_i) \otimes \Gamma_{II}(g_i)$$
 прямая сумма

$$\Gamma_{II} = F_3 \oplus \Gamma_I$$

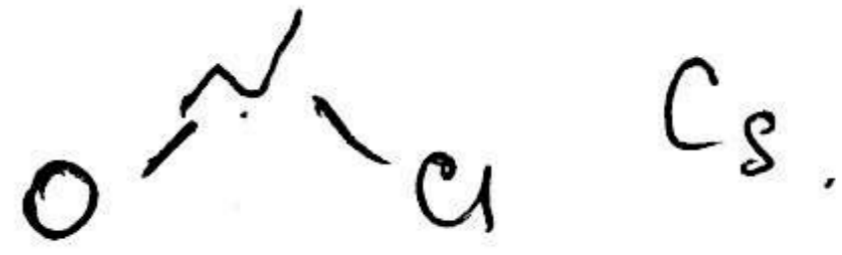
• Если мы в одном из базисов матрицы представления Γ не приводятся к блочно-диагональному виду, то представление называется неприводимым

№7 классификация точечных групп симметрии

C_s

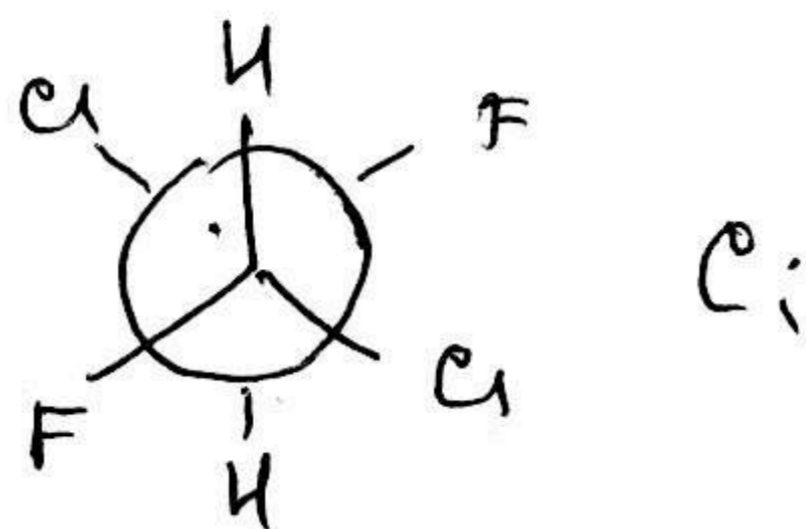
ег. зн. сим - плоскость

$$\{E; \sigma_h\}$$



C_i

ег. зн. сим - центр инв. {E; i}



$\frac{2n}{n}$

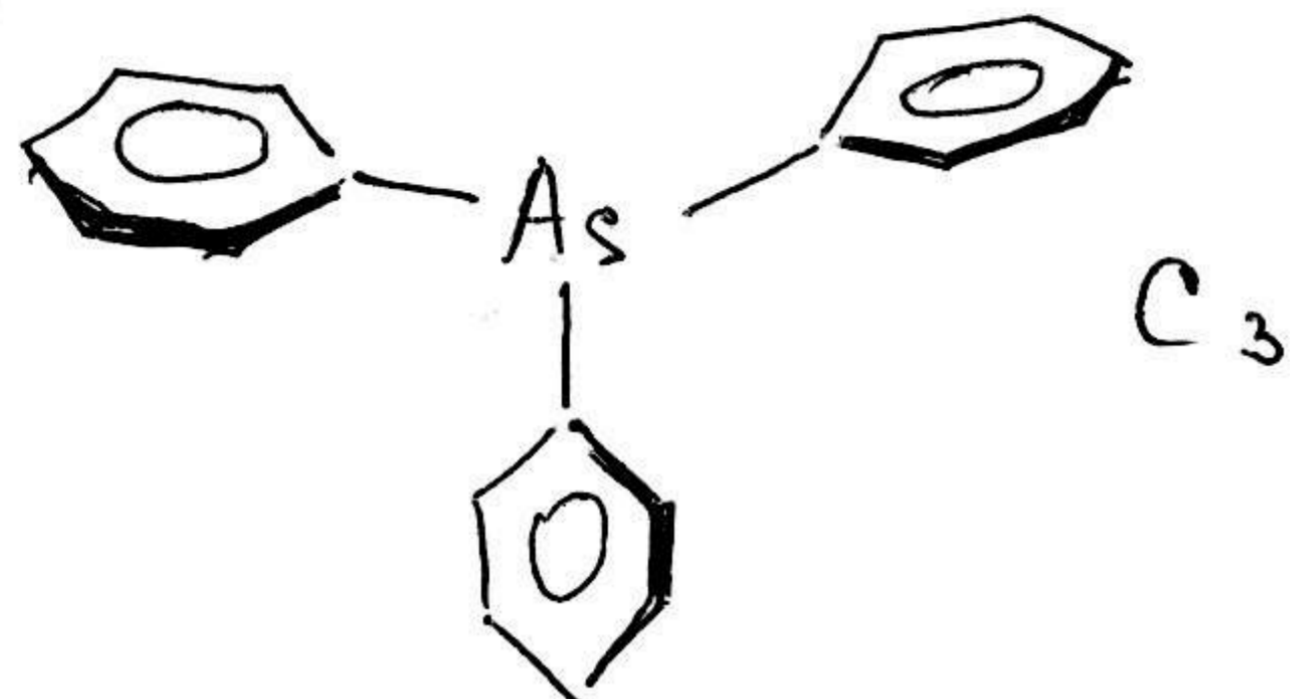
C_n

огна пов. ось C_n

группы, образованные

$$\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\}$$

элементы - циклические



C₃

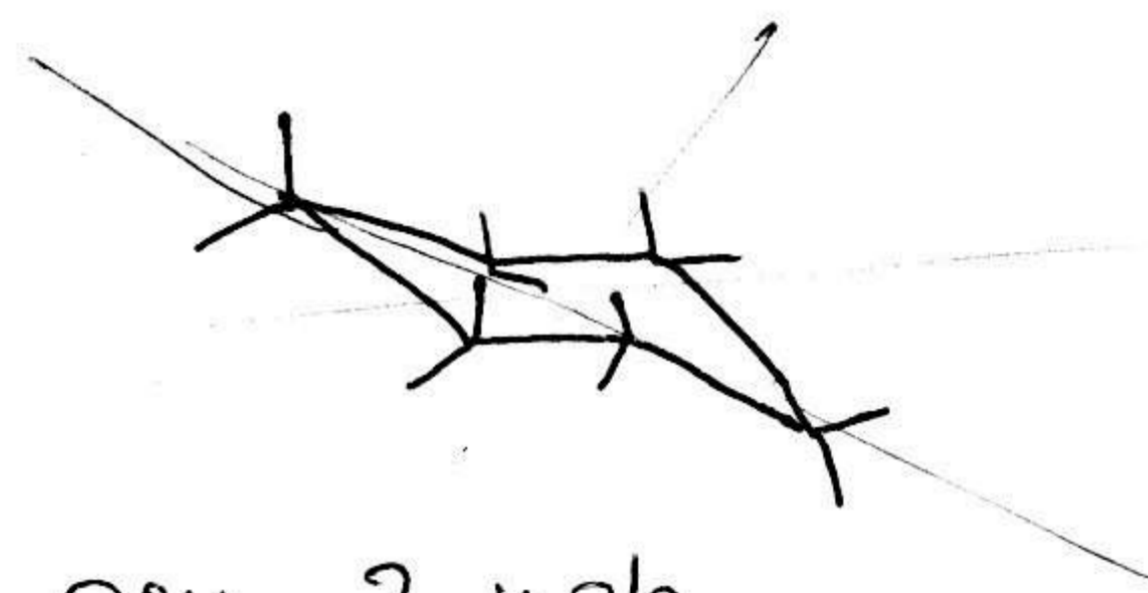
S_n

зерк. пов. ось n порядка

$$\{E, S_n, S_n^2, \dots, S_n^{n-1}\}$$

$$S_n^{n/2} \equiv i, \quad n \text{ чётно } n/2 \text{ раз}$$

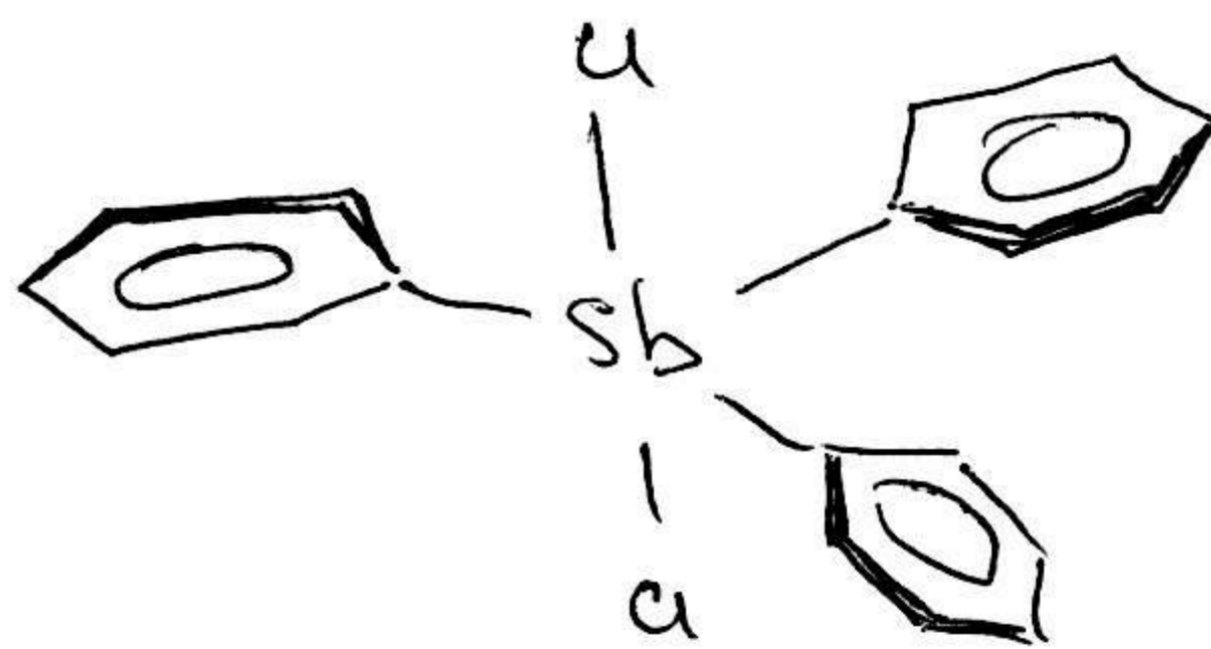
$$S_n^{n/2} \equiv C_n \quad n \text{ нечётно } n \text{ раз}$$



D_n

пошлим n-крат-во

пов. осей есть \perp ей осей 2 пов. тор. группа



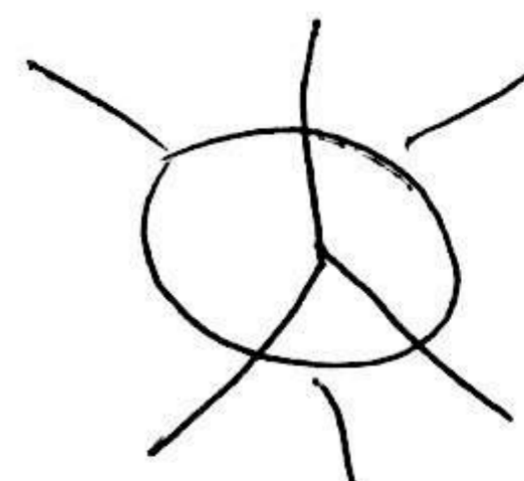
C_{nv}

оси C_n + σ_v (вспом. ось)

