

# Строение молекул

## Литература:

1. Цирельсон В.Т. Квантовая химия
2. Минкин, Силкин, Миняев (.в рамках орг. химии) + Задачник Силкин
3. Степанов Н.Ф.
4. Новакская. Молекулярные системы

## Лекция 5.1.

Начинаем с написанной ур-ня Шредингера (лучше стационарного). На основе ур-ня делаем вывод о рас. предельных эл. плотности в молекуле.

$$H\psi = E\psi$$

$$\begin{matrix} x, y, z \\ \downarrow \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \dots \end{matrix}$$

$r, \theta, \varphi$

какие операторы импульса соответствуют сферическим координатам?

$q$   $-i\hbar \hat{A}$ ; где  $\hat{A}$  справедлива соответствующая скобка Пуассона.

$$i\hbar(q\hat{A} - \hat{A}q) = i\hbar \hat{I} \rightarrow \frac{\partial}{\partial q} + f(q); \quad \hat{A} = \frac{\partial}{\partial q}$$

где однозначности полагали

$$H = T + V \rightarrow \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

сначала записывается только кинетическое взаимодействие.

$$\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \rightarrow \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \Delta_i = \hat{T}$$

электрон ядро эл.-эл. эл.-ядро ядро-ядро

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

$m_i = m_e$   $m_i = m_n$

можно считать пренебречь  $m_e = 1; |q_e| = 1$

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,x} \frac{q_i q_x}{r_{ix}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{q_\alpha q_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

Будем считать  $T_n \approx 0$ . Тогда

$$H_e = T_e + V$$

Электрон движется; ядро движется очень медленно (адиабатическое), так что их кинет. энергия пренебрежимо мала.

В данном случае строить теорию возмущений некорректно.

$$H_e \Phi_{ei} = E_{ei} \Phi_{ei}$$

$R$  зависит от ядерной конфигурации

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_{ei}$$

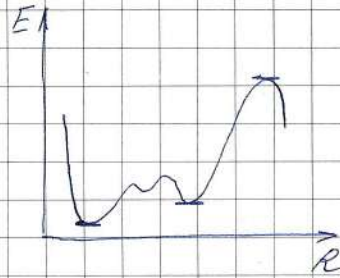
электронная ф-ция, яд. волновая ф-ция  
 $\Psi \approx f(R) \Phi_0(r, R)$   
 ограничимся одним членом

$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  вариационный принцип (находим минимум выражения).

$$\{T_n + E_{ei}\} f_{ik}(R) = E_{ik} f_{ik}(R)$$

ур-ие определяет наилучшую функцию.

$$\Psi_{ik} = \Phi_{ei} f_{ik}$$



оперируем положением min (или max) как положением равновесия

Вблизи равновесного положения происходит движение ядер.

Поверхность потенциальной энергии

$$\{T_e + V\} \Phi_{ei} = E_{ei}(R) \Phi_{ei}$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \Delta_i$$

$i \leftrightarrow j$  при замене  $\Delta_i$  остаются неизменными

$\frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ik}}$  не меняется при перестановке  $i \leftrightarrow k$

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e$$

$$P(H_e \Phi_e) = P(E_e \Phi_e)$$

действуем перестановкой

$$H_e (P \Phi_e) = E_e (P \Phi_e)$$

$P \Phi_e = \pm \Phi_e$  в невырожденном случае.

При наличии вырождения приходим к тому же выводу.

В.ф. должна быть антисимметрична относительно перестановки индексов электронов.

$$P \Phi_e = -\Phi_e$$

Каким образом можно решать эл. ур-ие? (точно либо приближенно).

В.ф. можно было бы искать как произведение:

$\Psi_e = \Psi_1(1) \Psi_2(2) \Psi_3(3) \dots \Psi_N(N)$ , но не выполняется условие антисимметричности.

Представим:  $\Psi_1(1) \Psi_2(2) \leftrightarrow \Psi_1(2) \Psi_2(1)$ . Если поменяться двумя ф-иями, то мы возмущаем её из первой.

$$\Psi_e = \det \{ \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N \}$$

$$\Psi_e = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \Psi_3(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \Psi_3(2) \\ \Psi_1(3) & \Psi_2(3) & \Psi_3(3) \end{vmatrix} \quad \text{для трехэлектронной системы}$$

12.09.2011г.

## Лекция 12.

Адиабатическое приближение является достаточно хорошим.

## 1. Электронное строение молекул

$$T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} = H_e$$

3N степеней свободы для электронов; координаты ядер - параметр.

$H_e \Psi_e = E_e(R) \Psi_e(r, R)$  стационарное уравнение искать решение диф. уравнения 1 порядка затруднительно; надо упростить задачу.

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

$$\sum_i \left( \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \right) \sum_{i, j} \quad \text{самое сложное!}$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Rightarrow H_e = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} t_i + \sum_{\alpha} V_{i\alpha} \right\} = \sum_i h_i \quad (1)$$

↑  
кинетич. энергия одного e-на

$\{A(x) + B(y)\} f(x, y) = \epsilon f(x, y)$ : частное решение можно искать в виде произведения двух ф-ий, каждая из которых зависит только от одного набора переменных:

$$f(x, y) = g_1(x) \cdot g_2(y)$$

Точно так же можно поступить и в случае уравнения (1):

$$\Psi_e = \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_N(N) \quad (2)$$

НО: в квантовой механике волновые функции системы частиц должны обладать определенной симметрией перестановки (либо оставаться неизменной, либо менять знак).

Полученная нами ф-ия (2) антисимметричной не является.

