

1) Классификация состояний двух- и многоатомных молекул.

Электронные, колебательные и вращательные состояния.

Для упрощения задачи опред. возможных энергетических состояний молекулы можно с достаточной степенью приближения представить полную молекулярную волновую ф-ию Ψ (пренебрегая поступательными движениями) как пр-ие двух отд. волн. ф-ий $\Psi = \Psi_e \Psi_n$. Они связаны соответственно с распределением электронной и ядерной плотности в молекуле (адиабатическое приближ.).

В следующем приближении волн. ф-ию Ψ_n можно представить как пр-ие волн. ф-ий $\Psi_n = \Psi_{vib} \Psi_r$, где Ψ_{vib} - колебательная волн. ф-ия (вер-ть застать ядра на опред. расстоян. друг от друга), а Ψ_r - вращательн. волн. ф-ия (связана с азимутальн. распредел. ядер в пр-ве).

$$\Rightarrow \boxed{\Psi = \Psi_e \Psi_{vib} \Psi_r}$$

$$\Rightarrow \hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

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

$$\hat{H}_r \Psi_r = E_r \Psi_r$$

← При их решении опред. собств. в. ф. и СЗ энергии

$$E = E_e + E_n = E_e + E_{vib} + E_r \quad (E_e \gg E_{vib} \gg E_r)$$

Молекула помимо осн. электр. состояния может существовать ещё в ряде возб. электр. состояний, кот. характеризуются определённой пов-тью потенциальной энергии.

Классификация по величине проекции орбитального момента кол-ва движения электронов на линию, соединяющую ядра (только для лин. молекулы)

$$\vec{L}^2 = \hbar^2 (L+1)L \quad (\vec{L} - \text{вектор момента кол-ва движения всех } e^-)$$

Проекция орбит. момента эл-нов может принимать знач. M_L

$$M_L: -L, -L+1, \dots, 0, \dots, L-1, L$$

Электронные состоян. молекулы классифицируют по значению

$$\text{числа } \Lambda = |M_L|, \text{ состояние для кот. } \Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$

$$\hat{L}_{zj} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi_j}; \quad \hat{L}_z = -i\hbar \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \varphi_j}$$

$$\hat{L}_{zj} \Psi = \lambda_j \Psi$$

$$\hat{L}_z \Psi = \Lambda \Psi$$

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_N$$

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi_j} = \lambda_j \Psi$$

$$\Psi(\varphi_j) = C \cdot e^{\frac{i\lambda_j}{\hbar} \varphi_j}$$

$$\Psi(\varphi_j + 2\pi) = \Psi(\varphi_j) \Rightarrow \lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Квадрат вектора суммарного спина всех эл-нов молекулы определяется вращением

$$\vec{S}^2 = \hbar^2 S(S+1)$$

Проекция момента спина на межъядерную ось принимает знач.

$$\Sigma = -S, -S+1, \dots, S$$

Совокупность $(2S+1)$ состояний имеющих одно и то же значение S и разные значения Σ называется мультиплетом. Число компонентов мультиплета, равное $(2S+1)$, называется мультиплетностью и указывается в качестве верхнего индекса слева от символа состояния ${}^2\Pi, {}^2\Sigma$. Каждый компонент мультиплета может быть охарактеризован суммарной проекцией орбиталек и спинового моментов

Отдельные компоненты мультиплета обозначаются символом состояния и значением $\Omega = |L + \Sigma|$.
 ${}^2\Pi_{3/2}, {}^2\Pi_{1/2}$, что соответств. $|L + \Sigma| = |1 + 1/2| = 3/2$ и $|1 - 1/2| = 1/2$

Волн. ф-ии, описывающие Σ -состояние не изменяются при вращении вокруг оси C_{∞} , а при отражении в м-ти либо остаются неизменными (Σ^+), либо меняют знак на обратный (Σ^-). Если линейн. молекула имеет центр симметрии i , то волн. ф-ии либо не меняются при инверсии (чётные) Π_g , либо меняют знак (нечётные) Δ_u . Основное электронное состояние обозначается буквой X перед символом этого состояния ($X^1\Sigma_g^+$).

Для возбужд. сост., в порядке возрастания их энергий ставятся их обозначения A, B, C, ...

2) Вращат. состоян. и вращат. энергия двухатомной молекулы.
 Вращат. постоянные. Вращат. спектры поглощения и комбинационного
 рассеяние двухатомных молекул. Правила отбора.

Для модели жесткого ротатора энергет. состоян. молекулы
 описываются ф-лой $E_{rot} = hc B_e J(J+1) = F(J)hc$, где $F(J)$ -
 вращат. терм

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}$$

I_e - момент инерции двухатомной молекулы, μ - приведенная масса
 $J = 0, 1, 2, \dots$ - вращат. квантовое число. При колебаниях молекулы
 среднее межъядерное расстояние увеличивается с ростом V (колебат.
 кв. число) и поэтому величина вращат. постоянной B уменьшается

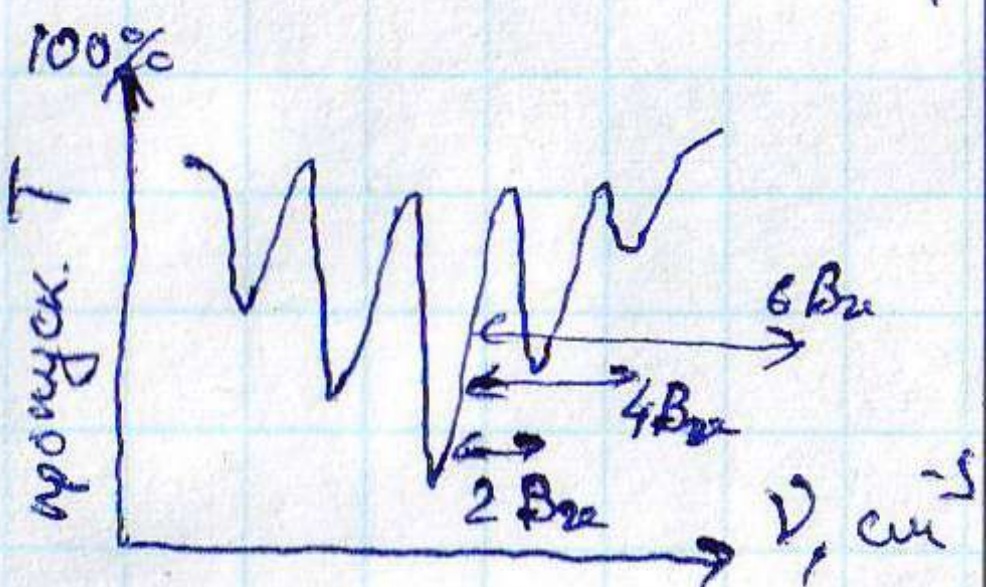
$$B_v = B_e - d_e \left(V + \frac{1}{2} \right), \text{ где } d_e - \text{ пост. колеб.-вращ. } d_e \text{-ия}$$

Переходы между вращат. состояниями подчиняются ур-ню
 отбора $\Delta J = \pm 1$.