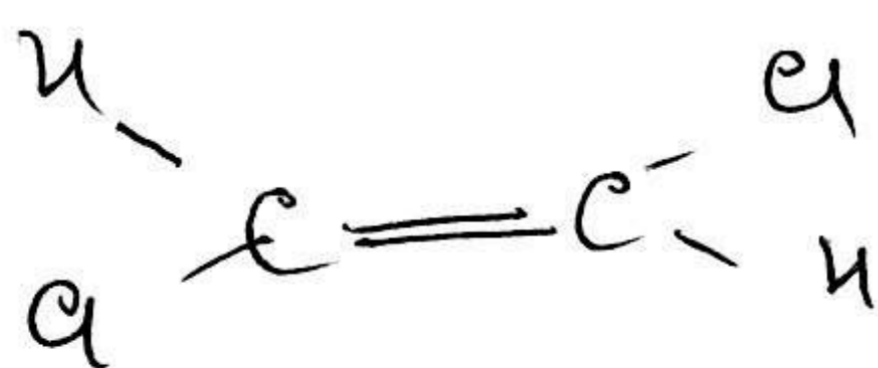


D_{nd}

D_n + отражение в плоскости σ_d , еод-ей C_n

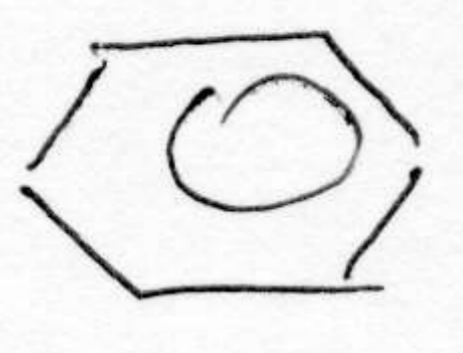


C_{nh}



D_{nh}

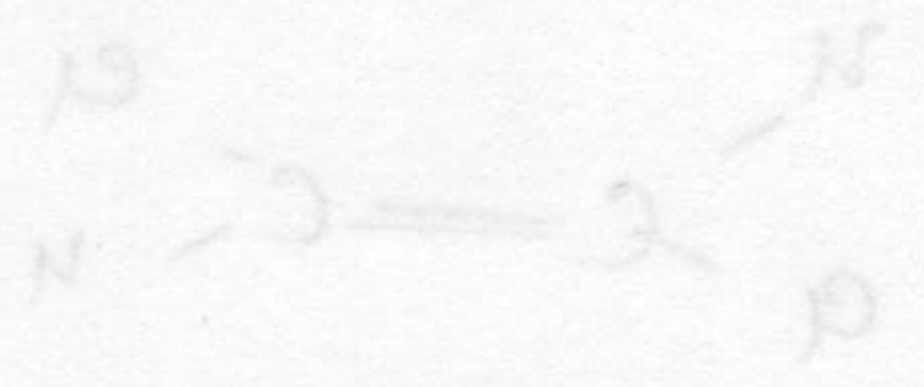
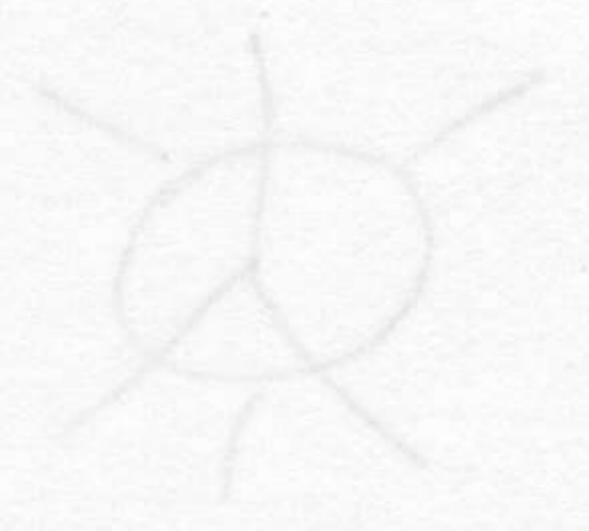
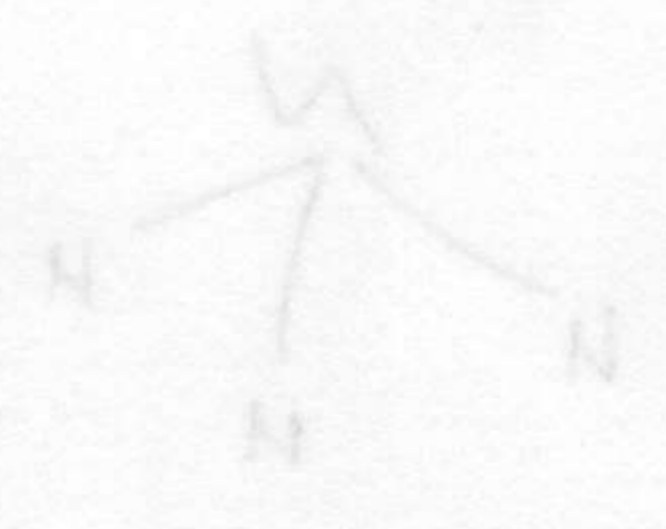
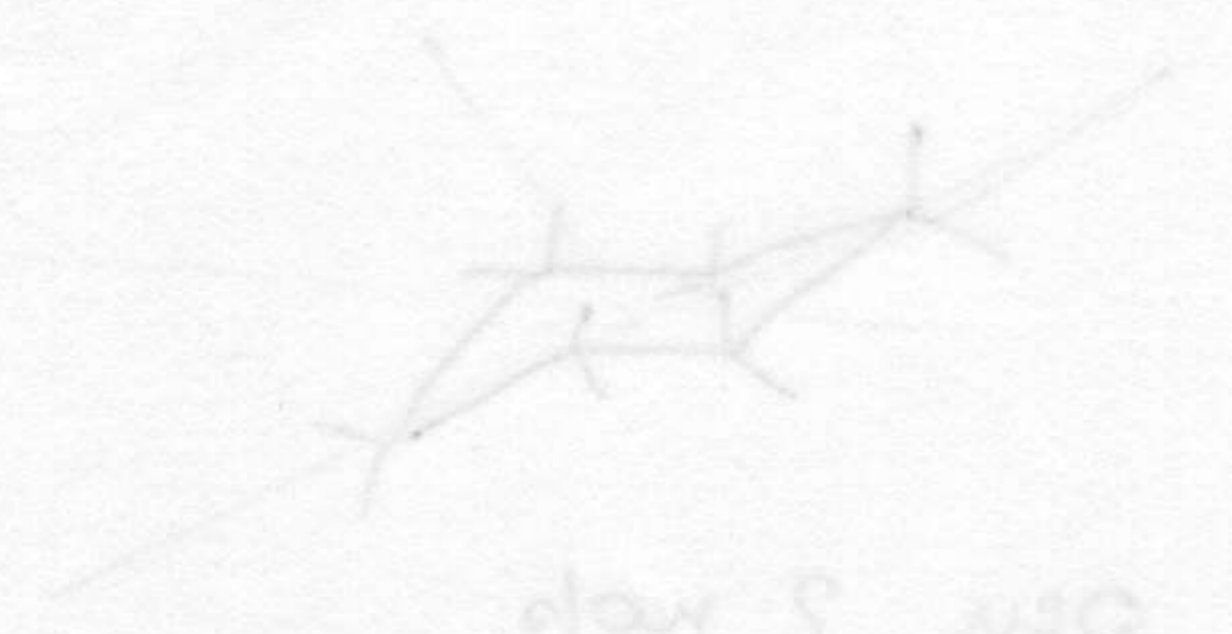
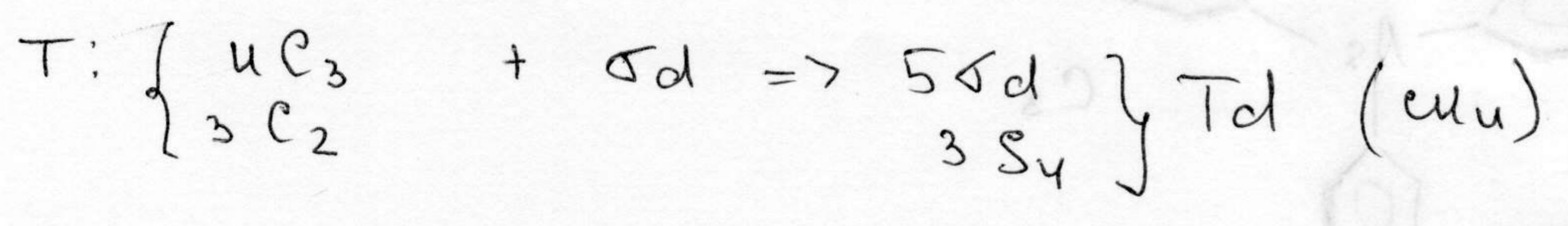
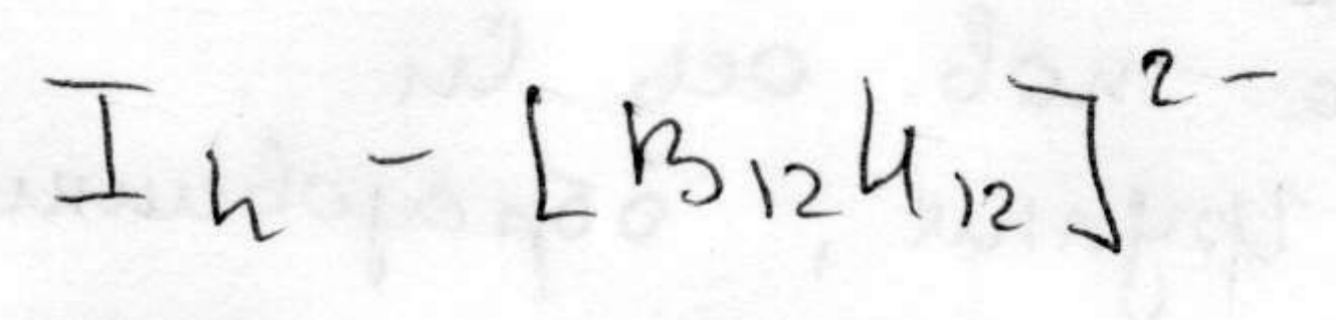
$D_n + \text{отраж. в плоск. } \perp C_n \text{ и осев. осей } \perp$
пор.



Внешие молекулярные группы

- T
- O
- I

h - координач. центр. инв.



№8 Симметрия МО. Правильно пересечения.
 Три принципа сохранения орбитальной симметрии
 Использование принципа при анализе механизмов
 асимметрических превращений.

Допустим, что при решении электронной задачи при
 некоторой фиксированной конфигурации ядер, мы
 нашли набор возможных электр. состояний $\{\Phi_k\}_{1 \dots m}$
 описываемых не ортонормированными ф., а их комбинаци-
 ями (это важно, т.к. определитель Слейтера, опред. методом
 $x-\Phi$, не плохо описывает только \rightarrow основное состояние молекулы,
 а нас интересует набор состояний) Эти состояния как-то
 упорядочены по энергии. Вопрос: возможно ли пересечение
 этих поверхностей при некотором взаимном расположе-
 нии ядер в молекуле?
Ответ: решаем вариационную задачу $\hat{H}\psi = E\psi$ с ф. $\psi = \sum_{k=1}^m c_k \Phi_k$

В случае 2 состояний

$$(H - ES) \cdot c = \begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

Корни этой системы совпадают если $\Delta = 0$

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \frac{\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}H_{21}}}{2}$$

т.е. $\begin{cases} H_{11} = H_{22} \\ |H_{12}| = 0 \end{cases}$ могут

Если это минимальная молекула, ядерную configura-
 цию которой задают x независимых параметров, то пересече-
 ние пов. ей возможно по гиперповерхности с размер-
 ностью $(x-2)$ (3х мерные \rightarrow в точке)

Правильно пересечения
 Если молекула двухатомная и единств. геометр. параметр
 равн. явл-ся межъядерное r оба условия могут быть вы-
 полнены если одно из них выполнено автоматически.
 Это возможно когда ф-ии Φ_1 и Φ_2 имеют разную
 симметрию, то это усл. не выполняется и системы не сов-
 местны, это значит, что потенциальные кривые 2х ат.
 молекул, отвечающие состоянию одного типа симметрии
 не пересекаются.

Вудворд и Хофман выдвинули принцип сохранения
 орбитальной симметрии согласованное (одностадийное)
 реакции, в которых значительное орбитальное взаимодействие
 реагирующих молекул и орбитальное взаимодействие по-
 выествуют друг другу по свойствам симметрии на
 протяжении всего пути реакции, протекают в заданном
 электронном состоянии, тем согласованнее реакция,
 где соответствие нарушается.
 Т.е. в согласованных реакциях сохраняется орб. симметрия

• Работ ППЭ, выявление координат реакции и ПС -
наиболее прямой и простой подход к анализу проблем
реакц. спос-ти. Но он слишком сложен. Во многих
случаях достаточно иметь сведения о структуре орг.
уч-ов ППЭ, определяющих тип ПС и способ облите-
ния. По-этому, а также ввиду необходимости
выработки правильных, обоснованных реакций спос.
и механизмов реакций, очень важно эрерентивные
упрощения методов рассмотрения задач.

$$H = H_{int}(\tau_1 \dots \tau_{k-1}) + H_{tz}(\tau_0)$$

$$H_{int}(\tau_1 \dots \tau_{k-1}) = - \sum_{k=1} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + E_e(\tau_1 \dots \tau_{k-1})$$

внутр. д.в. ядер в массенуме

$$H_{tz}(\tau_0) = - \frac{1}{2M} \nabla_0^2$$

своб. движение некоторой эр. частицы с $m = \sum \text{массе ядер}$ в радиусе-вектором ц.м.

$$\chi_n(R) = \chi_{tz} \cdot \chi_{int}$$

Задача о движении эр. частицы. частицы

$$- \frac{1}{2M} \nabla_0^2 \chi_{tz}(\tau_0) = E_{tz} \chi_{tz}(\tau_0)$$

Решение: $E_{tz} = \frac{k^2}{2M}$ определенной инерционной частицы: $\chi_{tz}(\tau_0) = A e^{ik\tau_0}$

k - волновой вектор $k = \frac{p}{\hbar}$

② Равновесие вращения и колебаний

$$\left\{ - \sum_{k=1} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + E_e(\tau_{k1} \dots \tau_{kN_k}) \right\} \chi_{int}() = E_{int} \cdot \chi_{int}()$$

↑ инерц. сист.

$$H_{int} = \sum_{k=1} \frac{p_{ik}^2}{2m_k} + E_e(\tau_{k1} \dots \tau_{kN_k})$$

τ_{ik} - радиус-векторы точек тела в погв. системе (вращаются вместе с телом)

$$L = \sum_{k=1} \frac{m_k \dot{\tau}_{ik}^2}{2} - E_e(\tau_{k1} \dots \tau_{kN_k})$$

Малое перемещение = беск. малый евр. (транслация или // перенос) + беск. малый поворот (оси погв. сист. относ. к погв.)

$$d\tau_{ik} = d\tau_{ik} + d\tau_{ik} \leftarrow \text{см. в погв. сист. координат}$$

↑ перем. конца при повороте

$$V_{ik} = \omega \times \tau_{ik} + V_k$$

параметризация формы - перемещение минимуме и условиях ω

$$L = \sum_{k=1} \frac{m_k}{2} (\omega \times \tau_{ik} + V_k)^2 - E_e(\tau_1 \dots \tau_k)$$

$$T_L = \sum_{k=1} \frac{m_k}{2} (\omega \times \tau_{ik} + V_k)^2 = \sum_{k=1} \frac{m_k \dot{\tau}_{ik}^2}{2} + \sum m_k ([\omega \times \tau_{ik}], V_k) + \sum \frac{m_k}{2} [\omega \times \tau_{ik}]^2$$

- $\sum \frac{m_k \dot{\tau}_{ik}^2}{2}$ - энергия поступат. движения частицы с раун. ω
- $\sum m_k ([\omega \times \tau_{ik}], V_k) = \sum m_k (\omega, [\tau_{ik} \times V_k]) = (\omega, \sum [\tau_{ik} \times m_k V_k]) =$
- $= (\omega, \sum L_k) = (\omega, L)$ сум. угл. момент ядер
 ↑ вектор условия момента
- Это энергия вращения - вращение - куабельных емущемм ядер (нос. угл. моментом "радиусов")

• определение скалярного произведения $[a \times b][c \times d] = (a, c)(b, d) - (a, d)(b, c)$

$$m_k (|\omega|^2 \tau_{ik}^2 - \tau_{ik} \tau_{ik}^T) = m_k \begin{pmatrix} y_k^2 + z_k^2 & -x_k y_k & -x_k z_k \\ -y_k x_k & x_k^2 + z_k^2 & -y_k z_k \\ -z_k x_k & -z_k y_k & x_k^2 + y_k^2 \end{pmatrix} = I_k$$

вклад k -ядра в тензор инерции системы

29 Выделим переменных центра масс ч
 вращательных переменных для системы
 ядер движутся. Эйлеравы углы зададим
 наименее подв. системы координат. Общий вид
 вращат. гамильтониана.