Решение: описание атомов  $L_i, V_e$  (с комбинациями спинов e-нов) с помощью (2).

Мног: экспериментальные значения выше, чем вычисленные. Противоречие вариационному принципу.

$$\Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_N(N) \rightarrow \det$$

Для системы 3 электронов:

$$\det = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \Psi_3(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \Psi_3(2) \\ \Psi_1(3) & \Psi_2(3) & \Psi_3(3) \end{vmatrix} = \Psi_e(1, 2, 3)$$

$\Psi_2(1,2,3)$  не является нормированной. Но мы можем попробовать пронормировать эту функцию.

Добавим в одну стовбцу другого столбца с некоторым коэффициентом не можем определить.

Можно нормировать одну ф-ию и сделать её ортогональной.

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 1 \quad \int \varphi_1^*(r) \varphi_1(r) d\tau_1 = 1$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + \lambda \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 0 \quad \text{взаимно ортогональны}$$

$$S_{12} + \lambda = 0 \quad \varphi_2 = \varphi_2 + \lambda \varphi_1$$

Можно попробовать нормировать весь определитель.

$$\langle \Psi_2 | \Psi_2 \rangle_{1,2,3} =$$

$$\Psi_2 = \sum_{i=1}^3 \varphi_i(1) \left| \begin{array}{cc} \varphi_2(2) & \varphi_3(2) \\ \varphi_2(3) & \varphi_3(3) \end{array} \right|$$

$N!$  - число манашах в разложении определителя

$$\varphi_1(1) \left| \begin{array}{cc} \varphi_2(2) & \varphi_3(2) \\ \varphi_2(3) & \varphi_3(3) \end{array} \right| = \varphi_1(1) (\varphi_2(2) \varphi_3(3) - \varphi_3(2) \varphi_2(3))$$

$$\Psi_2^* = \sum_{i=1}^3 \varphi_i^*(1) \left| \begin{array}{cc} \varphi_2^*(2) & \varphi_3^*(2) \\ \varphi_2^*(3) & \varphi_3^*(3) \end{array} \right|$$

Полученные ф-ии переписываем и интегрируем по переменным  $\tau_1$  (э-нов  $n$ -й порядок)

$$\int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) d\tau_1 \quad N \text{ манашах (интегралов)}$$

$$i=j \Rightarrow \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) = 1$$

$$i \neq j \Rightarrow \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) = 0$$

Повторим операции для  $2^{\text{го}}$ ,  $3^{\text{го}}$  е-нов.

$$\underbrace{N(N-1)(N-2) \dots 1}_{N!} \rightarrow \text{пока не приведем к определителю первого порядка}$$

Каждую из функций надо поделить на  $\sqrt{N!}$ , чтобы получить нормированную ф-ию.

$$\Psi_2(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \varphi_3(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \varphi_3(2) \\ \varphi_1(3) & \varphi_2(3) & \varphi_3(3) \end{vmatrix}$$

нормированная ф-ия

← нормированной мн-ль

$$\varphi_i^*(1) \varphi_i(1) = \rho_i(1) \quad \text{электронная плотность}$$

$$\int \varphi_i^*(1) \varphi_i(1) d\tau_{2,3,\dots} = \varphi_i^*(1) \varphi_i(1) (N-1)!;$$

$$\text{от } \rho_2 \text{ добавляется } \frac{1}{N!} \Rightarrow \underbrace{\varphi_i^*(1) \varphi_i(1)}_{\text{эл. плотность первого } e\text{-на}} \cdot \frac{1}{N}$$

электроны одинаковы! Рассматривали сумму плотностей.

$$\rho(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2$$

одноэлектронное состояние - орбиталь.

$$\langle \Psi_2 | H_e | \Psi_2 \rangle = E_e \quad \text{вычислена с приближ. волновой ф-ией, заданной в форме определителя.}$$

одноэлектронное приближение

Нужно найти экстремум среднего значения  $E_e$ , что бы максимально приблизиться к истинному значению.

$$E_e = \sum_i \langle \varphi_i | \underbrace{t_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}}}_{\text{потенциал взаимодействия с ядрами}} | \varphi_i \rangle + \sum_{i < j} \left[ \underbrace{\langle \varphi_i \varphi_j |}_{\text{кулоновский интеграл}} \frac{1}{r_{ij}} \underbrace{|\varphi_i \varphi_j \rangle}_{\text{интеграл}} \right]$$

$$- \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle$$

обменный интеграл

$$\begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \varphi_j(1) & \dots \\ \varphi_i(2) & \varphi_j(2) & \dots \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & \dots \\ \dots & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \dots \\ \varphi_j(1) & \dots \end{vmatrix}$$

--- e плюс  
--- e минус

⊙  $\varphi_i(1) \varphi_j(2) \cdot \frac{1}{r_{12}}$  электростатическое взаимодействие.