Положение линии во вращат. спектре поглощения или ис-
 пускания можно описать выражением $\tilde{\nu}(J) = F(J+1) - F(J) = 2B_v(J+1)$,
 а расстояние между соседними линиями во вращат. спектре
 $\nu(J+1) - \nu(J) = 2B_v$

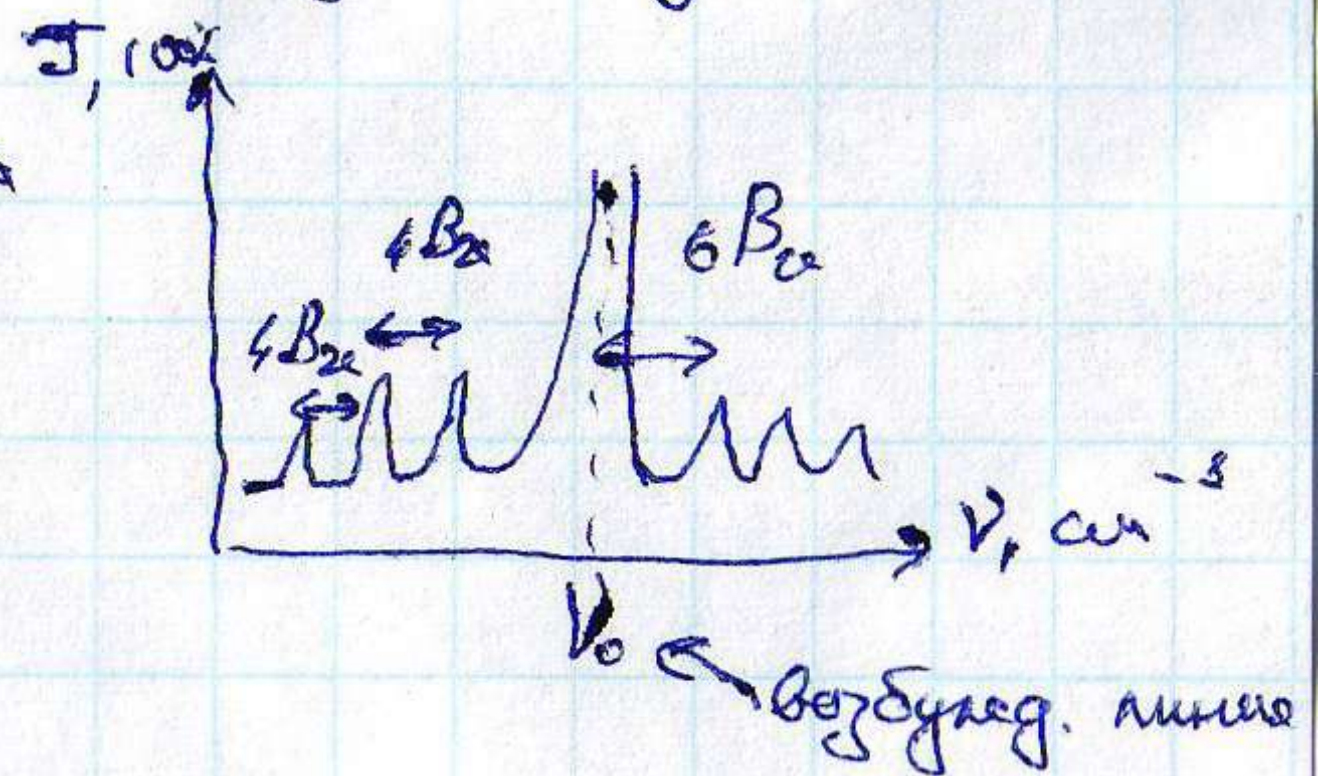
При точных измерениях нужно учитывать поправку на центро-
 бежное растяжение молекул D_v , тогда
 $F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$ ($D_v \sim 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ при $B_v \sim 1-2 \text{ см}^{-1}$)

Вращат. спектр поглощ. двухатомн. молекулы



ИК спектр поглощ. может существовать
 только у полярных молекул, а КР-спектр
 может существовать у любых молекул,
 но интенсивность обычно уменьшается с увелич. дипольн. момента

Вращат. КР-спектр двухатомн. молекулы



Правила отбора для вращат. КР-спектров

$$\Delta J = 0$$

$$\Delta J = \pm 2$$

③ Вращат. состоян. и вращат. спектры многоатомных молекул.
Различия в спектрах валекков разных типов. Структурная информация,
получаемая из вращат. спектров.

Рассмотрим особенности спектров разных валекков

(1) Линейные молекулы

Аналогично двухатомным молекулам $F(J) = B_{zz} J(J+1)$, т.к.

$J_{zz} = 0$, $J_{xx} = J_{yy} = J$, правила отбора для вращат. спектров:
 $|\Delta J = +1|$ - для ИК, $|\Delta J = +2|$ - для КР

(2) Молекулы типа симметричного валекка

Относятся молекулы, имеющие одну ось симметрии

порядка выше второго (NH_3 , CHCl_3 , C_6H_6)

$J_{xx} = J_{yy} = J_B$, $J_{zz} = J_A$

Вращат. терм: $F(J, K) = B_{zz} J(J+1) + (A_{zz} - B_{zz}) K^2$, где

K принимает значения от $-J$ до $+J$ через 1

Таким образом, уровни энергии с одним значением J распадаются
на $2J+1$ подуровней, отвечающих разным знакам K^2

Правила отбора для симметрич. валекка:

$\left. \begin{array}{l} \Delta J = \pm 1 \\ \Delta K = 0 \end{array} \right\}$ - для ИК

$\left. \begin{array}{l} \Delta J = \pm 1, +2 \\ \Delta K = 0 \end{array} \right\}$ - для КР

Переходы с $\Delta J = 1$ - R-ветвь; переходы с $\Delta J = 2$ - S-ветвь

(3) Молекулы типа сферического валекка

Относятся молекулы, имеющие больше одной оси

симметрии выше второго (CH_4 , SF_6)

$J_{xx} = J_{yy} = J_{zz} = J_B$

Вращат. терм: $F(J) = B_{zz} J(J+1)$

это аналогично уровням энергии линейной молекулы

В молекулах типа ассимметричного валекка все три

главных момента инерции имеют разные значения

В случае молекул этого типа нельзя измерить полного

знака колеб. терма как ф-ии от каких-либо квантовых чисел.

Уровни энергии с данным знаком J расщепляются несимметрично
и спектры их сложные.

По спектру невозможно опред. тип валекка и вращат. пост.,
а следовательно, и моменты инерции.