Мы решим эллиптическое уравнение $\hat{H}_e \Psi_e(r/R) = E_e(R) \cdot \Psi_e(r/R)$
 для каждой конфигурации $\Psi_e(r/R)$
 массив данных: где $E_e(R)$ и вид в.ф. $\Psi_e(r/R)$
 опр-ли грани \uparrow ППЭ

Следующий этап - опр-д. составные ядра, движущиеся в
 потенциале $E_e(R)$ (адиабат.)

$$(\hat{T}_n + E_e(R)) \chi_n(R) = E \chi_n(R)$$

Нужно упростить!

1) Отделим движение центра масс.

Вводим переменные Якоби:

Функция Лагранжа

$$L = \sum_{k=1}^k \frac{m_k v_k^2}{2} - E_e(R)$$

функции Лагранжа

$$r_1^{(k)} = R_1 - R_2$$

$$r_2^{(k)} = r_0^{(2)} - R_3$$

$$\dots$$

$$r_{k-1}^{(k)} = r_0^{(k-1)} - R_k = \frac{\sum_{k=1}^{k-1} m_k R_k}{\sum_{k=1}^{k-1} m_k} - R_k$$

$$r_0^{(k)} = \frac{\sum_{k=1}^k m_k R_k}{\sum_{k=1}^k m_k}$$

верх. яд. - подсистема к ядру
 нижн. яд. - относит. к
 2-м ядр. 2-м ядр.
 0 - ц.м.

В новых переменных:

$$L = \sum_{k=1}^{k-1} \frac{m_k v_k^2}{2} + \frac{M v_0^2}{2} - E_e(r_1, r_2, \dots, r_{k-1})$$

↑
звр. массы

←
масса системы

$$m_k^{-1} = \left(\sum_{j=1}^k m_j \right)^{-1} + m_{k+1}^{-1}$$

(не очень удобно, т.к. не можем выделить отд. ядра)

Более естественный резу-ат: задача делится на свободное
 движение ц.м. и относит. движение ядер в созданном адиабат.
 потенциале. (он не зав. от распол. системы в про-те)

Используем (от скоростей к импульсам)

$$H = \sum_{k=1}^{k-1} v_k^+ p_k - L = \sum_{k=1}^{k-1} \frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{p_0^2}{2M} + E_e(r_1 \dots r_{k-1}) = T_H + E_e(r_1 \dots r_{k-1})$$

$$T_H = \sum_{k=1}^{k-1} \frac{p_k^2}{2m_k} \quad T_L = \sum_{k=1}^{k-1} \frac{m_k v_k^2}{2}$$

$$\text{в а.с.е.} \quad \hat{H} = - \sum_{k=1}^{k-1} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 - \frac{1}{2M} \nabla_0^2 + E_e(r_1 \dots r_{k-1}) \quad (*)$$

$$\text{в квант. механике} \quad - \sum_{j=1}^k \frac{1}{2m_j} \nabla_{R_j}^2 = - \sum_{k=1}^{k-1} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 - \frac{1}{2M} \nabla_0^2$$

* допустимое разделение переменных

№9 Тензор n -ю рана - е абонунность 3^u тилес, которые при поворотах осей преобразу. тилес, как преобразован координат и векторов 3 мерной про-ва. $I^+ = I$ (т.к. симметр.)
 $\frac{1}{2} \omega^+ \left(\sum_{k=1}^k I_k \right) \omega = \frac{1}{2} \omega^+ I \omega$ тр. симметрич
 это центробежные E тела е угл. ек. ω вокруг оси теручи.

$$T_L = \sum_{k=1}^k \frac{m_k r_k^2}{2} + \frac{1}{2} \omega^+ I \omega + (\omega, L)$$

$$L_k = \sum \frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} (\gamma - L)^+ I^{-1} (\gamma - L)$$

E ↑ координат. вид. отмир. от центра. E тв. тела $(\frac{1}{2} J^+ I^{-1} J)$

$$U_{int} = T_k + E e(r_1 \dots r_k) = \sum_{k=1}^k \frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} (\gamma - L)^+ I^{-1} (\gamma - L) + E e(r_1 \dots r_k)$$

↑ координ. движение аномалии.

Если отклонения дер от их равновесных полож. малы, то можно считать $L = \sum_{k=1}^k [r_k^0 \times p_k] = 0$ (угл. Экарта)

$$U_{int} = \sum_{k=1}^k \frac{p_k^2}{2m_k} + E e + \frac{1}{2} \gamma^+ I^{-1} \gamma$$

U_{vib} U_{rot}

Сист. коорд. совн. с осями инерции - где тензор инерции имеет диагон. вид. координаты: a, b и c

$$U_{int} = \sum_{k=1}^k \frac{p_k^2}{2m_k} + E e(r_1 \dots r_k) + \frac{1}{2} (I_a a^2 + I_b b^2 + I_c c^2)$$

U_{vib} U_{rot}

Определяет, что такое оси вращения е максим координат мин. в данный момент времени т.к. чтоб величина R была мин. R - величина, которую минимизируем. R - величина, которую минимизируем. R - величина, которую минимизируем.

Условие Экарта: мин отклонение тензуши I чтоб величина R была мин. Для задания положения R нужна 3 угла. от ее повернутой начальной конфигурации. R - величина, которую минимизируем. R - величина, которую минимизируем.

Уши и/или разными способами. $Oxyz$ до совмещения с $Oabc$, Ox и Oy в одной плоскости с Oz в данный момент. Ox' и Oy'' чтоб совмещать с Oa и Ob на угол ψ - угол ψ

1. Ox и Oy вокруг Oz на угол ψ
2. Oz совмещаем с Oz - угол θ
3. вокруг Oz повор. Ox' и Oy'' чтоб совмещать с Oa и Ob - угол ψ

φ, ϱ и ψ - углы Эйлера
 Матрица поворота

$$A = A_\psi \cdot A_\varrho \cdot A_\varphi = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varrho & -\sin \varrho \\ 0 & \sin \varrho & \cos \varrho \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

J - полная угловая момент.

Общий вид вращения гамильтониана

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

$$A = \frac{\hbar}{4\pi I_{aa}c}$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I_{bb}c}$$

вращения по оси Oz

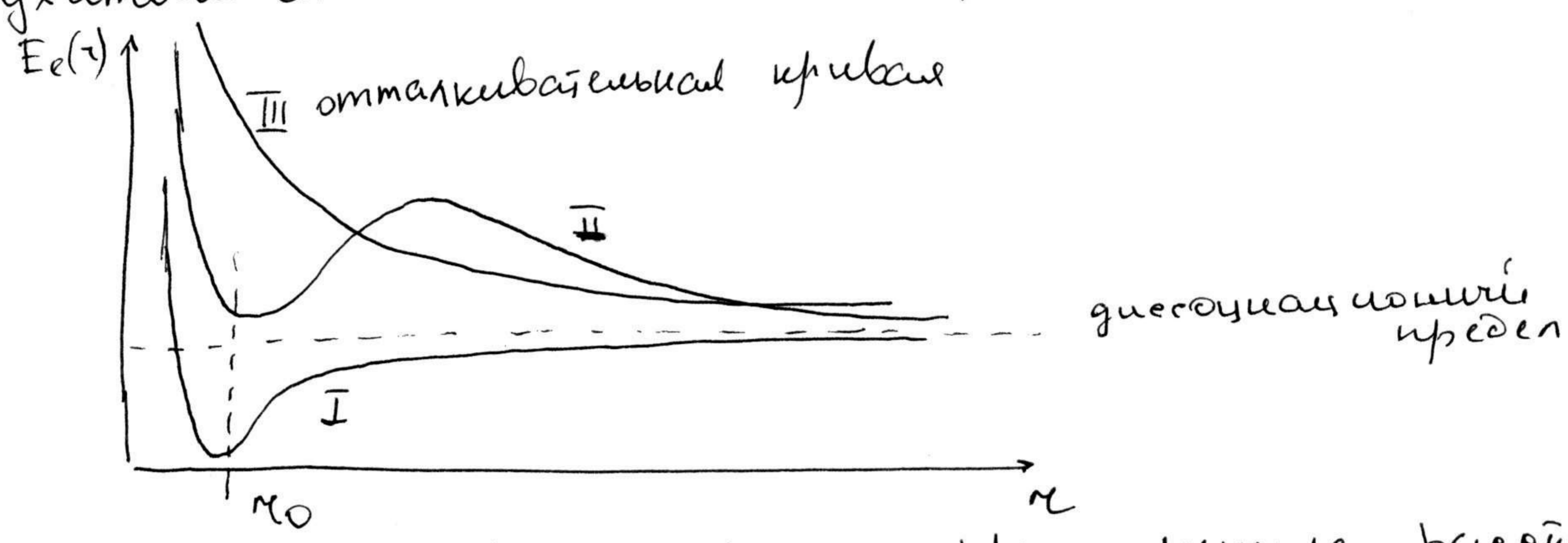
$$C = \frac{\hbar}{4\pi I_{cc}c}$$

J_a, J_b, J_c } проекции на оси Oa, Ob, Oc

ПП как функ. представление E элекронной подсистемы. Обычно ось - ка ПП.
Равновесие конфигурации.

ППЭ - графический образ адiabатич. потенциала, т.е. гиперповерхность $E_e(R)$
 $E(y) = E(y_1 \dots y_{3N-6})$ - функ. кот. энергии системы от всех независ. геометр. координат.
 Координаты: св. л., r уг., валентные, торсион. углы и...
 Обычно число $3N-6$ N - число ядер
 линейных $3N-5$

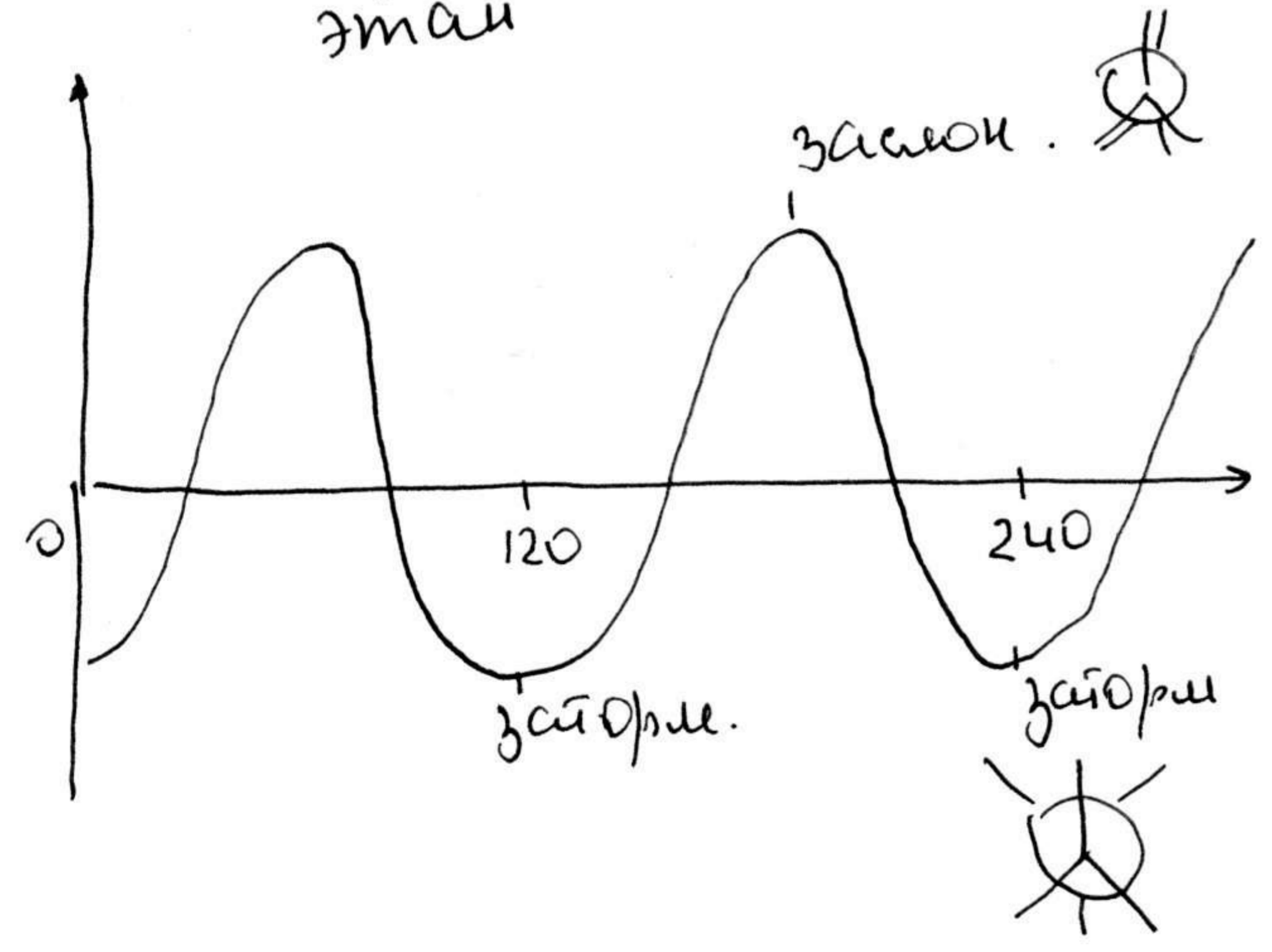
Двухатомная система - коорд. - (r межатомн.)