Кулоновский интеграл  $J_{ij}$

Обменный интеграл  $K_{ij}$

$$\tilde{p} = \varphi_i^*(1) \varphi_j(1)$$

- Далее:
- варьируем ф-ии;
  - ~~минимизируем~~ берём коэффициенты при вариациях;
  - приравняем коэффициенты нулю.

$$\left\{ t - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}} + \sum_{j \neq i} (J_j - K_j) \right\} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

$$t = -\frac{1}{2} \Delta = -\frac{1}{2} \nabla^2$$

$$J_j \varphi_i = \int \frac{\varphi_i^*(2) \varphi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \cdot \varphi_i(1)$$

ур-ие Хартри-Фока

$$K_j \varphi_i = \int \frac{\varphi_j^*(2) \varphi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \cdot \varphi_j(1) \quad \text{об.инт.}$$

Лекция 3.

$$\Psi = A \det \quad \text{нормированная ф-ия}$$

$$E = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum [ \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle ]$$

$$\int \varphi_i^*(1) h(1) \varphi_i(1) d\tau_1, \quad \text{номер не важен; важно, что данное для одного e-на}$$

$$\langle ij | ij \rangle = \int \frac{\varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \varphi_i(1) \varphi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \int \frac{\varphi_j(1) \varphi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$h$  - оператор кин. энергии одного э-на и потенциал кулоновского взаим-ия этого э-на со всеми ядрами системы

$$\langle i | h | i \rangle \rightarrow \langle \delta \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | h | \delta \varphi_i \rangle$$

$$\delta E - \lambda \delta \langle \Psi | \Psi \rangle = 0 ; \quad \text{из этого ур-ия тогда получают ур-ие Хартри-Фока.}$$

$$\left\{ h(1) + \sum_j (J_j - K_j) \right\} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad \forall i$$

Основная проблема: это интегрально-дифференциальное ур-ие!

Идея: некий набор ф-ий подставить в интегралы и вычислить их.

$$J_j = \int \frac{\varphi_j^*(2) \varphi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2$$

Получим потенциал взаим-ия со всеми другими e-нами.

Свободное затруднение возмущает интеграл  $K_j$ .

$\varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r})$  перекрестное произведение  $\Rightarrow$  упростилась задача.

Второй метод: описать каждый  $e^-$  какой-то своей функцией, которая так или иначе будет учитывать влияние остальных  $e^-$ -ов.

- 1) Волны ядра  $e^-$  и функции ведут себя так, будто соответствуют другим ядрам и  $e^-$ -ам
- 2) Далько от ядра — как водородоподобная ф-ция (т.е. так же, как и волны ядра)
- 3) Среднее расстояние — (?)

Для каждого ядра выбрать соответствующую атомную функцию и взять мин. комбинацию этих функций:

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^M c_{ik} \chi_k$$

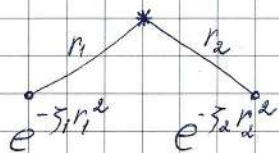
Водородоподобный атом

$$\chi_k(r) = e^{-\zeta_k r}$$

Молекула с двумя центрами:

$e^{-\zeta_1 r_1} e^{-\zeta_2 r_2}$  — как записать и подсчитать интеграл?

Концы 1950-х гг.: Гойс (Gaus) предложил такие функции, которые приводят к одночленным  $q$ -нам в интегралах.



можно ввести такое  $r$ , что

$$r^2 = r_1^2 + r_2^2$$

гауссовы функции

ЛКАО — линейная комбинация атомных орбиталей

Россия: атомные орбитали  $\rightarrow$  базисные орбитали

МО ЛКАО: представление молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей.

Развитие — после 1964г.; Хосенберг и Кун: для основного состояния  $\Psi$  и составлено множество определителей э. плотностью.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \rho_i(\vec{r})$$

$E(\rho)$  — функционал, достигая минимума, может быть записан только на опред. э. плот-ти (при заданном внешнем потенциале).

$$h(i) \varphi_i \quad K_{ij} \varphi_i \varphi_j$$

Полная энергия осн. состоя — функционал э. плотности.

Свободный электронный газ

Построение моделей, дающих хорошие рез-ты.

Неизвестны коэффициенты в лнн. комбинациях, т.е. задача сводится к их поиску. Мы рассмотрим неравильный метод, дающий верный рез-т.

$$\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad ; \quad \text{усредненный результат}$$

$$\left\{ \underbrace{h(i) + \sum_j (J_{ij} - K_{ij})}_{F(i)} \right\} \sum_k c_{ik} \chi_k = \epsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k \quad \left| \begin{array}{l} \text{функции на} \\ \int d\tau_i \chi_m^* \\ \text{интегрируем} \end{array} \right.$$

$$\sum_k c_{ik} \int d\tau_1 f_m^* F f_k = \varepsilon \sum_k c_{ik} \int d\tau_1 f_m^* f_k$$

$F_{mk}$   $S_{mk}$

$$\sum_k F_{mk} c_k = \varepsilon \sum_k S_{mk} c_k \quad \forall m$$

( $c_{ik} \rightarrow c_k$ , т.к. нет суммирования по  $i$ ).

$$\sum_k (F_{mk} - \varepsilon S_{mk}) c_k = 0$$

$$\det \{ F_{mk} - \varepsilon S_{mk} \} = 0 \quad \text{получим } M\text{-ый степенной (т.к. } M \text{ ур-ий)}$$

Значит, будет  $M$  корней и каждому  $\varepsilon$  будет соответствовать свой набор  $c_k$ .

$$(F - \varepsilon S) c_k = 0 \quad \text{метод C. J. Roothaan}$$

$$F_{mk} \rightarrow \int f_m^* F(\mathbf{r}) f_k d\tau_1$$

$$\rightarrow \int \sum_{j,l} c_j^* c_{jn} \int \frac{f_j^*(\mathbf{r}) f_n(\mathbf{r})}{r_{12}} d\tau_2$$

$$\int \frac{g_j(\mathbf{r})}{r_{12}} d\tau_2 \rightarrow \sum_j c_j^* c_{jn} \quad \text{матричные элементы,}$$

порядки звезд.

$$(-e) \sum_j c_j^* c_{jn}, \quad j = n \Rightarrow \text{заряд на атоме}$$

эл. заряд

$E_{xp} - E_T$  энергия корреляции (не учитывается внешние электроны в нашей мере)

методом Хартри-Фока точная в осн. осей-иш

$$\Psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N \} \quad \text{по Хартри-Фоку}$$

$M \gg N$  базисных ф-ий много больше, чем электронов.