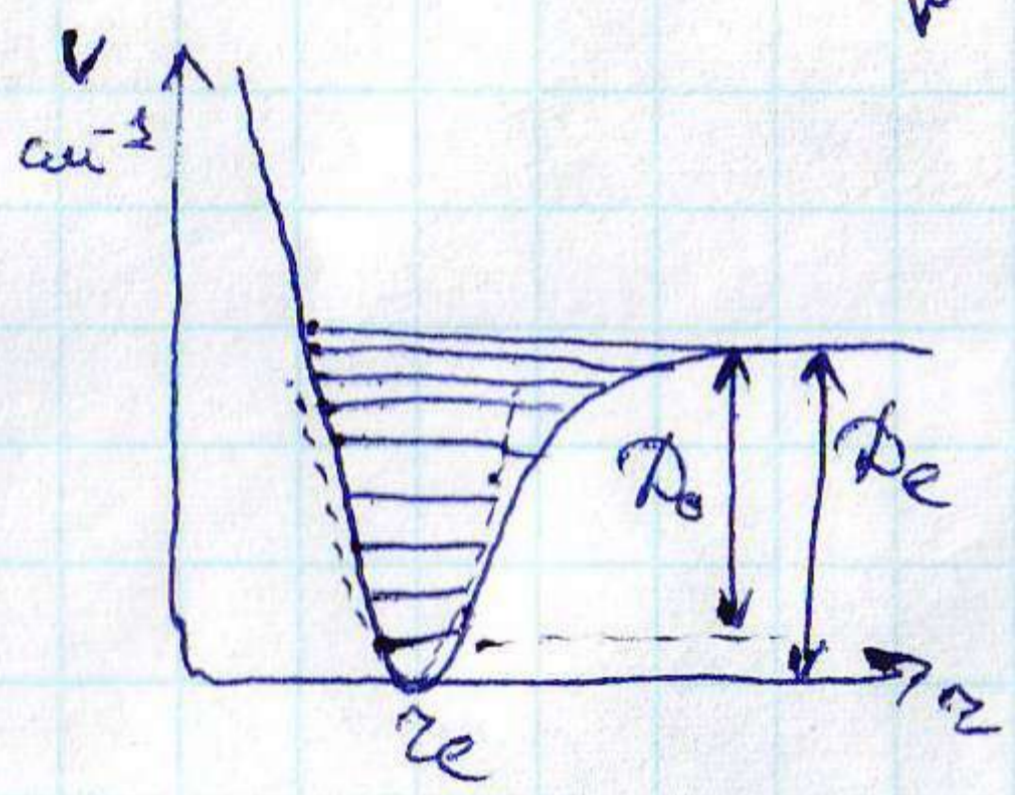
4. Колеб. состояние двухатомных молекул и колеб. постоянные (гармонич. приближ. и осциллятор Морзе). Выражение энергии диссоциации двухатомн. молекулы через колеб. постоянные.

При сближении двух атомов их потенц. энергия либо проходит через мин, либо непрерывно возрастает. В первом случае образуется устойчивая молекула с межъядерным расстоянием r_e , кот. соответствует мин потенц. энергии. Для описания реальных потенц. кривых существ. много различн. приближенн. ф-ий. Для малых отклонений от равновесного состояния можно аппроксимировать потенциал в приближении гармонич. осциллятора. Тогда ур-ие Шредингера для колеб.

состояний двухатомной молекулы будет иметь вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} k q^2 \right] \Psi(q) = E \Psi(q) \quad (q = r - r_e)$$

Соответственно, уровни энергии E описываются возможн. колебат. состоянием молекулы. Решение - т.к. полиномы Чебышева - Эрмита, а энергии $E_v = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$, где V - колеб. кв. число, μ - приведен. масса.



При больших отклонениях от равновесия гармонич. приближ. становится неудовлетвор.

Наиболее часто для аппроксимации потенциала используют ф-ию Морзе

$$V(r - r_e) = D_e \left(1 - e^{-\beta(r - r_e)} \right)^2$$

D_e - энергия диссоциации, r_e - межъядерн. расстояние, $\beta = \omega_e \left(\frac{2\pi^2 \mu c}{D_e h} \right)^{1/2}$ - коэф., связанной с шириной потенц. кривой.

При реш. ур-ия Шред. с потенциалом Морзе:

$$E_v = \hbar c G_v = \hbar c \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \text{ где}$$

$$\omega_e = \frac{\beta}{2\pi c} \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}, \text{ а } \omega_e x_e = \frac{\hbar \beta^2}{8\pi^2 c \mu} \quad (\text{коэф. ангармоничности})$$

ω_e и $\omega_e x_e$ - колебательн. пост.

Разность соседних колеб. термов: $\Delta G_{v+1/2} = G_{v+1} - G_v = \omega_e - 2\omega_e x_e (v + 1)$ \Rightarrow с ростом v уровни энергии сближаются

Эквант. число дискр. колеб. уровней двухатомн. молекулы

Наиболее высокие ($v = v_{\max}$) непосредств. предшествуют диссоциации молекулы на атомы. Разность $\omega_e - 2\omega_e x_e v_{\max} \rightarrow 0$

$$\Rightarrow v_{\max} \approx \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e}$$

Можно предположить, что энергия D_e через колеб. пост.

$$D_e \approx E(v_{\max}) = hc G(v_{\max}) = \frac{hc\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$$

Более точное выражение для колеб. энергии выножает
изменяется с более высокими степенями $(v + \frac{1}{2})$

$$E_v = hc [\omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \frac{1}{2})^3 + \dots]$$

5) Колеб.-вращат. спектры двухатомн. молекулы. Правила отбора. Структурн. информ., получаемая из колеб.-вращ. спектров

Писто колеб. спектров не существует, т.к. молекула в осн. и возбужд. колеб. состояниях распределены по ряду вращательных состояний, и при переходе молек. из одного колеб. сост. в другое одновременно происх. изменение их вращат. сост. Поэтому при рассмотр. колеб. переходов необходимо учитывать вращат. сост.