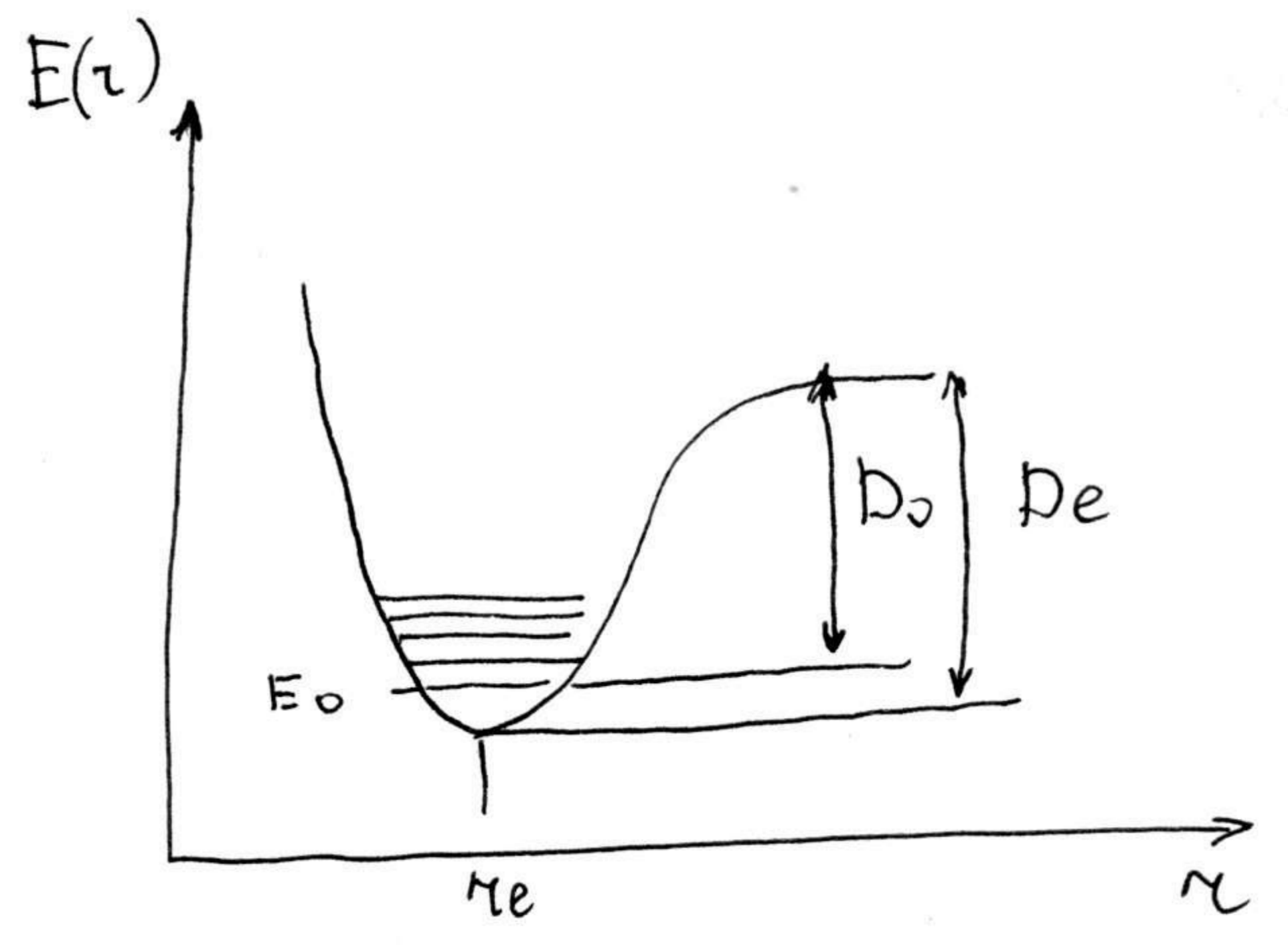
- I - осн. уст. конфигурация при макс. расей. r_0
- II - конфиг. при r_0 явл-ся метастабильной
- III - не уст. конфиг., молекула распад. на атомы

Диссоциацион. предел - энергия разведения на ∞ атомов (ковалентный или ионный предел)
 max - макс. расей.
 равновесие - PE
 min - уст. конф. или метастабильные

Можно проводить конформационный анализ этим

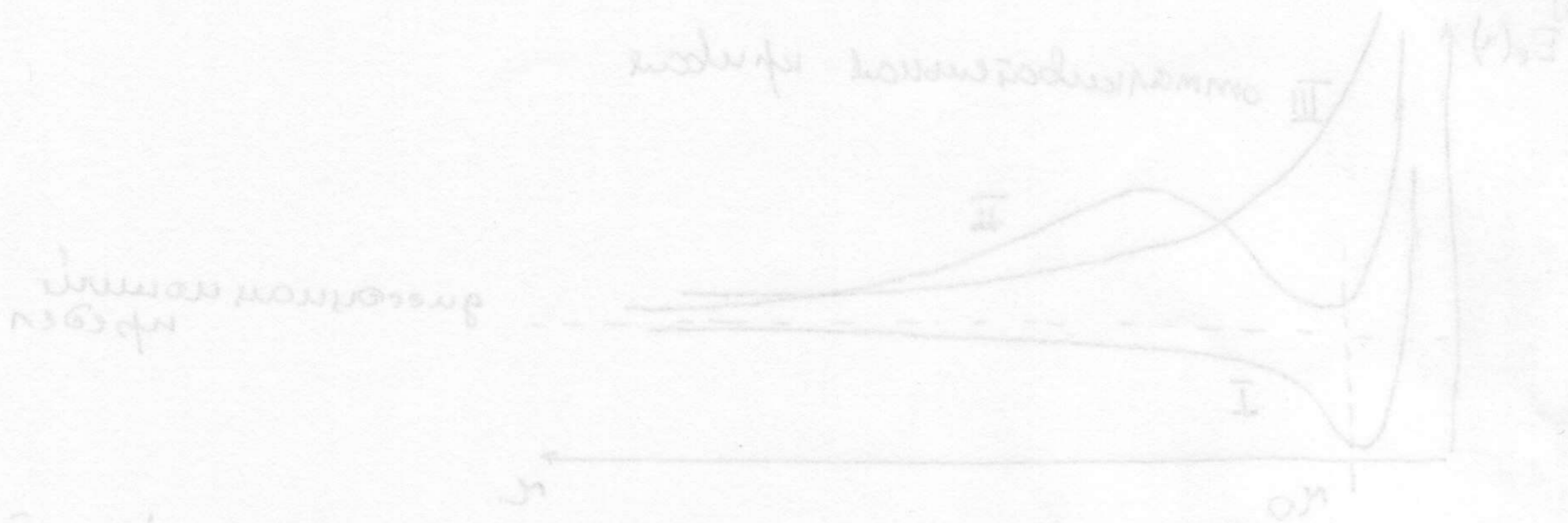
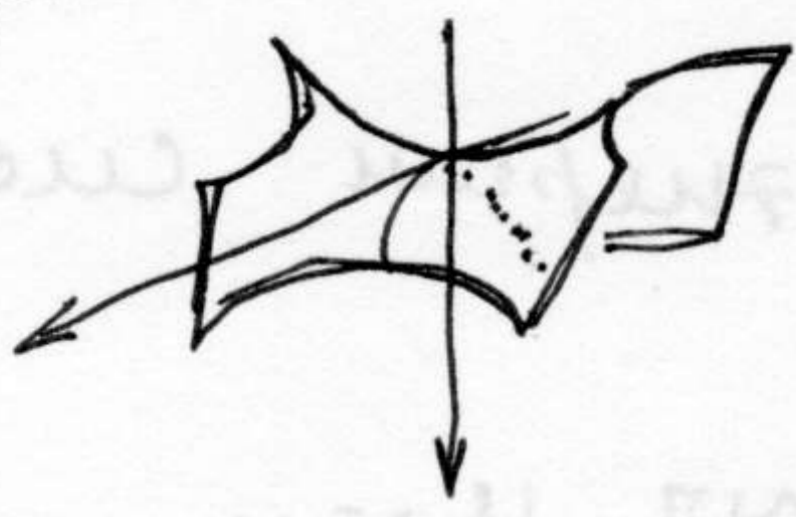


еще ППЭ



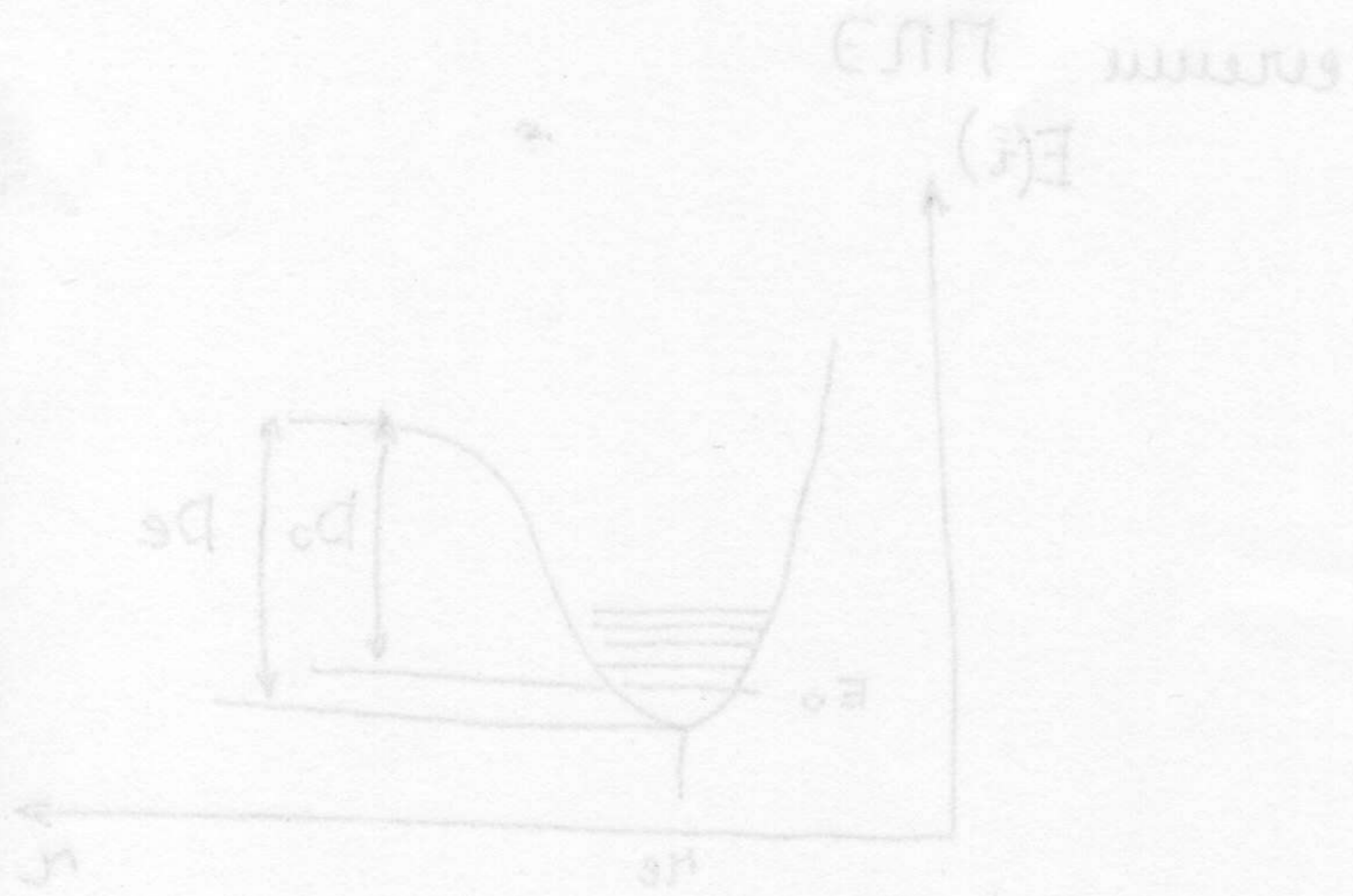
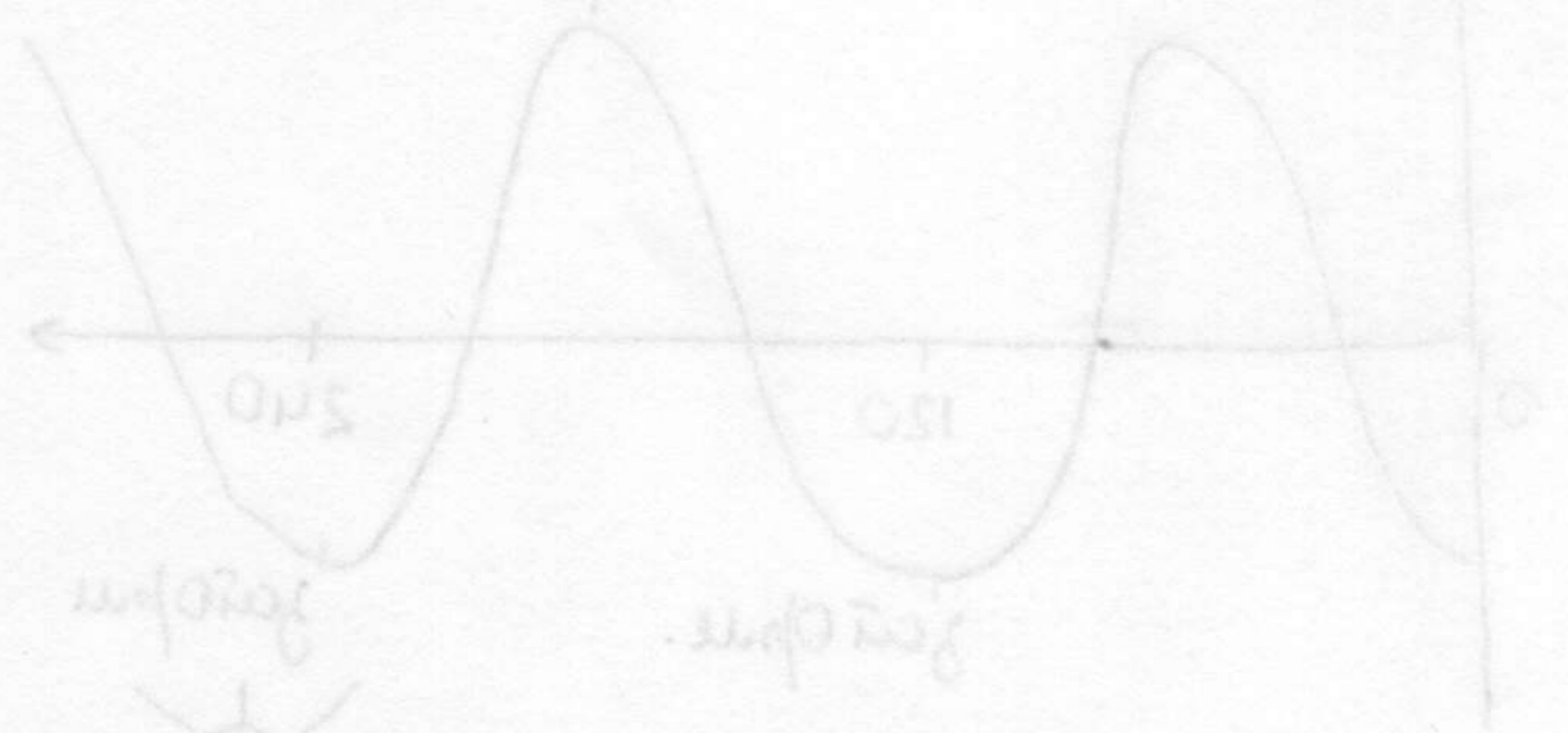
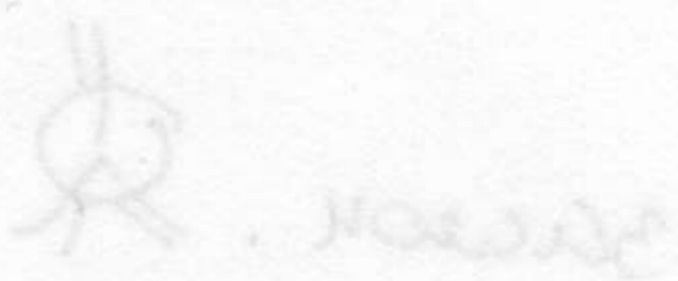
стационар. точки: $\frac{\partial E}{\partial y} = 0$ ует. состоянием по отношению к минимуму, т.е. в min