Появляются орбитали, не входящие в исходный определитель.

$$\Psi^{(0)} = \left( \sum_k c_k \varphi_k \right)$$

$c_k$  - ?  $\Rightarrow$  вариационный принцип

### Лекция 54.

**Теорема**: орбитальная энергия, взятая с обратным знаком, равна потенциальной энергии молекулы при заданных  $\varepsilon$ -на в данной орбитали.

Утверждение справедливо только для систем с замкнутыми оболочками.

$$\varphi_i = \sum_k c_{ik} f_k$$

$$E = \langle \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \rangle$$

Приходится вычислять интеграл типа  $\langle f_a f_b | \frac{1}{r_{12}} | f_c f_d \rangle$ . Такой интеграл не всегда возможно вычислить.

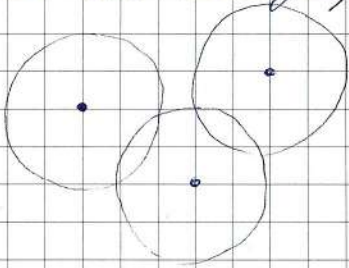
1928 год: рассмотрена статистическая модель атома.

$$\langle \varphi_i^* \varphi_i^2 | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i^* \varphi_i^2 \rangle \sim \alpha \int \rho^{5/3} d\vec{r}$$

интеграл в форме пропорциональна энергии скалярная пропорциональна плотности в данной конкретной системе.

нач. 1940-х гг. : поиск представления энергии через эл. плотность для молекулярной системы.

muffin-tin приближение



для каждого атома возникает сфера, так что сеть возмущается представлять плотность в атоме  $5/3$ .

$$\sum_x \int$$

$\chi_\alpha$  икс-альфа приближение exchange

1964 год : публикация работа, в которой было сделано утверждение о том, что для каждой системы существует такой функционал от  $\rho$ , который при точной эл. плотности всегда больше или равен точной мин. энергии этой системы:

$$E(\rho) \geq E(\rho_0) = E_0 \quad \text{Хоэнберг и Йон}$$

Можно написать функционал, который даёт минимум точной эл. энергии системы.

Запись эл. плотности через одноэлектронные функции

$$\rho = \sum_i |\varphi_i|^2 \quad V_{ex} = \int dr_1 \frac{-Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \rho(r_1)$$

$$-\frac{1}{2} \Delta \varphi_i + \left[ \sum_{\alpha} V_{\alpha} + \sum_i J_i + E_{ex} \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

потенциал взаимодействия  $\epsilon$ -на со всеми ядрами оператор (зависит от  $\rho$ )

$$\rho = \sum_i \rho_i = \sum_i \varphi_i^*(r) \varphi_i(r)$$

$$\delta = \int \delta E(\rho) \rho d\rho + \int E(\rho) \delta \rho d\rho$$

Если  $E + E(\rho)$  (не зависит от  $\rho$ ), то

$$\delta = \int E \delta \rho d\rho$$

Оператор замещается через вариацию эл. плотности и вариацию функционала.

Удобно учесть и то, что метод Х.-Ф. даёт одноэлектронное приближение. Ответствие локального взаимодействия может быть формально добавлено к  $E_{ex}$ .

Идея: изменить  $E_{ex}$  так, чтобы она учитывала и объясняла взаимодействие, и поправку на корреляцию.

$$E_{ex} \rightarrow E_{excorr}$$

Тогда введено некое потенциальное содержащее некоторое число параметров (как правило, небольшое число).

### GAUSSIAN

B3LYP Density Functional Theory (число параметров в потенциале) DFT - приближение (полуэмпирический метод)

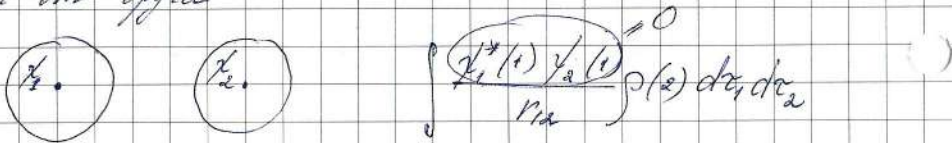
Дают не совсем хорошие результаты для открытых оболочек (высокая чувствительность).

1960-е гг. : широкое распространение полуэмпирических методов.

Параметризация



Центрирование на ядрах, находящихся довольно далеко друг от друга



$\int \psi_1^*(r) \psi_2(r) dr = 0$  условие нулевого дифференциального перекрываения

если индексы разные, то ноль.

$\Phi_i = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N \}$

→  $\varphi_{N+1}, \varphi_{N+2}, \dots$  заменить на другие функции.

Построить ин-во таких определителей, которые будут ортонормальны

$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i$

$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$

доп. условие нормировки:  $1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$

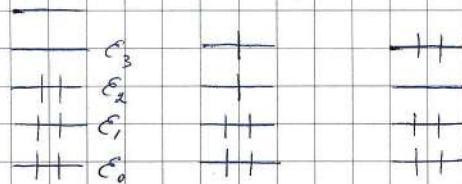
если все функции взаимно ортогональны.