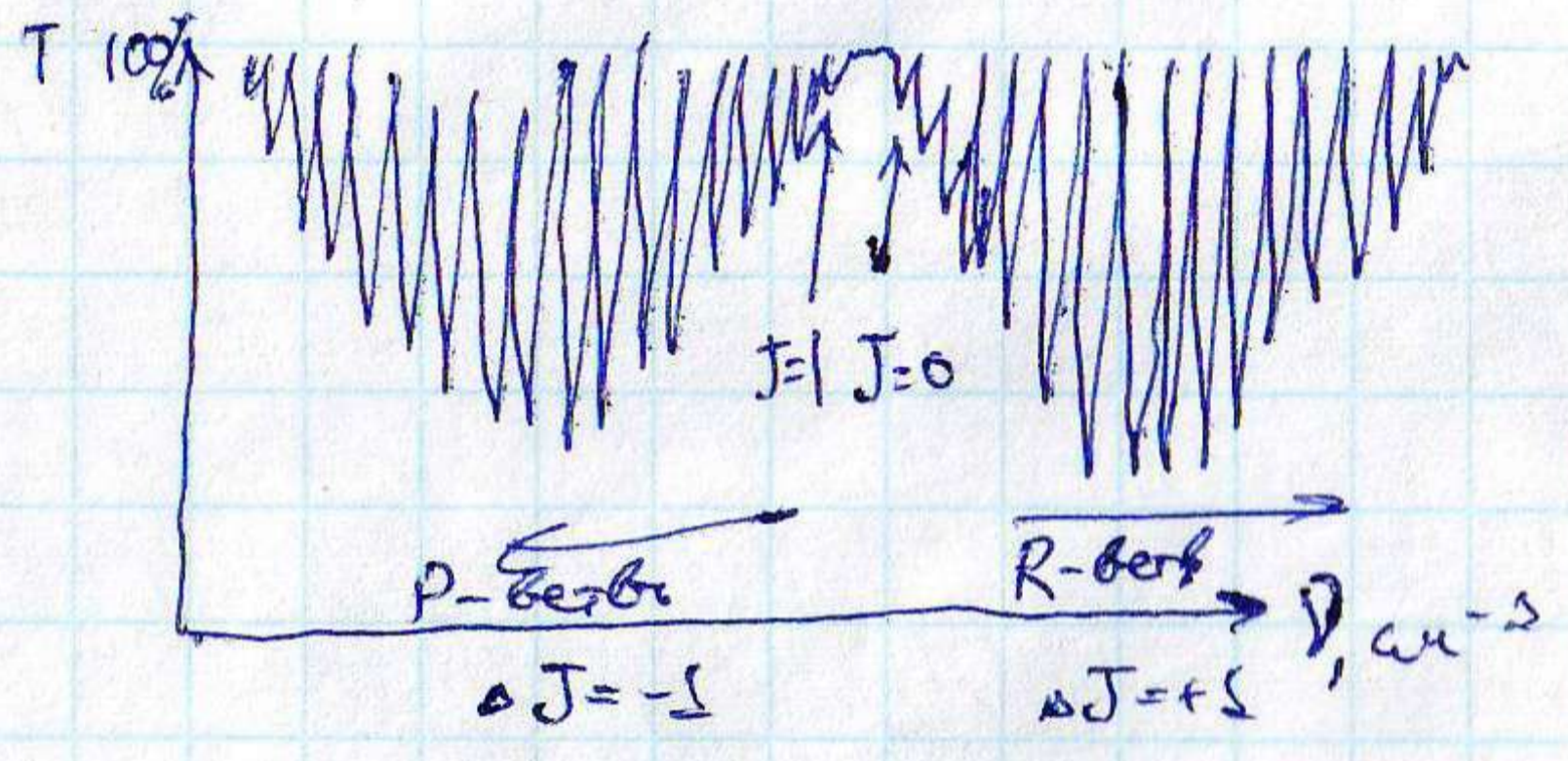
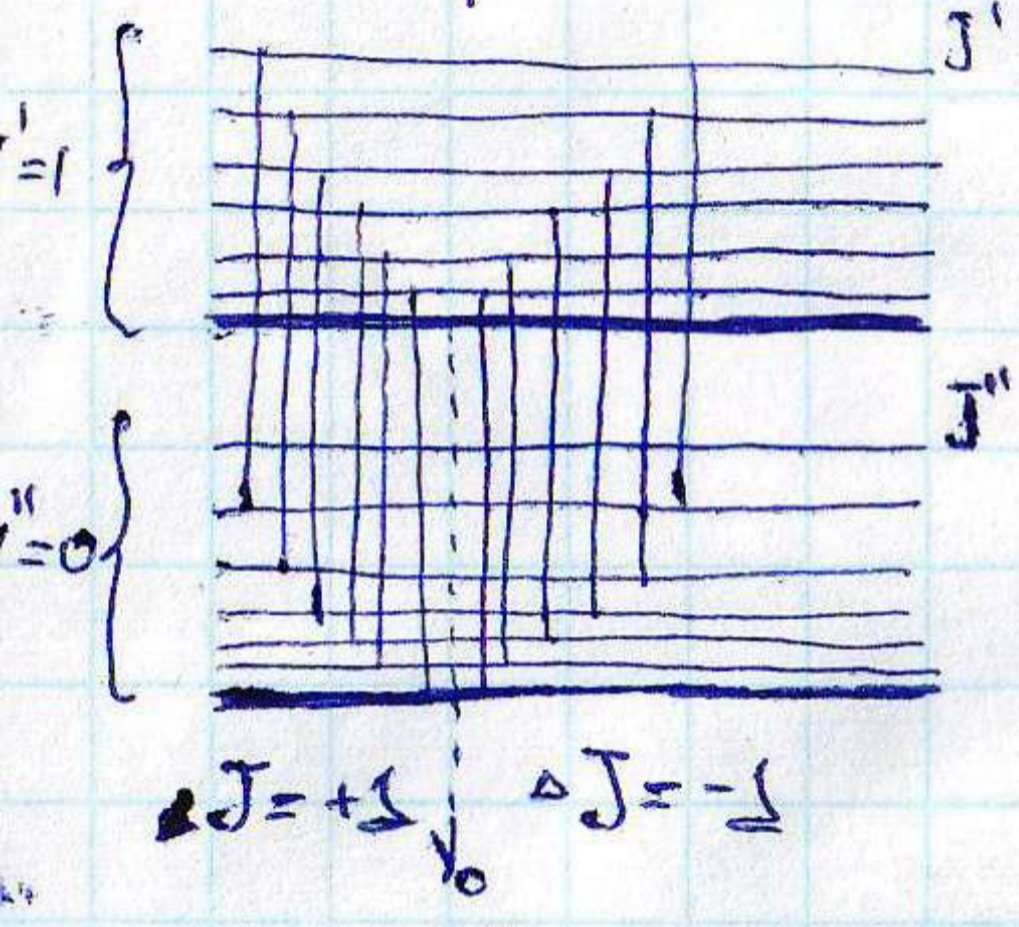
Терм колеб. энерг. $G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots$

Терм вращат. энерг. $F(J) = B_{v2} J(J+1)$

\Rightarrow Терм колеб.-вращ. ~~E_{v12}~~ $\frac{E_{v12}}{hc} = G(v) + F(J)$

В колеб.-вращ. спектрах возможны переходы с любыми натуральн. значениями Δv , но интенсивность линий быстро падает (\sim на порядок при увеличении v на 1)

Правила отбора: $\Delta J = \pm 1$, $\Delta v = +1, +2, +3, \dots$



Если знае. волн. чисел отдельн. линий измерены эксперимент., и сделано соотношение этих линий соответствующ. переходам (J', J''), то из этих данных легко опред. вращ. пост. B_v' и B_v''

$B_v' = \frac{\nu_R(J) - \nu_P(J)}{4(J + \frac{1}{2})}$ из $\nu_R(J) - \nu_P(J) = 4 B_v' (J + \frac{1}{2})$

$B_v'' = \frac{\nu_R(J-1) - \nu_P(J+1)}{4(J + \frac{1}{2})}$

Зная знае. B_v для неск. разлнх колеб. сост. можно опред.

постоянные ω_e и x_e : $B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2})$ ($v = 0, 1, 2, \dots$)

Промежуток между P и R ветвями соответств. так назыв. частоте нулевой линии. Она соответствует чисто колеб. переходу $\nu_0 = G_v' - G_v''$ а он запрещен правилами отбора.

⊙ Колеб.-вращ. спектры многоатомн. молекул. Правило отбора. Структурн. информ., получаемая из колеб.-вращ. спектров.

Колеб. терм. многоатомной молекулы опред. ф-лой:

$$E_{v_1, v_2, \dots} = \sum_{k=1}^n \omega_k (v_k + \frac{1}{2})$$

Среди колеб. переходов, разрешенных правилами отбора, наиболее интенсивн. явл. переходы с основн. ур. на фундаментальные (уровни, соответствующие возбуждению одного норм. колеб.). Для многоатомн. молекулы не все колеб. могут проявляться в ИК-и КР-спектрах. Если при норм. колеб. происх. такое движение ядер, что $\frac{\partial \mu}{\partial q_i} \neq 0$, то это колеб. активно в ИК-спектре. Если гасит. произв. коэфф. упругости молекулы $\frac{\partial k}{\partial q_i} \neq 0$, то этот переход активен в КР-спектре.