Резонансы - переход из одной точки в другую и т.д. "скачкообразно"



Резонансы - переход из одной точки в другую и т.д. "скачкообразно"

Меняется порядок кодирования



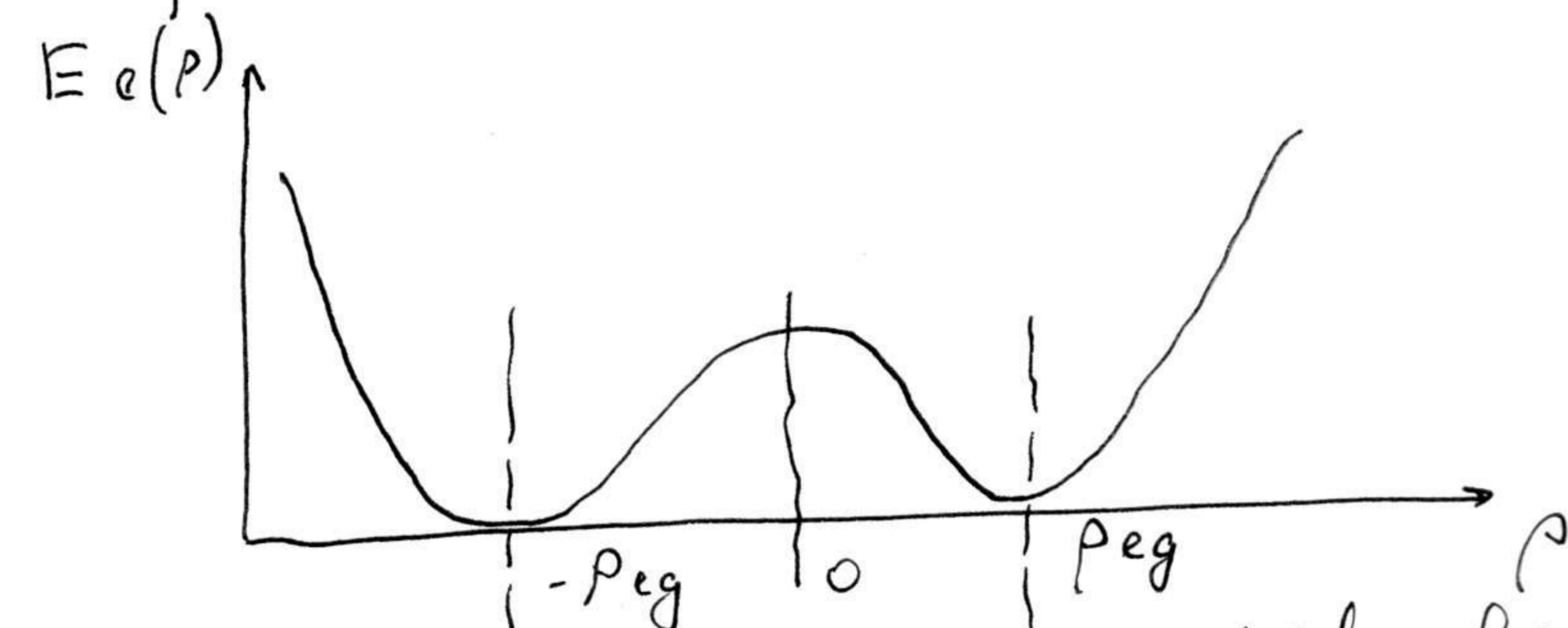
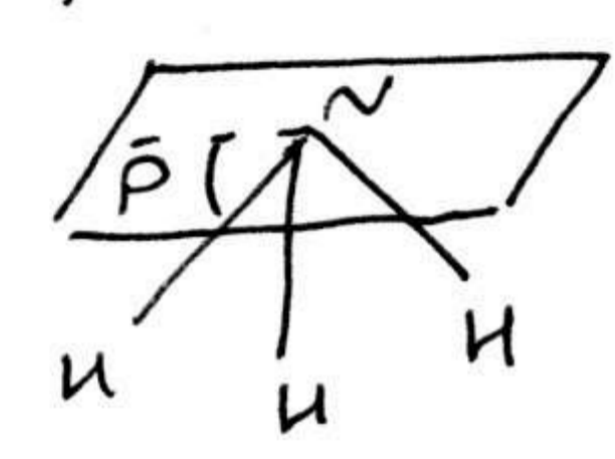
№11 Симметрия ПП. Связь симметрии ПП с точечной группой симметрии системы ядер и с точечной группой симметрии.

Электронный гамма-ан коммутирует со всеми возм. перестановками тогда-отх ядер молекулы, не уменьшая их энергии и пот. энергию их вз-ия между собой и с е⁻.
 Более того, при инверсии координат всех ядер оператор потенц. энергии ост. неизменным. Значит эл. гам. гамма-аномалии коммутирует со всеми элементами ППЦГ (полной перестан-инверс.)

↓
 Адаптир. потенциалы (соб. значения эл. гам.) имеют симметрию ППЦГ-функции

Например ν_{H_2} увеличиваем r ($\nu - H'$) \rightarrow $\uparrow E$ при ос. коорд. фикс. в трёхмерном про-ве это рез-т перестановки H (12) или

(13)
 При инверсии ν_{H_2} инвертируется. Если следить через угол



Т.о. ППЭ имеет > высокую симметрию, чем равновесная конфигурация, т.к. ППЭ хар-ет не только равновесную структуру молекулы но и любые возм. варианты взаимного расстояния ядер

* но m ядер не входит в эл. гам => ППЭ инвариантна оти-значением

N12 Гамильтониан для одной ельной движимой массы. Маленькая. Приближенные методы решения задачи о колебаниях молекулы. Малые колеб.: Гармонич. приближение. Нормальные координаты и колебания. Резонанс Ферми. Углы симметрии при анализе задачи о колебаниях молекулы.

• Колебательный Гамильтониан

$$\hat{H}_{vib} = \sum_{k=1}^K \frac{\hat{p}_k^2}{2m_k} + E_e(r_1, \dots, r_k)$$

$$\left(\sum_{k=1}^K \frac{m_k \dot{r}_k^2}{2} + E_e(r_1, \dots, r_k) \right)$$

$$\hat{H}_{vib} = \sum_{j=1}^{3K-6} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \frac{1}{2} \lambda_j Q_j^2 \right)$$

Определим способ перехода от ест. коорд. к таким или мн. колеблющимся $\{Q_j\}$ (и импульсам $\{P_j\}$), в которых матрицы кинетич. и пот. энергии ядер диагональны. Такой вид оператора достигается решением задачи:

$$\hat{H}_{vib} \chi_{vib} = E_{vib} \chi_{vib}$$

$$\hat{H}_{vib} = \sum_{j=1}^{3K-6} \hat{h}_{vib}(Q_j)$$

$$\chi_{vib}(Q_1, \dots, Q_{3K-6}) = \prod_{j=1}^{3K-6} \chi_j(Q_j)$$

$$\hat{h}_{vib}(Q_j) \chi_j(Q_j) = \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \frac{1}{2} \lambda_j Q_j^2 \right) \chi_j(Q_j) = \epsilon_j \chi_j(Q_j)$$

Задача о ГО. Молекула в виде совокупности взаимодействующих

ГО

• Гамильтониан ГО: $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{\kappa x^2}{2}$ $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

принимать колеб. функц. энерг. Решение операторной задачи $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\kappa x^2}{2} \right) \psi_n = E_n \psi_n$ и фр. $\psi_n = N_n \chi_n(\xi) e^{-\frac{\kappa x^2}{2}}$

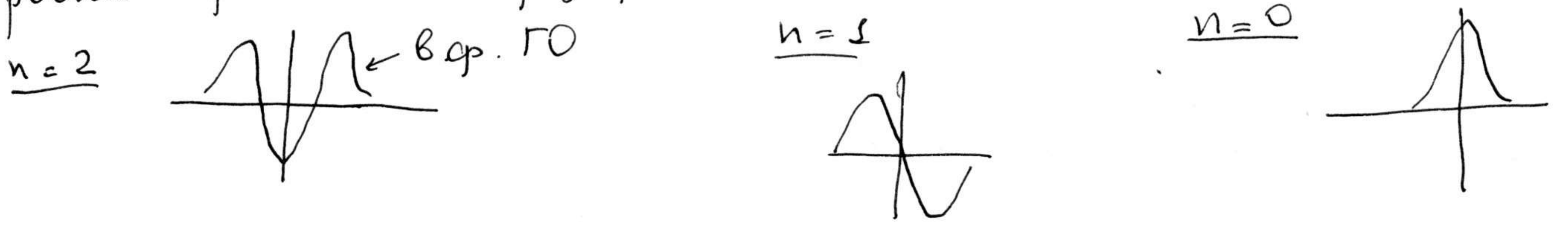
собств. знач. $E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar c \tilde{\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right)$ и фр. $\omega = c \tilde{\omega}$ $\xi = \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}}$

$\tilde{\omega} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$ - частота (e^{-1}) $\omega = c \tilde{\omega}$ $\xi = \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}}$

$U_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$ - полином Эрмита

$N_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\xi}{2^n n!}}$ - нормировочный множитель

Уровни раскол. через равные $\hbar \omega$, $E_0 = \frac{\hbar \omega}{2}$



- Нормальные координаты - координаты $\{Q_j\}$, в которых матрица M и потенциал V имеют диагональный вид. (пред. в виде \sum элементов; каждая зависит от 1 норм. коорд.)
- Нормальные колебания - такое колебание, форма которого задана видами норм. координат и при котором все колебания в нем اجرا происходят равновесное положение и одновременно достигают max. смещений.

Итак, колебательная волновая функция матрица H приведена к функции $3N-6$ ГО, а колеб. энергия - сумма энергий отг. ГО $3N-6$

$$E_{vib} = \sum_{j=1}^{3N-6} \epsilon_j$$

- Колеб. гамильтониан инвариантен, т.е. инвариантен относительно преобраз. симметрии. Это значит, что при \forall преобразованиях g группы симметрии матрица S норм. коорд. не меняется либо преобраз. через g (если принадлежат 1 ирредуцибельной представлению)

Вырожденные норм. коорд. описывают колебание одним числом. Это можно формально указать в гами-не, введя 2 индекса \leq вместо 1: равновесное расстояние - d , норм. коорд. - i (для данной частоты) $i=1 \dots f_a$ - кратность вырождения

$$\hat{H}_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(- \sum_{i=1}^{f_{\alpha}} \frac{\partial^2}{\partial Q_{\alpha i}^2} + \lambda_{\alpha} \underbrace{\sum_{i=1}^{f_{\alpha}} Q_{\alpha i}^2}_{const} \right)$$

- Резонанс Ферми

№13 Решение задачи о вращении маховика как целого. Различные типы волчков.