$\langle \Phi_i | \Phi_k \rangle \rightarrow \delta_{ik}$  в общем случае

$\delta(E - \lambda \langle \Psi | \Psi \rangle) = 0$

$\frac{\partial}{\partial c} \Psi_i: \sum_k (H_{ik} - \lambda S_{ik}) c_k = 0$

Определитель энергии равен нулю. Из этого условия ищем неопределенные элементы матрицы  $\lambda$ , а там найдутся и  $c_k$ .



при замене функций в определителе мы можем получить другое распределение по орбиталям, т.е. электронную конфигурацию.

Метод взаимодействия конфигураций, или метод конфигурационного взаимодействия.

CI — configuration interaction

Можно менять коэффициенты  $c_i$  в атомных орбиталях, и в линейной комбинации ⇒ оптимизация всех коэффициентов в совокупности.

Итерационный путь: по очереди оптимизировать коэффициенты (реально для многоэлектронных систем).

Многоконфигурационный метод Хартри-Фока (когда одновременно меняем коэффициенты в нескольких местах).

В настоящее время используются эти методы для систем, в которых число атомов не превышает 10.

Квантовая механика - молекулярная механика: для маломолекулярного фрагмента молекулы, находящегося в поле некоторого окружения.

Методы функционала платности, методов локального введения фрагментов — менее точные, но применимы для многоатомных систем.

### Лекция 5.

О симметрии молекулярных систем.

Как симметрия ядерной конфигурации отражается на св-вах молекулярной системы?

Симметрия — совокупность преобразований пространства, при которых объект преобразуется сам в себя. При этом энергия не меняется.

Для стационарной системы:

$$H\Psi = E\Psi$$

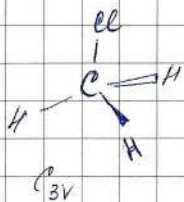
$$P(H\Psi) = P(E\Psi)$$

$$(PH)(P\Psi) = (PE)(P\Psi)$$

$$(PH)(P\Psi) = E(P\Psi)$$

← должно быть инвариантно

$P$  — преобразование, изменяющее конфигурацию ядер.



При изменении длины одной из связей C-H пройдет либо т.п., либо так энергия

Т.е. симметричные конфигурации — экстремальные точки на потенциальной поверхности, в частности, наиболее выгодное минимум — наиболее устойчивое симметр. конфигурация, устойчивое — только среди них.

Преобразования:

- вращения вокруг осей;
- отражение;
- инверсия

(при этом центр масс остается на месте)

Одна точка не меняет потенциал  $\Rightarrow$  точечное преобразование.

Для хар-ки преобразования координат используем матрицу

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

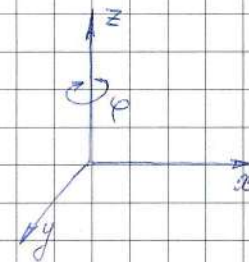
поворот на  $\varphi$  вокруг  $Oz$

при этом:

- $\det = 1$ ;
- столбец столбцов, как вектор, ортогонален остальным, а его скалярный квадрат равен 1, т.е. матрица перехода ортогональна ( $O$ ).

Преобразование ортогональная матрица есть ортогональная матрица.

$$O^T \times O = E$$



Те же свойства будут у новых преобразований.

Преобразования образуют группу симметрии — по совокупности операций.

Свойства:

- умножение — каждой паре эл-тов группы соответствует эл-т, принадлежащий этой же группе;
- есть единичный элемент — при умножении на него другого эл-та последний не меняется. Обозначим  $E$  или  $Y$ , обозн. эл-та —  $g$ .
- для любой операции есть обратный элемент:

$$g \cdot \bar{g} = Y$$

- ассоциативность

$$g_1 \cdot g_2 \cdot g_3 = g_3 \cdot g_2 \cdot g_1 = g_1 \cdot g_3 \cdot g_2 = \dots \text{ и т.д.}$$

Число элементов группы — её порядок.

$Y$  групп могут быть группа-подмножества; все произв. эл-тов множества принадлежат подмножеству — дан. об-во группы.

$$\vec{r} = x \cdot \vec{e}_x + y \cdot \vec{e}_y + z \cdot \vec{e}_z = (x \ y \ z) \begin{pmatrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \\ \vec{e}_z \end{pmatrix} =$$

$$= (x \ y \ z) \cdot O^T \cdot O \cdot \begin{pmatrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \\ \vec{e}_z \end{pmatrix}$$

Совокупность матриц, соответствующих эл-там группы, — матрицы представления данной группы.

$$\begin{matrix} g_1 & g_2 & g_3 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ A_1 & A_2 & A_3 \end{matrix}$$

Если есть взаимное соответствие  $g$  и  $A$ , то изоморфизм; если на одну  $g$  приходится 2  $A$ , то гомоморфизм.

$$\vec{z}' = O \vec{z}, \text{ а для } S \vec{z}:$$

$$S \vec{z}' = S O \vec{z} = \overbrace{S O S^T}^{\vec{z}} S^T \vec{z}$$

$$S O S = \tilde{O}, \text{ при этом собственные значения не меняются.}$$

$$\det(S O S^T) = \det S \cdot \det O \cdot \det S^T = \det O$$

$$\sum_i (S O S^T)_{ik} = \sum_i \sum_{k,l} S_{ik} O_{kl} (S^T)_{li} = \sum_{k,l} \left( \sum_i (S^T)_{li} S_{ik} \right) O_{kl}$$

$$A_{kl} = \underbrace{\sum_i (S^T)_{li} S_{ik}}_{\text{эл-т единичной матрицы}} = E_{kl} = \delta_{kl}$$

Лекция 56.