⊙ Если молекула имеет центр симметрии, то норм. колебания может проявиться только в ИК-спектре либо только в КР-спектре (правило альтернативного запрета)

Вращат. структура полос для молекул, относящиеся к волжкам разн. типов, различна. Линейн. молекулы и молекулы типа симметричного волжка имеют одну ось симметрии порядка выше второго. По отнош. к этой оси симметрии норм. координаты и соответствующ. переходы могут быть разделены на параллельные (\parallel) и перпендикулярные (\perp)

При \parallel переходах отличен от 0 матрицн. элемент проекции дипольн. момента на ось высшей симметрии

При \perp переходах отличен от 0 матрицн. элемент проекции дипольн. момента на \perp ей оси.

\parallel полосы лин. молекул могут иметь во вращат. структуре только две ветви P и R (правило отбора: $\Delta G = \pm 1$)

⊙ \perp полосы лин. молекул имеют 3 ветви P, Q и R (правило отбора: $\Delta G = 0, \pm 1$)

Полосы молекул типа сферич. волжка всегда имеют 3 ветви. Для колеб.-вращ. спектров молекула типа симметр. волжка явл. дополн. правило отбора: $\Delta K = 0, \pm 1$

Для \parallel полос молекул типа симметричного волжка $\Delta K = 0$, придем при $K'' = 0$, $\Delta G = \pm 1$ (две ветви: P и R). Остальные

\parallel полосы имеют 3 ветви (R, Q, P)

⊙ \perp полосы для молекул этого типа имеют 3 ветви P, Q, R, кажд. из кот. явл. двойкой, соответственно двум возможным значениям $\Delta K = \pm 1$. Вращат. структура полос для асимметрич. волжка значительно сложнее.

7) Электр-колеб.-вращ. спектры двухатомных молекул. Прав. отбора. Принцип Франка-Кондона. Опред. молек. пост. по спектроскопич. данным.

При больших энергиях возбуждения молекула может переходить в электронно-возбужд. сост. с энергией T_e , кот. имеет свой набор колебат. и вращат. сост., $\frac{E_{env}}{hc} = T_e' + G'(v) + F(J)$

Как и в случае колеб.-вращ. спектров, переход молекулы из одного электронного сост. в другое сопровождается изменен. вращат. и колеб. сост. Такие спектры назыв. Э.-к.-В.

Нижележащих Э.-к.-В. спектры подчиняются правилам отбора: $\Delta J = 0, \pm 1, \dots$
 $\Delta V = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

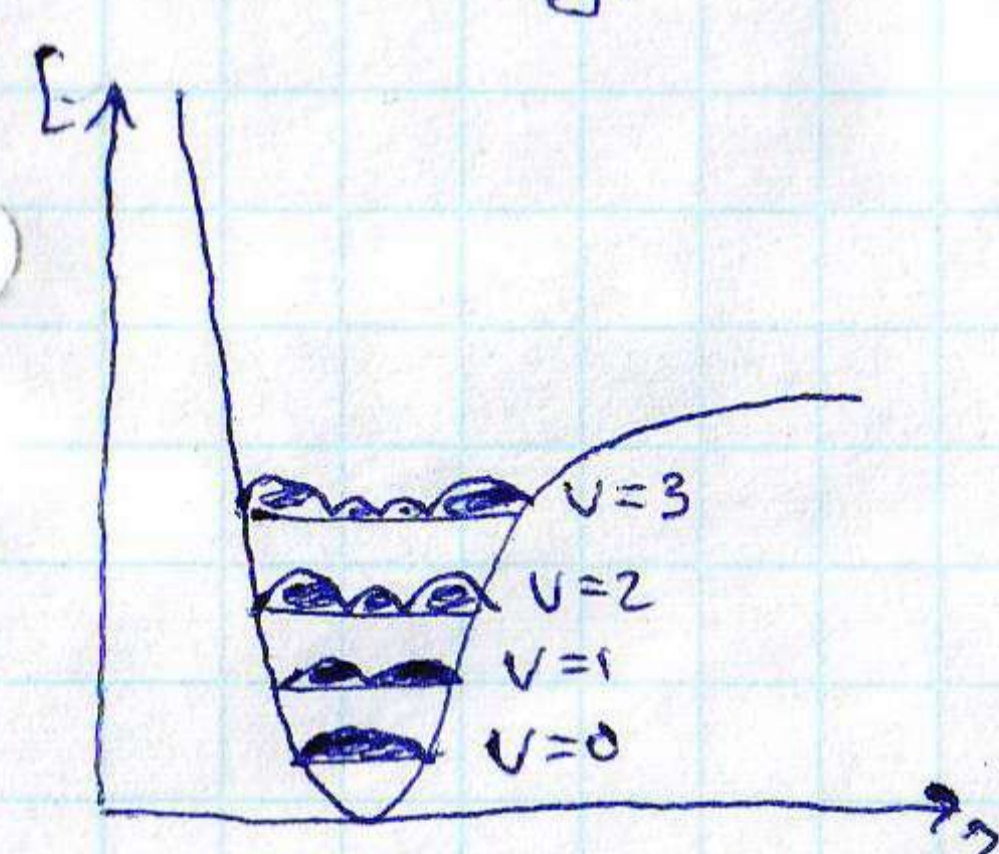
Согласно прав. отбора $\Delta V = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ кажд. колеб. уровень одного e^- состояния может комбинироваться с любыми колеб. уровнями другого электр. состояния. Однако в спектре проявл. огранич. число таких переходов. Это связано с принципом Ф.-К.: при переходе молекулы из одного электр. состояния в другое перераспред. e^- плотности происх. настолько быстро, что расстояние между ядрами не успеваеет измениться.

Относит. вер-ти Э.-к. переходов опред. интегралом перекрывания колеб. волн. ф-ий (фактором Ф.-К.): $\langle \Psi_{v'} | \Psi_{v''} \rangle = \int \Psi_{v'} \Psi_{v''} d\tau$

Для объясн. интенсивн. переходов, подчин. принципу Ф.-К., надо рассмотреть распред. "ядерн. ш-ти" для разл. колеб. сост. кот $\sim |\Psi_v|^2$. Под распред. ядерн. ш-ти подразумевается вер-ть застать 2 ядра на каком-то опред. расстоянии.

С увеличением V ядерн. ш-ти сосредотачивается на расстояниях, соответств. макс амплитуд колебаний (поскам возврата) максим. гарм. осцил.