Функция Гамильтона в недеформируемой махуле

$$H_{rot} = \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2)$$

по принципу соответствия $\hat{H}_{rot} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\hat{J}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{I_c} \right)$ $\hat{J} = -i [\mathbf{r} \times \nabla]$

Вращат. постоянные $A = \frac{\hbar}{4\pi I_a} \cdot c$ $B = \frac{\hbar}{4\pi I_b} \cdot c$ $C = \frac{\hbar}{4\pi I_c} \cdot c$

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

Решение задачи возможно, если угл. скорость ω в оператор проекции на ось z мек. Проекция на ось z связана:

$$[\hat{J}_x; \hat{J}^2] = [\hat{J}_y; \hat{J}^2] = [\hat{J}_z; \hat{J}^2] = 0$$

$$[\hat{J}_x; \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z \quad [\hat{J}_y; \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x \quad [\hat{J}_z; \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y$$

В мек. группа J не меняется и имеет коммутатор с проекциями $[\hat{J}_a; \hat{J}^2] = [\hat{J}_b; \hat{J}^2] = [\hat{J}_c; \hat{J}^2] = 0$

Отличие: проекции постоянны; определяют характер вращения. В лск перем. \Rightarrow не коммутируют с постоянными векторами (их проекциями)

$$[\hat{J}_a; \hat{J}_b] = -i\hbar \hat{J}_c \quad [\hat{J}_b; \hat{J}_c] = -i\hbar \hat{J}_a \quad [\hat{J}_c; \hat{J}_a] = -i\hbar \hat{J}_b$$

В системе действит. на вращат. в. ф. маховика поворот системы координат $(Oxyz)$ на некот. \angle вокруг оси эквивалентен повороту маховика на тот же угол в обратн. направлении

$$\mathcal{J} = (J_x, J_y, J_z) = (J_a, J_b, J_c) \quad \hat{J}_c \text{ соб. знак к } J_z \text{ имеет знак от } -J_y + J_x$$

Проекция J на оси мек не меняется при вращении а проекция на ось z инвариантна \Rightarrow инвариантные относительно вращения проекции J_a, J_b, J_c г/б не остаются с ними

$$[\hat{J}_a; \hat{J}_z] = 0 \quad \alpha = xyz \quad \xi = abc$$

Т.о. вращение тела полностью характеризуют коммутирующие м/у собой \hat{J}^2, \hat{J}_z и \hat{J}_c

$$[\hat{J}^2; \hat{J}_z] = [\hat{J}^2; \hat{J}_c] = [\hat{J}_c; \hat{J}_z] = 0$$

\Downarrow соб. знат. операторов, в ср. можно обозначить $|JkM\rangle$

$$\hat{J}^2 |JkM\rangle = J(J+1) |JkM\rangle$$

$$\hat{J}_z |JkM\rangle = M |JkM\rangle$$

$$\hat{J}_c |JkM\rangle = K |JkM\rangle$$

Но эти операторы J^2, J_z, J_c будут иметь значение, только если каждый из них коммутирует с H_{rot}

Докажем это.

(1) $[\hat{J}^2; \hat{J}_a^2] = [\hat{J}^2; \hat{J}_b^2] = [\hat{J}^2; \hat{J}_c^2] = 0$
 а значит коммутирует с любой лин. комбинацией, т.е. \hat{H}
 $[\hat{J}^2; \hat{H}_{rot}] = 0$

Т.е. вращательное состояние своб. молекулы всегда хар-се опред. полным углом моментом J .

(2) $[\hat{J}_z; \hat{J}_a^2] = [\hat{J}_z; \hat{J}_b^2] = [\hat{J}_z; \hat{J}_c^2] = 0$
 $[\hat{J}_z; \hat{H}_{rot}] = 0$.

Т.е. существует опред. проекция полного J молекулы на выбранную ось наб. мест. коорд: M .

(3) $[\hat{J}_c; \hat{H}_{rot}] = i(B-A)(\hat{J}_a \hat{J}_b + \hat{J}_b \hat{J}_a)$

Т.е. молекула может иметь проекцию J на ось Mc или нет.

• Т.о. состояние молекул, где 2 момента ин. совпадают описываются $|JKM\rangle$, а молекулы, где все моменты инерции различны имеют 2 вращат. квант. числа $|JK\rangle$

$|JKM\rangle$ зависит от углов Эйлера
 \uparrow
 ф. Эйлера
 III

$D_{JKM}^J(\varphi; \theta; \psi) = e^{ik\psi} d_{kM}^J(\theta) e^{iM\varphi}$ $\xrightarrow{k=0}$ \uparrow \uparrow
 квант. число M \uparrow \uparrow
 проекция J на ось Mc \uparrow \uparrow
 ор. Эйлера - сферич. гармоника

Типы вращков.

Выберем систему осей

$J_{aa} < J_{bb} < J_{cc}$
 $A > B > C$

1. $E_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_{aa}} + \frac{J_b^2}{2I_{bb}} + \frac{J_c^2}{2I_{cc}}$

- уравнение эллипсоида с полуосями

2. $E_{rot} = \frac{J_{aa}\omega_a^2}{2} + \frac{J_{bb}\omega_b^2}{2} + \frac{J_{cc}\omega_c^2}{2}$

1. $\tilde{a} = \sqrt{2I_{aa}E}$
 $\tilde{b} = \sqrt{2I_{bb}E}$
 $\tilde{c} = \sqrt{2I_{cc}E}$

2. $a = \sqrt{\frac{2E}{I_{aa}}}$
 $b = \sqrt{\frac{2E}{I_{bb}}}$

2 пути, т.к. осей соотносится как вращат. постоянные $a > b > c$
 в зависимости от того, каковы главные моменты инерции эллипсоид вращения (вращков) и / или иметь различную форму:

№ 13 (1) Если $I_{aa} = I_{bb} = I_{cc}$, то оси равны, это эквивалентно сферическому

$$\hat{I}_{rot} = B(\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2) = B\hat{J}^2$$

Сферический
волок

условие: наименьше > 1 оси вынесено (> 2) порядка у ее сферической конфигурации

пр: OH (Td)
 SF_6 (Oh)

$$B\hat{J}^2 \chi_{rot} = E_{rot} \chi_{rot}$$

\exists все 3 кв. шема $\chi_{rot}(\varphi; \theta; \psi) = |JKM\rangle$

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

Вырожденность каждого термина $(2J+1)^2$

(2) 2 момента инерции \Rightarrow внешняя эллипсоида или торо, 1 ось даёт округлость, т.е. эл. или аксиальную симметрию и машина относится к типу симметричных волокон

а) $I_{aa} < I_{bb} = I_{cc}$ $a > b = c$ вытиснут вдоль Oa

Вытиснутый

$$\hat{I}_{rot} = A\hat{J}_a^2 + B(\hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2) = B\hat{J}^2 + (A-B)\hat{J}_a^2$$

* Заменяем Oc на Oa ; переход осуществляется циклической перестановкой $(abc) \rightarrow (bca)$

Получим все условие: $[\hat{J}_a; \hat{I}_{rot}] = i(c-B)[\hat{J}_b\hat{J}_c - \hat{J}_c\hat{J}_b]$

\downarrow 3 кв. шема

$$\chi_{rot}(\varphi; \theta; \psi) = |JKM\rangle \quad k - \text{момент на ось } Oa \text{ макс}$$

$$E_{rot} = BJ(J+1) + (A-B)k^2$$

пр: NH_3
 CH_3Cl

крайность вырождения $2(2J+1)$ при $k \neq 0$
 $2(2J+1)$ при $k = 0$

с ростом k $E \uparrow$

б) $I_{aa} = I_{bb} < I_{cc}$ $a = b > c$ сплюснут по c

Сплюснутый

пр: CH_2Cl_2

$$\hat{I}_{rot} = B(\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2) + c\hat{J}_c^2 = B\hat{J}^2 + (c-B)\hat{J}_c^2$$

$$E_{rot} \cdot \chi_{rot} = B\hat{J}^2 + (c-B)\hat{J}_c^2$$

$$E_{rot} = BJ(J+1) + (c-B)k^2$$

k - на ось Oc

$$\chi_{rot}(\varphi; \theta; \psi) = |JKM\rangle$$

Полное вырождение $2(2J+1)$ $k \neq 0$
 $(2J+1)$ $k = 0$

$J \uparrow \rightarrow E \uparrow$

$k \uparrow \rightarrow E \downarrow$, т.к. $c-B$ отриц.

(3) $I_{aa} \leq I_{bb} \leq I_{cc}$ Ассимметричный волчок.

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

пр: макс. в группой еши. $C_n, C_{nv} \dots$
(ось не > 2) C_i, C_s, S_n

$$\chi_{rot}(\varphi, \Theta; \psi) = |JM\rangle$$

Степень асимметрии хар-юм параметром асимметрии:
 $k = \frac{2B - A - C}{A - C}$ (уш. от -1 до +1)

вытесн. -1
сплюсн. +1
max. асимметр. $k=0$ $B = \frac{A+C}{2}$

Можно рассматривать как искаж. симметр. волчок, либо вытеснутой еши $k \approx -1$
 $(I_{bb} - I_{aa}) \gg (I_{cc} - I_{bb})$

сплюснутый еши $k \approx 1$
 $(I_{bb} - I_{aa}) \ll (I_{cc} - I_{bb})$

Вариант задачи min или макс. E. Базис: $|JM\rangle = \sum_{k=-J}^{+J} C_k |JKM\rangle$

(4) линейная молекула
 $I_{aa} = I_{bb}$ $I_{cc} = 0$, т.е. вращения вокруг ос свободны

и соответствует $e = \infty$
 $k=0$ ед. возможно, т.к. зам-ан $g \neq 0$ конечным
 $\hat{H}_{rot} = B(\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2)$ $\hat{H}_{rot} = B \hat{J}^2$
т.е. нт вращения

пр:
 $C_{\infty v}$
 C_{nv}
 $C_{nh} \equiv C_n$

$$B \hat{J}^2 \chi_{rot} = E_{rot} \chi_{rot}$$

$$\chi_{rot}(\varphi; \Theta) = |JOM\rangle$$

Это просто сферич. гармоники, завис. от φ и Θ

$$E_{rot} = B J(J+1)$$

$$kr. \text{ ввр.} = (2J+1)$$

$$I = \mu r^2$$

r меи-инерция

№14 Электрические и магнитные свойства молекулы.

Динамический момент, поперечные и непоперечные моменты молекулы. Дин. мом. и симметрия. Поперечность молекулы.

• Молекула в однородном поле. Если поле однородно и достаточно слабо, то классич. энергию молекулы ϵ можно разложить в ряд Тейлора по степеням напряженности поля.

$$\epsilon = \epsilon|_{\vec{E}=0} + \sum_{\beta=x,y,z} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial E_{\beta}} \right)_{\vec{E}=0} E_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma=x,y,z} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial E_{\beta} \partial E_{\gamma}} \right)_{\vec{E}=0} E_{\beta} E_{\gamma} + \dots$$

\vec{E} - вектор напряженности

- $\epsilon|_{\vec{E}=0} \equiv \epsilon^0$ - энергия молекулы при отс. поле
- $-\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial E_{\beta}} \right)_{\vec{E}=0} = d_{\beta}$ - компонента вектора электрического дипольного момента
- $-\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial E_{\beta} \partial E_{\gamma}} \right)_{\vec{E}=0} = \alpha_{\beta\gamma}$ - компонента тензора электрической поперечности молекулы

Т.о. выражение для энергии в электр. поле:

$$\epsilon = \epsilon^0 - \sum_{\beta=x,y,z} d_{\beta} E_{\beta} - \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma=x,y,z} E_{\beta} \alpha_{\beta\gamma} E_{\gamma} + \dots = \epsilon^0 - (\vec{d}, \vec{E}) - \frac{1}{2} \vec{E}^T \underline{\alpha} \vec{E} + \dots$$

\vec{d} - вектор электр. дип. момента
 $\underline{\alpha}$ - тензор поперечности

Выражение для энергии в магнитном поле:

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

\vec{H} - вектор напряженности магнитного поля

- $\epsilon|_{\vec{H}=0} \equiv \epsilon^0$ - энергия при отс. поле
- $-\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial H_{\beta}} \right)_{\vec{H}=0} = \chi_{\beta\gamma}$ - компонента тензора магнитной восприимчивости
- $-\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial H_{\beta}} \right)_{\vec{H}=0} = \mu_{\beta}$ - компонента вектора магнитного динамического момента

Т.о. энергия в магнитном поле:

$$\epsilon = \epsilon^0 - (\vec{\mu}, \vec{H}) - \frac{1}{2} \vec{H}^T \underline{\chi} \vec{H} + \dots$$

Тензоры могут быть приведены к виду:

$$\underline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad \underline{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{pmatrix}$$

При этом скалярные величины
 средние поперечности $\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$
 $\gamma = \frac{1}{3} (\gamma_{xx} + \gamma_{yy} + \gamma_{zz})$
 средние восприимчивость

• Динамические моменты

1. В поем. электростатическом поле, т.е. $\frac{\partial E}{\partial t} = 0$
 закон Максвелла $\text{rot } E = 0$ $\text{div } D = 4\pi \rho$
 $\varphi(r_k) = -(\vec{E}, r_k)$ $H = \sum \frac{p_k}{2m_k} - \sum g_k (\vec{E}, r_k) + V$

затем диф-ам по напряж. поле \Rightarrow

$$d = \sum_k g_k r_k$$

статическая хар-ка (про-ое распр зарядов)

2. В поем. однородном магн. поле $H = \text{rot } A$

$\text{rot } H = \frac{4\pi}{c} j$
 $\text{div } H = 0$

j - вектор плотности эл. тока
 ρ - объемная ρ заряда

$A(r, t)$ - векторная хар-ка потенциал
 $\varphi(r, t)$ - скалярная хар-ка потенциал

$A(r_k) = -\frac{1}{2} [r_k \times H]$

L_k - моменты импульса частиц
 динамика зарядового распределения молекулы

$$M = \sum_k \frac{g_k}{2m_k c} L_k$$

• Оба дип. момента инвариант относительно преобразований симметрии \Rightarrow их компоненты (прямые на оси) точкой группы преобразований по непривод. представлению

компонента вектора эл. дип. мом. d имеет ту же симметрию что и ось вращения, т.е. те же векторы орбитального квантового движения L_k определяют вращения вокруг \vec{M} та же, что и вращения молекул \Rightarrow симметрия компонент M

Т.е. векторы не меняются при выполнении операций симметрии. Если в пространстве симметрии или C_n , то вектор симметрии d это очень важно. Если в пространстве симметрии или C_n , то вектор симметрии M это очень важно. Если в пространстве симметрии или C_n , то вектор симметрии M это очень важно. Если в пространстве симметрии или C_n , то вектор симметрии M это очень важно.