При симметричных преобразованиях ур-ия тоже будут инвариантны.  
 $Y$  матрицу инвариантны собственные значения

Если вектора при преобразовании не меняют длины в кач-ве инвариантов — сумма диаг. эл-тов, или тр-актер.

Менее используемое — определитель диаг. матрицы  $n$ -ного порядка (нам не нужно).

$$S_P(uz) = \sum_{i=1}^N A_i z_i$$

Элементы групп

- операции

$$g_1 = E$$

$g_2, \dots, g_N$ , причем  $g_k \neq g_k g_2, \dots, g_k g_N$  - все различно, тогда является  $n$ -элементной группой.

$$\begin{pmatrix} g_k \\ g_k g_2 \\ \vdots \\ g_k g_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} g_1 \\ \vdots \\ g_N \end{pmatrix}$$

эта матрица соотв-т эл-ту  $g_k$

$N \times N$ ;  $N$  - размерность группы;

$g_1 = E \Rightarrow$  единич. матрица;  $|\det| = 1$ .

Такие столбцы - взаимно ортогональны, произведение столбца на себя - единица.

$$G_1 G_2 \Rightarrow A B, A^{-1} A G_2 A^{-1}$$

При преобразовании след. матрица не меняется у всех соотв. одинаковые матрицы представлений.

Унитарная матрица - сохраняет длину векторов в комплексном пространстве; ортогональная - в векторном пр-ве.

Для каждой конечной группы число непр. представлений конечно.

Теорема. Сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равно порядку группы.

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} a \\ c \\ b \end{pmatrix}_{\beta_a}$$

$$\begin{matrix} a \\ \triangle \\ b \quad c \end{matrix} \xrightarrow{\beta_a} \begin{matrix} a \\ \triangle \\ b \quad c \end{matrix}$$

представления  $\Gamma_K$

$$\beta_b \rightarrow \begin{pmatrix} c \\ b \\ a \end{pmatrix}$$

$$\beta_c \rightarrow \begin{pmatrix} b \\ a \\ c \end{pmatrix}$$

$$\beta_z \rightarrow \begin{pmatrix} c \\ a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\beta_z^2 \rightarrow \begin{pmatrix} b \\ c \\ a \end{pmatrix}$$

$$\beta_z^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$E \rightarrow \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times X_3$$

$$\beta_a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} \times & \beta_b & \beta_c \\ 1 & 1 & 1 \end{matrix}$$

и т.д.

$$\beta_z^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} \times & \beta_z \\ 0 & 0 \end{matrix}$$

Свляется ли это представление приводимым?

$N = 6$ ;  $6 \times 6 = 36 < 6 \Rightarrow$  приводимое представление.

$$A G A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$G$  - приводимая матрица, важно, что она существует.

Нужно знать неприводимые представления и их свойства.

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & D \end{pmatrix} - \text{неприводимое};$$

$$\begin{pmatrix} A & \\ & A \\ & & D \end{pmatrix} - \text{приводимое, значит содержит тех-ко неприводимых.}$$

## Лекция Шура

I.  $A$  - линейный оператор, который коммутирует со всеми матрицами неприводимого представления

$$AG_i = G_i A \Rightarrow A = \lambda I^{n \times n} E$$

$$\text{II. } B^T G_i (I_1^T) = G_i (I_2^T) B$$

$m \times n$     $n \times m$     $m \times m$     $m \times n$

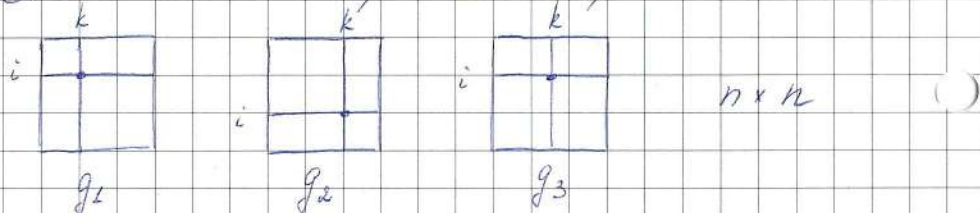
Если  $B$  удовлетворяет этому соотношению, то  $B = 0$ , если

$G_i, I_1^T, I_2^T$  - неприводимые представления.

Следствие.

$$\textcircled{1} \begin{array}{|c|} \hline A_1 \\ \hline A_2 \\ \hline A_3 \\ \hline \end{array} \quad \chi(I^T) = \sum_i \chi(A_i)$$

② Для каждого неприводимого представления



$$\rightarrow g_{ik} = \begin{pmatrix} g_1^{ik} \\ g_2^{ik} \\ g_3^{ik} \end{pmatrix}$$

можно построить  $n$  векторов, они будут взаимно ортогональны.

$$g_i^T g_j^T = n \delta_{ij} \delta_{ke} \Rightarrow \text{если векторы из двух разных неприводимых представлений, то будет 0.}$$

$\vec{g}_1, \vec{g}_2$  - порядок неприв. представлений, если оно есть (иначе - ноль).

Приводимое представление раскладывается на неприводимое.

$$m_i = \vec{g}_i^T \vec{g}_i = \sum_k \chi_{g_i}(g_k) \chi_{g_i}(g_k) \Rightarrow \text{знаем, какие неприводимые представл.}$$

$$\vec{g} = \begin{pmatrix} \chi(E) \\ \chi(g_1) \\ \vdots \\ \chi(g_m) \end{pmatrix}$$

## Лекция 57.

Если матрица сводится к блочно-диагональной, то она - неприводимое представление.