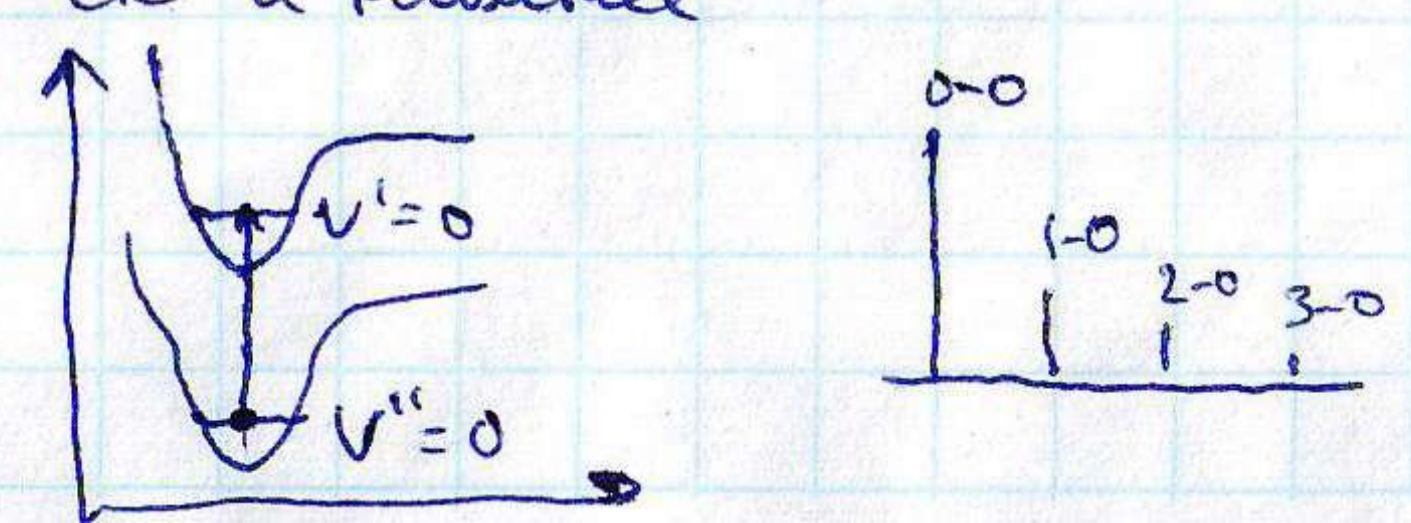
Если верхн. электр. состояние в кот. переходит двухатомн. молекула, устойчив. относит. диссоциации на атомы, его можно изобразить другой кривой Морзе.



3 разн. случая:
 1) случай А

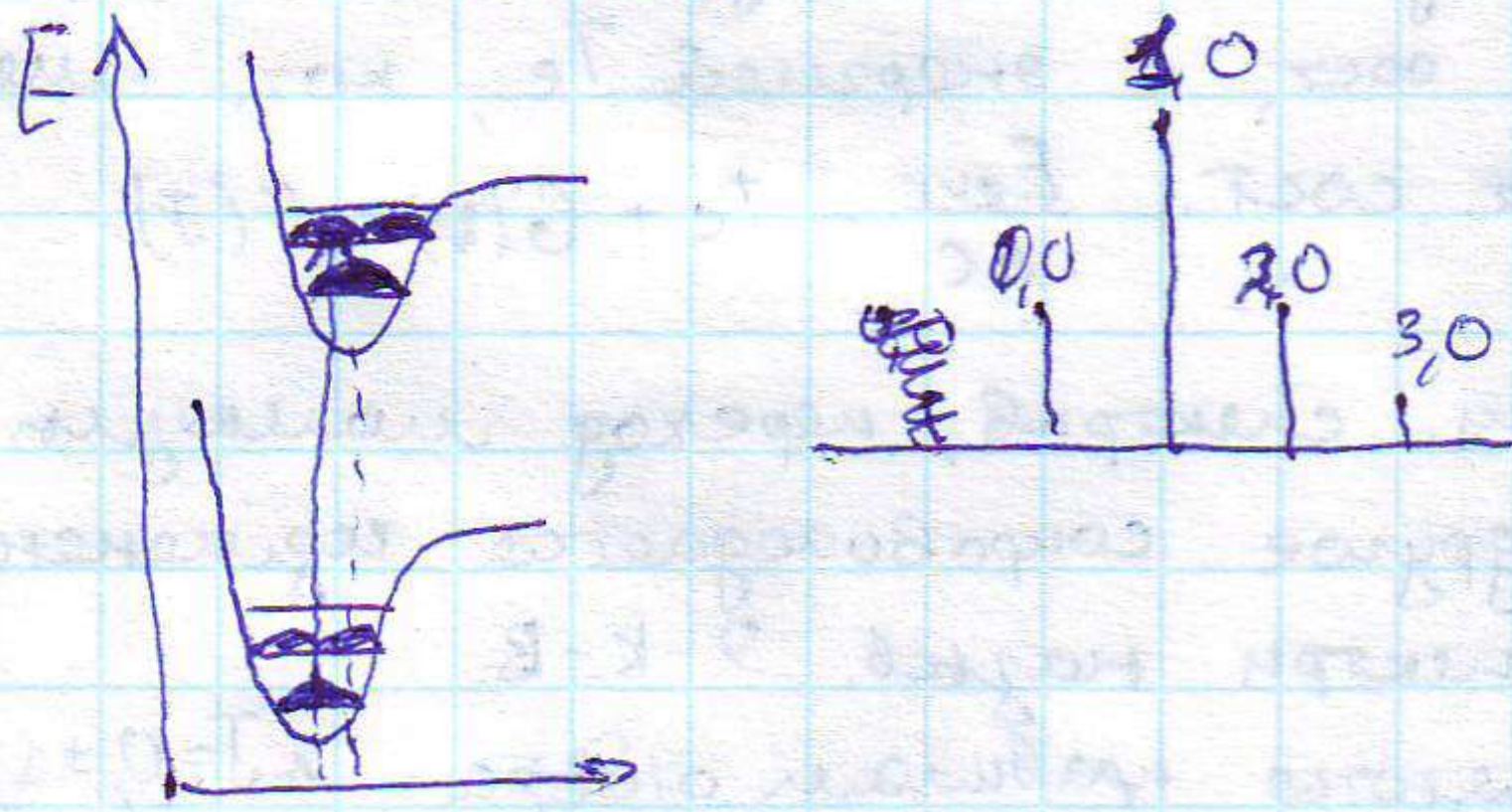
Верхн. электр. сост. имеет то же равновесн. междуядерн. расстоян.

это и ниже



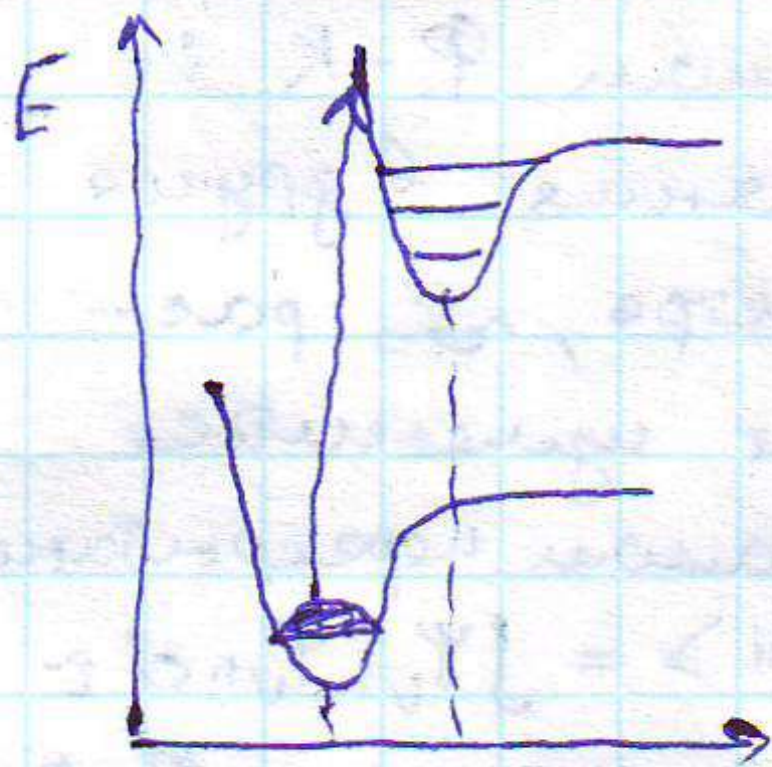
2) случай б

Верхн. электр. сост. имеет неск. большие межъядерн. расстояния, чем основное



3) случай в

Межъядерн. расстоян. в верхн. сост. значит. больше, чем в нижнем.