Моменты есть у всех.

N15 Молекула в магнитном поле. Магнитный момент молекулы. Эти эмпирические величины. Орбитальный и спиновый составляющие магнитного момента

В постельном магнитном поле вид оператора:

$$\hat{H} = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 + V - i\hbar \sum_k \frac{g_k (\nabla_k \cdot [\tau_k \times \mathbf{H}])}{2m_k \cdot c} + \sum_k \frac{g_k^2 [\tau_k \times \mathbf{H}]^2}{8m_k c^2}$$

возмущение, включающее линейную и квадратичную по напряжённости приращенное поле составляющие:

$$\hat{H}' = i\hbar \sum_k \frac{g_k (\nabla_k \cdot [\tau_k \times \mathbf{H}])}{2m_k c} = \left(H_0 + \sum_k \frac{g_k [-i\hbar \nabla_k \times \tau_k]}{2m_k c} \right) = - \left(H_0 + \sum_k \frac{g_k \hat{L}_k}{2m_k c} \right)$$

$$\hat{H}'' = \sum_k \frac{g_k^2 [\tau_k \times \mathbf{H}]^2}{8m_k \cdot c^2}$$

\hat{L}_k - оператор орбит. момента к-ва движения

Линейную по напряжённости поле поправку к энергии свобод. молекулы в первом порядке теории возмущения даёт только (первая) составляющая возмущения

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n | \hat{H}' | \Psi_n \rangle = \left(H_0 \langle \Psi_n | - \sum_k \frac{g_k \hat{L}_k}{2m_k c} | \Psi_n \rangle \right)$$

Она глб пропорциональна среднему значению магнитного дипольного момента молекулы в состоянии Ψ_n

$$\mu_{L_n} = \langle \Psi_n | \sum_k \frac{g_k \hat{L}_k}{2m_k c} | \Psi_n \rangle$$

$$\hat{\mu}_L = \sum_k \frac{g_k \hat{L}_k}{2m_k c}$$

оператор дипольного магнитного орбитального момента составляющая

(заменим $\mu = \sum_k \frac{g_k}{2m_k c} L_k$ квантовыми операторами)

L-подчеркивает, что речь идёт об орбитальной составляющей.

(μ_L)

В релятивистской теории есть еще собственные моменты количества движения - спин $\sum_k \frac{g_k (\mathbf{H} \cdot \hat{S}_k)}{2m_k c}$ также присутствуют также

$$\sum_k \frac{g_k (\mathbf{H} \cdot \hat{S}_k)}{2m_k c} \quad g_k$$

\hat{S}_k - оператор спина ($\frac{S}{\hbar}$ - спин e^- - ядра)

g - g-фактор определен природой соотв. частицы и явл-ся феноменолог. параметром ($g_{e^-} = 2$, $H' = 5,58$)

Дифференцируем по H

$$\mu_{S_n} = \langle \Psi_n | \sum_k g_k \frac{g_k \hat{S}_k}{2m_k c} | \Psi_n \rangle$$

$$\hat{\mu}_S = \sum_k g_k \frac{g_k \hat{S}_k}{2m_k c}$$

спиновой вклад в магнитный момент оператор спиновой компоненты маг. дипольного момента

Оператор полого магнитного момента

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_L + \hat{\mu}_S = \sum_k \frac{g_k}{k \gamma m_k c} (L_k + g_k S_k)$$

$$\hat{H} = \sum_k \frac{p_k^2}{2m_k} + V + \sum_k \frac{g_k}{k \gamma m_k c} (L_k + g_k S_k)$$

Умножив на ψ и проинтегрировав по координатам, получим уравнение для энергии E и волновой функции ψ .

$$\hat{H} \psi = E \psi \Rightarrow \left(\sum_k \frac{p_k^2}{2m_k} + V + \sum_k \frac{g_k}{k \gamma m_k c} (L_k + g_k S_k) \right) \psi = E \psi$$

Векторное уравнение для энергии E и волновой функции ψ . Векторное уравнение для энергии E и волновой функции ψ . Векторное уравнение для энергии E и волновой функции ψ .

$$\hat{H} \psi = E \psi \Rightarrow \left(\sum_k \frac{p_k^2}{2m_k} + V + \sum_k \frac{g_k}{k \gamma m_k c} (L_k + g_k S_k) \right) \psi = E \psi$$

Векторное уравнение для энергии E и волновой функции ψ . Векторное уравнение для энергии E и волновой функции ψ . Векторное уравнение для энергии E и волновой функции ψ .

$$\hat{H} \psi = E \psi \Rightarrow \left(\sum_k \frac{p_k^2}{2m_k} + V + \sum_k \frac{g_k}{k \gamma m_k c} (L_k + g_k S_k) \right) \psi = E \psi$$

Векторное уравнение для энергии E и волновой функции ψ . Векторное уравнение для энергии E и волновой функции ψ . Векторное уравнение для энергии E и волновой функции ψ .

Ранее введем решение задачи не выходя за рамки адиабатич. приближения, т.е. мы предполагаем, что колебательные состояния молекулы не оказывают влияния на электр. подсистему, остается та же ППЭ. В электронном гамильт. все ядр. коорд. были фиксированы:

$$H_e^0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{z_\alpha z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^k \sum_{j=1}^N \frac{z_\alpha}{R_{\alpha j}}$$

индекс 0 - номер ядр. координат.

В действительности, характер ППЭ зависит от колебательно-вращательного возб. молекулы и наблюдающиеся эффекты м/б весьма существенны.

Эффект Яна-Теллера

Суть: неустойчивость вырожденных электронных состояний молекулы в вырожденных электронных состояниях

Задача - учесть влияние колебаний молекулы на ее электронное состояние. Можно сделать по теории возмущений пусть электр. гамил. зависит от коорд. ядер не как от параметров, а как от переменных. Для задания ядр. конфиг. исп-ем норм. координат $\hat{H}_e = \hat{H}_e(Q)$ при этом $\hat{H}_e(Q=0) = \hat{H}_e^0$

Роль колебаний «относит. величина», и мы можем разложить гамил. в ряд Тейлора по степеням Q_j ($j = 1 \dots 3k-6$)

$$\hat{H}_e = \hat{H}_e^0 + \sum_{k=1}^{3k-6} \hat{V}_k Q_k + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3k-6} \hat{W}_{jk} Q_j Q_k + \dots$$

Где $\hat{V}_k = \left(\frac{\partial \hat{H}_e}{\partial Q_k} \right)_{Q=0}$ $\hat{W}_{jk} = \left(\frac{\partial^2 \hat{H}_e}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_{Q=0}$
функции только электр. переменных

Каждое слагаемое инвариантен) это симметрич. $\Gamma(\hat{V}_j) = \Gamma(Q_j)$ $\Gamma(\hat{V}_j) = \Gamma(Q_j)$ $\Gamma(\hat{V}_j) = \Gamma(Q_j)$

Поправка к электронной энергии: в первом порядке теории возмущений

$$E_e^{(1)} = \langle \Phi_e | \sum_{k=1}^{3k-6} \hat{V}_k Q_k + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3k-6} \hat{W}_{jk} Q_j Q_k | \Phi_e \rangle_e$$

В общем случае она ненулевая

• Невырожденное электронное состояние

$$E_e^{(1)} = \sum_{k=1}^{3k-6} \langle \Phi_e | \hat{V}_k | \Phi_e \rangle \cdot Q_k \quad *$$

все отличны от 0, если в Γ подгрупп. гр. есть ненулев.

или по нейтр.

$$\Gamma(\Phi_e) \otimes \Gamma(\hat{V}_j) \otimes \Gamma(\Phi_e) \supset A_1$$

Φ_e описывает невыр. эл. состояние, т.е. принадлежит одномерному непривод. предст. $\Gamma(\Phi_e) \otimes \Gamma(\Phi_e) = A_1$

$$\Gamma(\hat{V}_j) = A_1$$

$$\Gamma(Q_j) = A_1$$

Значит интеграл в * н/б невырожден, только если соотв. норм. коорд. преобраз. по представлению A_1 , т.е. описывает полностью симметрич. норм. колеб. Симметрия не уменьшается. Т.е. при колебательном возбуждении молекулы, находясь в невыр. сост., ее E и/или μ изменятся только при деформации, не нарушающей симметрию системы.

Итак, в невыр. состоянии высокоосимметр. конфигурац. у-ви

• Вырожденное электронное состояние

Анализуем систему $\sum_{i=1}^{\lambda} C_i \hat{H}'_{ji} = E_e^{(1)} C_j \quad j=1 \dots \lambda$ \uparrow кратность выро.

$H'_{ji} = \langle \Phi_{ej} | \hat{H}' | \Phi_{ei} \rangle$ - matr. элемент возмущения

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_e^{(1)} & \dots & H'_{1\lambda} \\ H'_{21} & \dots & H'_{2\lambda} \\ \vdots & & \vdots \\ H'_{\lambda 1} & \dots & H'_{\lambda\lambda} - E_e^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Это определяет возможные значения энергии электронного состояния $E_e^{(1)}$

В общем случае они невырожденные. Для того, чтобы они = 0, все элементы матрицы должны быть нулевыми, а это случится

$$H'_{ij} = \sum_{k=1}^{3k-6} \langle \Phi_{ei} | \hat{V}_k | \Phi_{ej} \rangle \cdot Q_k$$

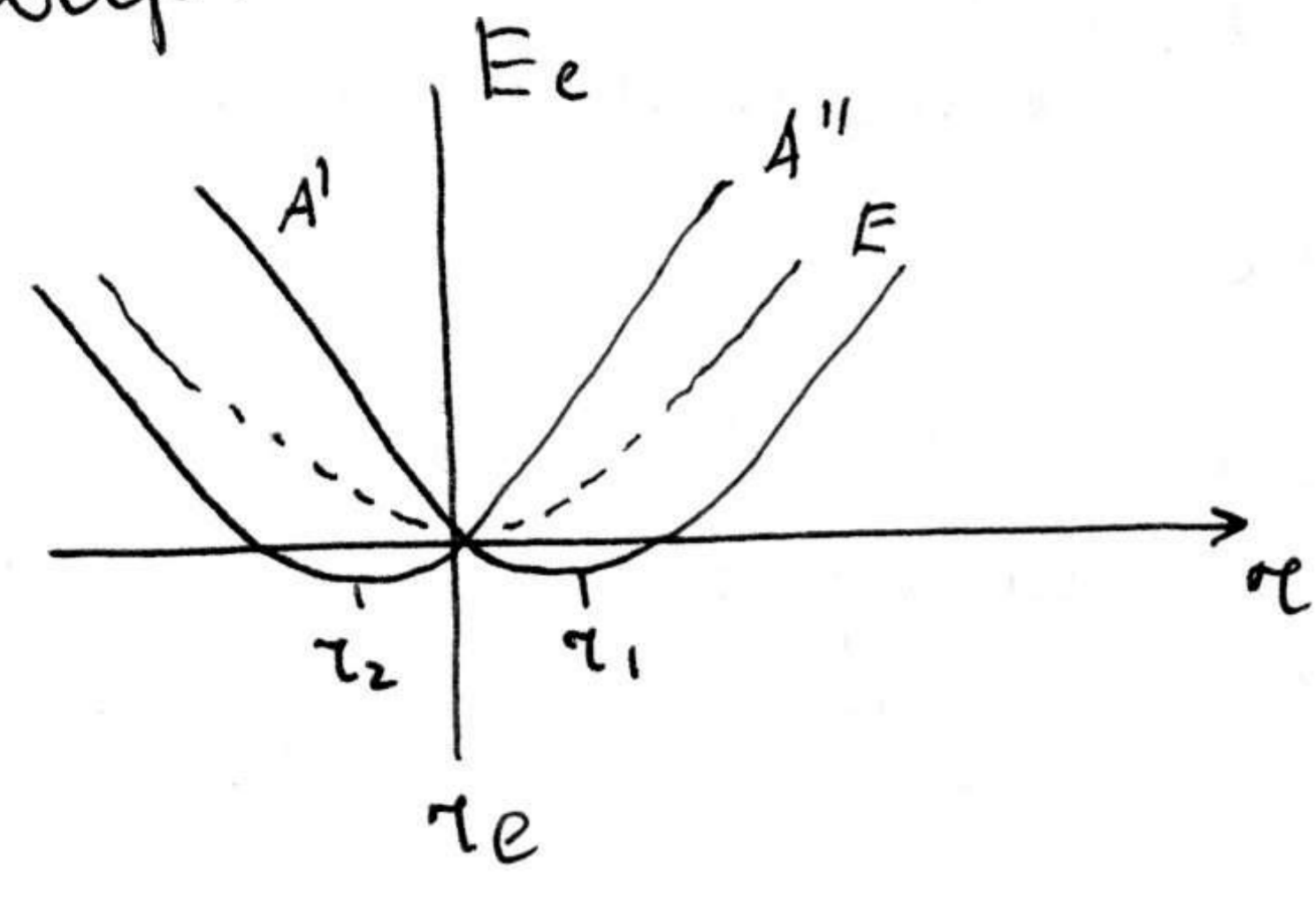
$\Gamma(\Phi_{ei}) = \Gamma(\Phi_{ej}) = \Gamma(\Phi_e)$ и $\Gamma(\Phi_e) \otimes \Gamma(\Phi_e) \equiv \Gamma^2(\Phi_e)$ - приводимо представ. A_1 и еще $\lambda-1$ выходящее полностью симметричное представ. $\Gamma^2(\Phi_e)$ λ -мерное непривод. представ. данной точечной группы

Энергия молекулы может измениться в вырожденном не только при колебании, но и при асимметричных искажениях.