## Инварианты

Система характеров -  $\sum A_{ii}$  для неприводимых представлений, если представление приводимо, то характер - сумма характеров неприводимых представлений.

При операциях симметрии не меняется самосопряженность, т.е. операторы симметрии с ними коммутируют  $\Rightarrow$  у них есть общая система собственных функций.

Функция - произведение одномерных функций (метод Харди-Фокса)

$\varphi_1(\alpha) \psi_\alpha(z)$  - на них наложена подпространства, т.е. 3 измерения ( $\alpha=3$ ).

$$G\varphi_1 = \sum_{\alpha} \tilde{Y}_{1\alpha} \varphi_{\alpha}$$

$$G\psi_2 = \sum_{\beta} \tilde{Y}_{2\beta} \psi_{\beta}$$

$$G\varphi_1 \psi_2 = \sum_{\alpha, \beta} \tilde{Y}_{\alpha\beta} \varphi_{\alpha} \psi_{\beta}; \quad 1, 2 - \text{строки, } \alpha, \beta - \text{столбцы матрицы.}$$

$$\tilde{Y}_{\alpha\beta} \tilde{Y}_{\beta\gamma} = \Gamma_{\alpha\gamma} - \text{эл-ты матрицы } G \times G$$

Размерность новой матрицы - произведение размерностей исходных представлений.

$\Gamma$  - приводимое представление; из каких неприводимых представлений оно состоит при данных базисных ф-циях?

$$\chi_{\Gamma} = \sum_{\alpha, \beta} \tilde{Y}_{\alpha\beta} \tilde{Y}_{\beta\alpha} = \{ \text{след. хар-р матрицы} \} = \chi_{\Gamma_1}(g) \chi_{\Gamma_2}(g)$$

Характер произведения функций равен произведению хар-ров отдельных представлений.

Преобразование по одномерному преобр-ию  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  невырожденное составное, иначе - вырожденное.

- выписать неприводимые представления;
- переход элементов в группу составное при действии  $h$  определяется опер. оператором (оптимальной, канонической матрицей и т.д.)

$$\sqrt{W_{\text{нов} \rightarrow \text{кон}}} = \left| \int_{\Gamma_2} \int_{\Gamma_3} \int_{\Gamma_1} \psi_{\text{нов}} A \psi_{\text{кон}} dz \right| \quad \text{оператор перехода}$$

Квадрат модуля оператора перехода пропорционален вероятности перехода из нач. сост-ия в конечное в данных условиях.

$$\Gamma_2 \otimes \Gamma_3 \otimes \Gamma_1$$

При преобразовании переменных интеграл не меняется.

Можно выделить ф-цию, которая не будет меняться при операциях симметрии.

Отсюда видно запрещенное и разрешенное переходы.  $\Rightarrow$  из известных хар-ров отдельных матриц можно сделать оценку.

Из эл-тов можно построить вектора, для неприводимых представлений они ортогональны, размерность равна порядку группы.

Число этих векторов равно порядку группы.

$$\sum_i m_i^2 = N - \text{сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку группы.}$$

$$m_i = \sum_g \chi_{\Gamma}(g) \chi_{\Gamma_i}(g)$$

нужен еще нормировочный множитель

Из данных матричных операций построим вектор, умножив на операции  $g_k, g_1, g_2, \dots, g_N$ .

$$g_k \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_k \psi_1 \\ \vdots \\ g_k \psi_N \end{pmatrix}$$

П.к. система в целом не изменилась, просто эл-ты переменились местами, один из эл-тов строки равен 1, остальные нули.

На диагональ матрицы скажутся нули, то  $\chi = 0 \rightarrow$  матрица преобразования единичная,  $\chi = N$ .

Совокупность матриц, для которых  $\chi = 0$  для любой операции, а для единичной  $\chi = N$ . Тогда:

$$m_i \cdot \frac{1}{N} \sum_j \chi_j(g) \chi_j(g) - \text{нулю не равно только одно слагаемое.}$$

Числовые группы симметрии:  $E; C_n; C_{nv}; C_{nh}; D_{nh}$ .

$n$  - четное, т.е. плоскость типа  $\sigma_v$  (в промежутках) и  $\sigma_d$  (идущие по углам).

$\sigma_h$  - перпендикулярна оси вращения

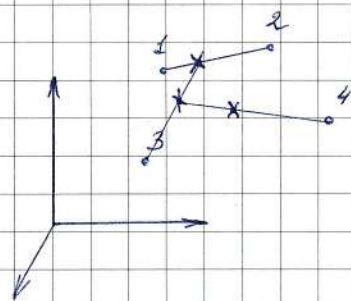
$D_{nh}$  (поворот и отражение) - правильная призма;  
 $D_{3d}$  - есть инверсия, поворот и отражение.

Числовые группы - перестановки ядер, перестановочно-инверсионные группы.

Лекция 8.

$V \Rightarrow \vec{d}, \vec{\mu}, \alpha$   
 оператор дипольного момента, оператор магнитного момента, поляризуемость

Введение координат Якоби



$\vec{z}_i$   
 $x$  - положение центра масс

$$\vec{R}_{12} = \frac{m_1 \vec{z}_1 + m_2 \vec{z}_2}{m_1 + m_2}$$

Вводится 3 координаты, хотя изначально их было 6.