Переходы могут происходить как на колебат. уровни с высокими знач. v' , так и в состоян. энергии кот. $>$ энергии диссоциации данного возбужд. сост.

Молекула диссоциирует за времена, меньшие периода колебания, а поскольку образовавшиеся при этом атомы могут иметь ~~различ.~~ любое знач. кинетич. энергии, то переходы не квантуются, в результате чего спектр имеет непрерывн. характер.

8. Э.-К.-В. спектр многоатомных молекул

При ν -излучении или УФ-излуч. на в-во молекулы может переходить из осн. электр. сост. в возбужд. сост. Такой переход сопровождается изменением колеб. и вращ. состояний. Образующиеся ЭКВ спектры поглощ. во многом похожи на ЭКВ спектры двухатомных молекул.

В многоатомных молекулах переход в возбужд. электр. состояние связан не только с измен. межъядерн. расстоян., но и сопровождается изменением их форм. (например молекула метана из мин. конфиг. переходит в макс. транс-конфиг.).

В спектрах родственных соедин. можно выделить частоты норм. колеб., кот. характеризуют для той или иной группировки. Такие колебательн. частоты назовем характеристическими (например $\nu = 0$ колебание проявл. при $1600 - 1800 \text{ см}^{-1}$)

Норм. колеб. явл. линейн. комбинацией всех возм. колеб., кот. уменьшению ест. коорд.

Влияние структуры молекулы на частоту характеристич. колеб. довольно велико.

После того, как молекула в результате электр. перехода перешла в возб. сост., у неё появ. неск. возможных путей потерять энергию возбуждения:

1) диссоциация

2) переизлучение (излуч. свет по спектральн. составу идентичен поглощ. свету)



3) флуоресценция (если молек. оказ. возбужд. на высоких колебат. уровн., то изб. колеб. энергии она может потерять при межмолек. столкновениях \Rightarrow нагрев образца (безызлучательный переход в нижн. колеб. состояние). Затем она может излучательно перейти в осн. состояние)

4) фосфоресценция

5) стилимпрованное излучение.

причем коэффициенты c_k зависят от внешних условий. До включения поля состояние описывала функция

$$\Psi_{in} = \sum_k c_k(t_{in}) \varphi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}},$$

после выключения поля – функция

$$\Psi_f = \sum_k c_k(t_f) \varphi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}},$$

где $c_k(t_f)$ зависят в том числе и от времени воздействия.

Если до включения поля система находилась в определенном состоянии Ψ_n , т.е.

$$\Psi_{in} = \Psi_n = \varphi_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}},$$

то величины $|c_k(t_f)|^2$ фактически определяют вероятность того, что в результате взаимодействия с внешним полем система перейдет из состояния

$$\Psi_n \text{ в состояние } \Psi_k = \varphi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}.$$

Метод определения этих коэффициентов – временная теория возмущений, о которой речь пойдет в §5, посвященном основным способам решения квантовомеханических задач – вариационному методу и теории возмущений. Но сначала рассмотрим тот небольшой круг квантовомеханических задач, которые имеют точное решение.

§4. Модельные квантовомеханические задачи

Гармонический осциллятор

Простейшим примером гармонического (линейного) осциллятора является система двух шариков, соединенных упругой пружиной с коэффициентом жесткости k . Молекулярный аналог – двухатомная молекула, если считать силу, действующую на ее ядра (и обусловленную электростатическими взаимодействиями ядер с электронами и электронов между собой) в первом приближении гармонической. Гамильтониан гармонического осциллятора,

$$\hat{H} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{kx^2}{2}, \quad (1.62)$$

– это гамильтониан движения эффективной частицы с массой μ , равной приведенной массе пары частиц $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, по координате x . Поскольку в пределах $x \rightarrow \pm\infty$ потенциальная энергия системы бесконечно возрастает, колебания являются финитными, а спектр гамильтониана – дискретным. Решениями операторной задачи

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{kx^2}{2} \right) \psi_n = \varepsilon_n \psi_n \quad (1.63)$$

являются собственные значения

$$\varepsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar c \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.64)$$

и собственные функции

$$\psi_n = N_n H_n(\gamma x) e^{-\frac{\gamma^2 x^2}{2}}, \quad (1.65)$$

где n – номер энергетического уровня;

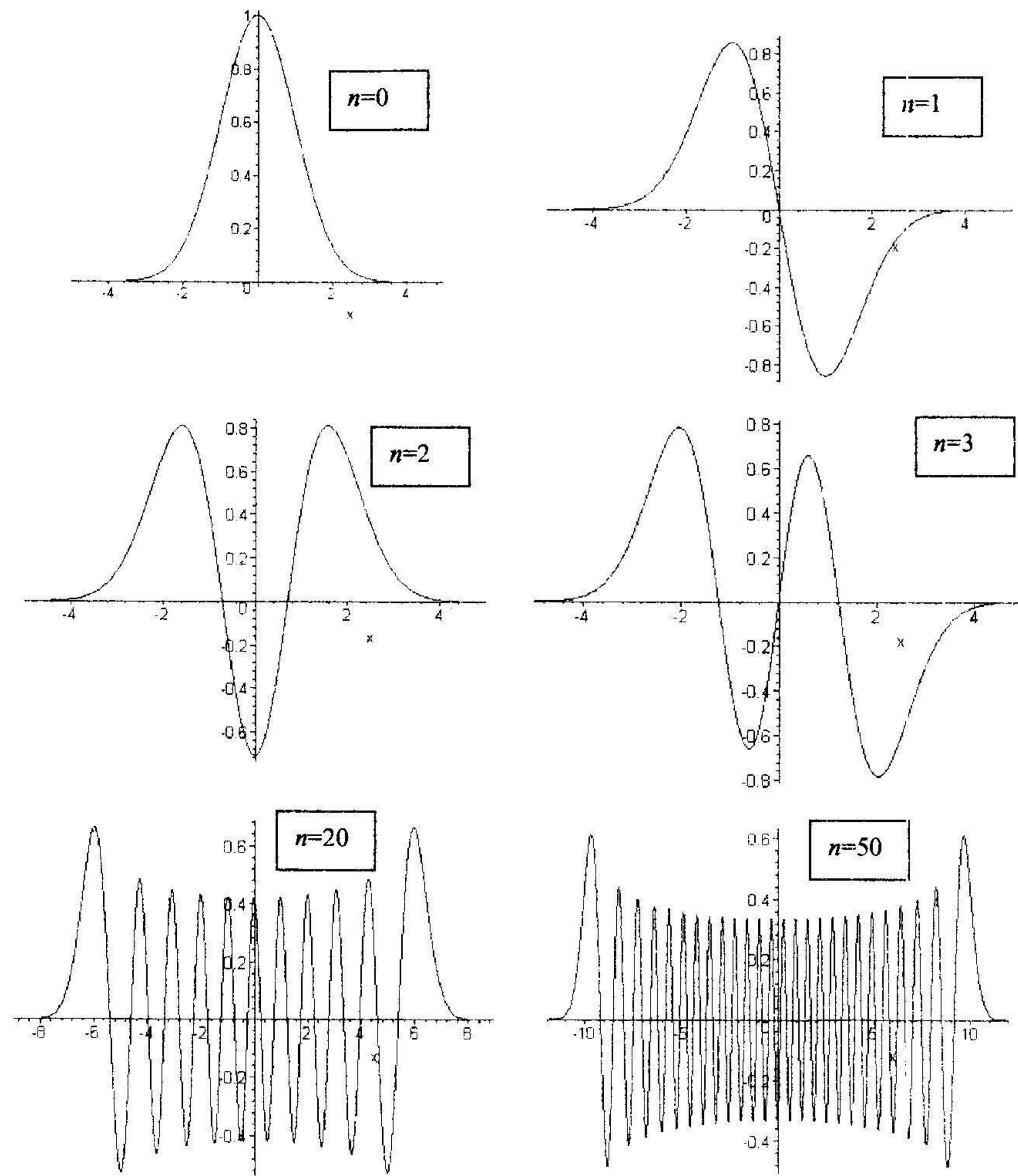
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ – частота осциллятора в с}^{-1}, \quad \omega \text{ – частота в см}^{-1}; \quad \gamma = \sqrt{\frac{\mu\nu}{\hbar}};$$