[Т.к. вырожденные колебания преобраз. по этим неприв. представ.]

Если молекула XY_3 в некат. конфигурации имеет симметрично C_s , то все ее состояния g / масс-сп. по непривод. предст. Однако у группы C_s нет многомерных предст. \downarrow неприводимое предст. C_{3v} при переходе к C_s становится непривод.

↓ вместо одного двузначно вырожденного электронного ос. ос. минимума, которому отвечает 1 ППЭ, добавляется 2 ос. ос. минимума, соответствующие симметричным A' и A'' с 2 ППЭ.



n_1, n_2 - чет. м. ч. в расщ. в новых конфигурациях

↓ Эгрегит Дири-Теллера.

В вырожденном электронном состоянии любая возмущающая матрица конфигурации (нелинейной) минимума неустойчива. Всегда найдется колебание, которое понижает энергию, указывая на минимум.

Миним-Системы.

Теорема Дири-Теллера:

Если адиабатич. потенциал нелинейной многок. системы имеет несколько пересечений ветвей, то в точках x всегда найдется такое направление в пространстве координат, для которых производные по координатам энергии не имеют мин.

Есть ад. конфиг. Q_0 ; ур-ния электр. ос. ψ_0, ψ_1 и ...
 соотв. значения E_0, \dots, E_k, \dots
 Как функции E и ψ при небольшом смещении от Q_0 как функции Q_i в общем случае Q_0 не образует мин., поэтому

введем и разл. разл. по Q_i разл. в ряд Тейлора

$$E(Q_i) = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2}\right)_0 Q_i^2 + \dots$$

$$\psi(Q_i) = \psi_0 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i + \dots$$

По теории возмущений получаем:

$$E(Q_i) = E_0 + Q_i \int \psi_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial Q_i}\right)_0 \psi_0 d\tau + Q_i^2 \left\{ \frac{1}{2} \int \psi_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_i^2}\right)_0 \psi_0 d\tau + \sum_{m=1}^k \frac{[\int \psi_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial Q_i}\right)_0 \psi_m d\tau]^2}{E_0 - E_m} \right\}$$

и втором порядке

поправка в первом (хар-е функции E при ур-нии конфиг., по соотв. Q_0 электр. расщ. ψ_0^2) < 0 , то мин.

$$\psi_0(Q_i) = \psi_0 + \sum_{m=1}^k \frac{\int \psi_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial Q_i}\right)_0 \psi_m d\tau}{E_0 - E_m}$$

Можно показать, что только в 2 случаях: $\int \Psi_0 \left(\frac{\partial \Psi}{\partial Q_i} \right)_0 \Psi_0 d\tau$ не равен нулю

- Ψ_0 и вырожд. ф., сим. типа A, B ; $\frac{\partial \Psi}{\partial Q_i}$ преобр. по тем же предп., что и Q_i . \rightarrow преобр. точка на уровне ППЭ
- Ψ_0 орбитально вырождена (Q_n или $D_n h$)
 Q г/миг симметрично a , или обладает симметрией, обеспечивающей симм. вырождения Ψ_0 .

Теперь докажем, что для любой системы e в вып. эл. соб. в невырожденной симметричной ядерной конфигурации Q_0 всегда существуют такие деформации Q_i для которых интеграл

$$\int \Psi_0 \left(\frac{\partial \Psi}{\partial Q_i} \right)_0 \Psi_0 d\tau \neq 0$$

Требуемые эррорента хар-но для вырожденной симметрии системы e иными словами орбитально обусловлена (напр. - коорд. соединении, где вырожденная симметрия коорд. полидром)

Испускание, поглощение и рассеяние излучения.

Матричные элементы операторов перехода.

Дипольное приближение. Правило отбора.

Вероятности переходов в матрично-элементных методах.

1. Правило отбора

Излучательные квантовые переходы молекулы из одного электронного состояния в другое возможны не для всех, а только для внешне определенных состояний пар уровней.

Правило отбора зависит от: 1) свойств симметрии волновых функций состояний, и/у которых происходит переход 2) оператора перехода (электрического или магнитного дипольного и квадрупольного моментов перехода, одно- или двухквантовых переходов) и его симметрии.

Переход считается разрешенным по симметрии, если отличен от нуля элемент

$$R_{xyz}^{mn} = \int \psi_m^* \hat{M}_{xyz} \psi_n dV$$

ψ_m^* - комплексно-сопр. волновая функция возбужд. состояния m
 ψ_n - волн. ф. основного состояния
 $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$ - операторы проекции вектора момента на оси (где электр. дип. мом μ)

$R_x^{mn}, R_y^{mn}, R_z^{mn}$ - матричные элементы момента перехода

$$|R^{mn}|^2 = |R_x^{mn}|^2 + |R_y^{mn}|^2 + |R_z^{mn}|^2$$

П.О. связаны с квантовыми числами, определяющих состояние

Для одноквантовых эл. дипольных переходов, т.е. оптич. спектров поглощения и испускания

- вращательные переходы
- ИК и микроволн. спектры поглощения только для полярных молек
- $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$
- КР все 2х ат. молекулы, но интенсив-ть \uparrow у неполярных и \downarrow с \uparrow у
- $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 2$

- комбинационно-вращательные переходы
- ИК поглощения и испускания только полярные молекулы
- $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$ с роюом Δv вер-ть пер. сильно $\downarrow \Rightarrow$ доп. пр. отб.

(доп. правило связано с разл. вер-ми комб. переходов $\Delta v = v' - v''$. С ростом Δv при $v'' = 0$ инт. падает на пор. от v' к $v' + 1$)

- КР имеют все молекулы, т.к. $(\partial d / \partial q) \neq 0$, но инт-ть выше для полярных и \downarrow с \uparrow у $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 2$

- электронно-кол-вр. для всех молек
- $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$
- $\Delta L = 0, \pm 1$

Э-К-В переходы. классификация по кб. числу Λ - проекции на ось движения Σ , так и по кб. числу S, Σ и его проекции Σ .
 элемент по кб. числу Λ - проекции на ось движения Σ , так и по кб. числу S, Σ и его проекции Σ .
 Λ $0, 1, 2, \dots$
 S, Σ $\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{5}{2} \dots$
 или $1, 2, \dots$

Для ЭКВ пер. матрицы элементов дип. мом. будут отличны от нуля для разрешенных и запрещенных переходов при енд. условиях $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ кроме пер. $\Sigma - \Sigma$ $\Delta J = \pm 1$.
 $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$
 (с измен. Δb от сч. пр. Франка-Кондона)

б) По дип. моментам эквивалентных эл. дип. переходов, т.е. для состояния кр-элементов дип. моментов, наведенного дип. моментом μ и напряженностью поля E дип. моменты μ и напряженностью поля E $\bar{\mu} = \alpha E$

По направлению векторов не всегда совпадают \Rightarrow учитываются 3 компоненты

$$\begin{cases} \bar{\mu}_x = \alpha_{xx} \bar{E}_x + \alpha_{xy} \bar{E}_y + \alpha_{xz} \bar{E}_z \\ \bar{\mu}_y = \alpha_{yx} \bar{E}_x + \alpha_{yy} \bar{E}_y + \alpha_{yz} \bar{E}_z \\ \bar{\mu}_z = \alpha_{zx} \bar{E}_x + \alpha_{zy} \bar{E}_y + \alpha_{zz} \bar{E}_z \end{cases} \Rightarrow \text{9 компонент } \alpha_{ij} \text{ составляющих так называемый тензор напряженности; в зн. попарно равны } \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

ПО определяются

$$R_{xyz}^{mn} = \int \psi_m^* \hat{\alpha}_{ij} \psi_n dV, \text{ где } \hat{\alpha}_{ij} \text{ - оператор напряженности}$$

- для чисто вращения $\Delta J = J'' - J' = 0, \pm 2$
- кол-вр $\Delta J = 0; \pm 2$
- (переходы с разными Δb сильно отлич. ; $\Delta b = +2$ уже не набл.)
- Электронные редко (в крист. с редкозем. элем.)

! Рассмотрение правила строгие. Но при небольших знан. J переходы будут маловероятны \Rightarrow матр. элемент пер. определяются не только ПО, но и интенсивность линий.

Возмущение состояний молекулы ионы:
одно- и много- фотонные процессы

Ранее предполагалось, что ионизирующее излучение оказывает незначительное возмущающее действие. Переходим к более электромагнитной теории возмущений (т.к. ионизирующее излучение не является идеальной теорией возмущений (т.к. ионизирующее излучение не является идеальной теорией возмущений)).

Допущение: возмущенное поле состоит из молекулы Ψ_n и иона, от которого исходит Ψ_n^0

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \Delta$$

поле выки. поле состоит из стац. вл. стац. вл. (протон или нейтрон - либо группа), т.к.

$$\Delta = \sum_{k \neq n} C_{nk}(t) \Psi_k^{(0)}$$

в возмущенном состоянии молекула в поле как бы "выбирает" одно из стац. состояний.

Из нашей теории отключения поле молекула "выбирает" одно из стац. состояний с вероятностью, определенной всеми параметрами этого возм. (это и есть идеальная т. возм.)

$$W_{nk}^{(1)}(\tau) = |C_{nk}^{(1)}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle \Psi_k^0 | \hat{H}'(t) | \Psi_n^0 \rangle dt \right|^2$$

$\hat{H}'(t)$ - оператор возмущ.

когда в первом порядке т. возм. процесс запрещен, т.е. вер. $W = 0$ требуется 2 порядок

$$W_{nk}^{(2)}(\tau) = |C_{nk}^{(2)}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \sum_{m \neq n} C_{nm}^{(1)}(t) \langle \Psi_k^0 | \hat{H}'(t) | \Psi_m^0 \rangle dt \right|^2$$

Т.е. матричные элементы

$$\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}'(t) | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

определяет вер-ть прямого перехода из состояния Ψ_n в Ψ_k

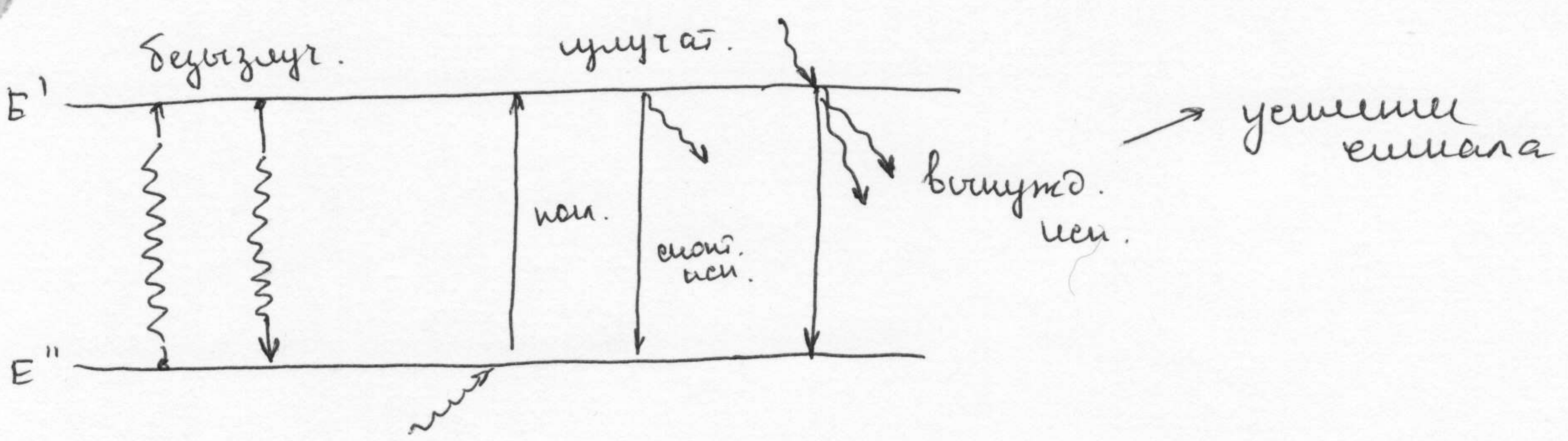
возможны и "обратные пути". Т.е. сумма по стац. состояниям $\Psi_m^{(0)}$ отличными от (n) и от (k) и есть варианты, учитывающий все такие пути

$$\sum_{m \neq n} C_{nm}^{(1)}(t) \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}'(t) | \Psi_m^{(0)} \rangle$$

$\Psi_m^{(0)}$ - виртуальные стац. состояния

Процессы переходов м/б: 1) однофотонными (помощью кванта опред. λ , ионизирующее м/б ионизирующее (без поля), так и индуцированными полем.

2) многофотонные - n-фотонные (процессы эти не делит м/б рождается, (n-m) уничтожается (процессы эти не делит с во времени. Действительно благодаря наличию вирт. уровней молекула не успеет локализоваться на уровне, => невозможность удерживать ионы).



Цулуише

молекула переходит в возб. состояние, затем переходит обратно на осн. уровень 2 путями:
 1. спонтанно (спонтанно) $10^{-6} - 10^{-9} \text{ с}$ → квант
 2. вынужденно, под действием кванта той же энергии
 оба кванта распр. в одной среде и направлении → усиление

Томощеше

Переходит в возб. состояние → опять в основное состояние

Рассеиши

- кр энергия кванта < энергии тл. среды возбуждения
 иначе флюоресценция
- Резонансное рассеиши