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \text{ – полиномы Эрмита;}$$

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{\gamma}{2^n n!} \right)^{1/2} \text{ – нормировочные множители.}$$

Уровни энергии осциллятора эквидистантны – расположены через равные интервалы $h\nu$, причем энергия основного (нулевого) состояния равна $h\nu/2$.

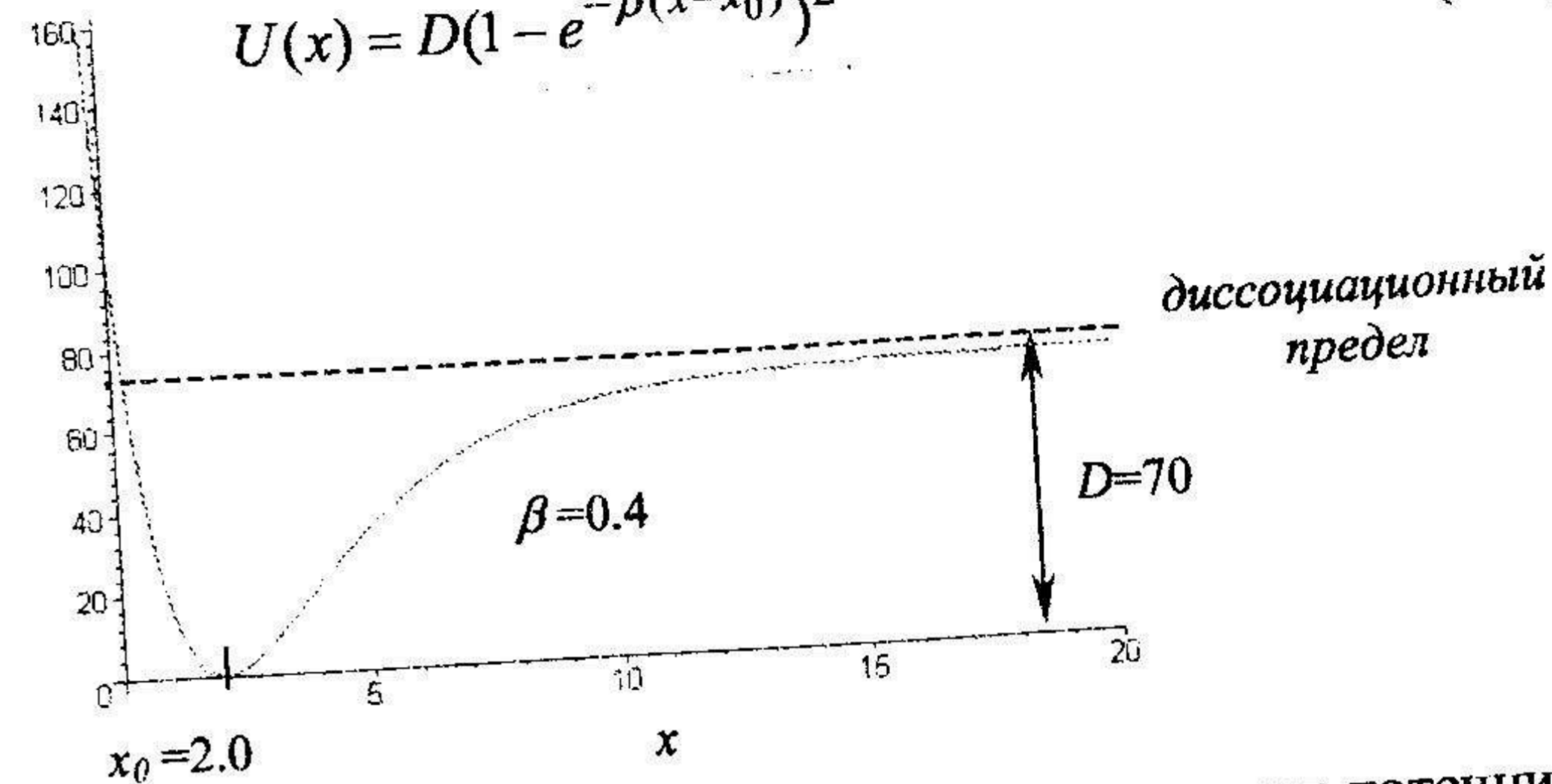
Волновые функции гармонического осциллятора при колебательном квантовом числе $n = 0, 1, 2, 3, 20$ и 50 имеют вид:



Осциллятор Морзе

Осциллятор Морзе – это аналогичная система двух шариков, между которыми действует сила, определяемая потенциалом

$$U(x) = D(1 - e^{-\beta(x-x_0)})^2 \quad (1.66)$$



Заметим сразу, что применительно к взаимодействию частиц этот потенциал имеет очень существенный недостаток: при $x=0$ он не бесконечен и более того определен при отрицательных значениях аргумента. Тем не менее его используют для описания взаимодействий частиц.

Ниже диссоциационного предела спектр энергетических уровней осциллятора Морзе дискретен, а выше – непрерывен.

Собственные значения оператора Гамильтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + D(1 - e^{-\beta(x-x_0)})^2 \quad (1.67)$$

имеют вид:

$$\varepsilon_n = \beta\hbar \sqrt{\frac{2D}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\beta^2 \hbar^2}{2\mu} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 = hc \{ \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \}, \quad (1.68)$$

Величину ω_e называют гармонической частотой, а $\omega_e x_e$ – ангармонической поправкой. Первый термин происходит оттого, что если разложить потенциал Морзе в ряд и пренебречь всеми членами выше второго порядка по x , получается гармонический потенциал

$$U = D(1 - e^{-\beta(x-x_0)})^2 \approx D\beta^2 (x - x_0)^2$$

с силовой постоянной $k = 2D\beta^2$, которая соответствует частоте

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{2D\beta^2}{\mu}} = \frac{\beta}{2\pi c} \sqrt{\frac{2D}{\mu}}, \text{ в точности совпадающей с частотой } \omega_e.$$