Требуется введение координат

$$\vec{z}_{12} = \vec{z}_2 - \vec{z}_1$$

Можно рассмотреть систему  $\vec{z}_{12}$  и частицу 3 и найти ее ЦМ.

$$\vec{z}_{123} = \vec{R}_{12} - \vec{z}_3$$

$$\vec{R}_{123} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2 + m_3 \vec{r}_3}{m_1 + m_2 + m_3} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2 + m_3 \vec{r}_3}{M_{123}}$$

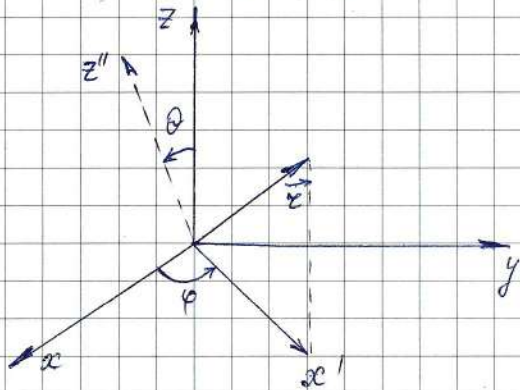
Полученные набор переменных зависит и от того, в какой послед-ти мы вытаскиваем операции.

Переменные смешиваются, что неудобно для дальнейшего рассмотрения. Поэтому вводится координата центра масс для ядерной подсистемы, подлагая что ЦМ покоится. Далее вводится аддитивное приближение.

Рассматриваемые подсистемы  $e$ -нов и  $adp$ . Тогда -  
но для подсистемы  $adp$  можно ввести вращение.

Подсистема не преобразуется попутательно  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  разность вектор  $z$  и  $z'$  равен нулю.

Можно построить всю конструкцию на основе  
т. Эйлера, предполагающую последовательные три  
вращения вокруг осей  $x, y, z$ .



2)  $\varphi$ ; вокруг осей  $z$

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

← матрица преобразования

Если поворот бесконечно мал, то

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

$$\sin d\varphi \approx d\varphi - \frac{(d\varphi)^3}{3!} + \frac{(d\varphi)^5}{5!} - \dots$$

$$\sin d\varphi \approx d\varphi$$

$$\cos d\varphi \approx 1$$

2) Поворот вокруг  $z'$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -d\theta \\ 0 & d\theta & 1 \end{pmatrix}$$

$\text{при } \theta \rightarrow d\theta \rightarrow 0$

3) Поворот вокруг  $z''$

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

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - d\varphi & 0 \\ d\varphi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

↓

$$\begin{pmatrix} x + dx \\ y + dy \\ z + dz \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -d\varphi & 0 \\ d\varphi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \\ \dot{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_\varphi & 0 \\ \omega_\varphi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\omega = \frac{d\varphi}{dt}$$

Если вращение все при повороте, то

$$\dot{\vec{r}} = \vec{\omega} \times \vec{r} \quad \text{скорость вращения}$$



(3N - 6) координат



$$L = T - U$$

$$\frac{m_i \dot{r}_i^2}{2}$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N-6} \dot{q}_\alpha^2 \left( \frac{\Delta q_\alpha}{\Delta t} \right)^2$$

(квадратичная ф-ла скорости относительно перемещений)

$$3N-6 = n \Rightarrow U = U(q_1, q_2, \dots, q_n) + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial U}{\partial q_\alpha} \Delta q_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^n \frac{\partial^2 U}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta$$



$$+ \frac{1}{3!} \dots$$

- координата измеряется в пределах объема
- движение каждой частицы можно рассматривать как движение около некоего среднего положения
- отклонения от среднего положения конечны, т.к. объем конечен, и объемов малых.

Скорости перемещения внутри объема конечны, имеют тот же порядок, что и объем.

Система не выходит за пределы объема  $\rightarrow$  энергия связная.

$$\sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial U}{\partial q_\alpha} \Delta q_\alpha$$

обращается в ноль только если все силы находятся в положении равновесия, т.е. когда все частные производные обращаются в ноль.

Надо написать ур-ия Лагранжа.

Лекция 59.

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \dot{q}_i t_{ij}^{(0)} \dot{q}_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i t_{ij} q_j$$

Также можно записать оператор Гамильтона:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i G_{ij} p_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i t_{ij} q_j$$

Можно записать с помощью матричного представления, введя векторы

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix}; \quad \vec{q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_n \end{pmatrix}$$

$$H = \frac{1}{2} \vec{p}^T \underset{\substack{\uparrow \\ \text{норм. оп.}}}{G} \vec{p} + \frac{1}{2} \vec{q}^T \underset{F}{t} \vec{q}$$

транспонированная матрица

Живительная ф-ла св-ая кватрны, определенной формой; записывается в каноническом представлении.

Вводятся преобразованные переменные:

$$\vec{q} = L \vec{Q} \quad \text{линейное преобразование в базисе.}$$

$$\dot{\vec{q}} = L_0 \dot{\vec{Q}}$$

$$F \Rightarrow \vec{Q}^T L^T = \vec{q}^T$$

$$V = \vec{Q}^T \underbrace{L^T F L}_\text{новая матрица} \vec{Q}$$

$$\vec{q}^T T \dot{\vec{q}} = \vec{Q}^T L^T T L \dot{\vec{Q}}$$

можно подобрать L таким образом, чтобы матрица приводилась к диагональному виду.

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad T = \dot{\vec{Q}}^T D \dot{\vec{Q}}$$

$$D^{-1} \vec{p} = \dot{\vec{Q}}$$

$$H = \frac{1}{2} \vec{P}^T T_d \vec{P} + \frac{1}{2} \vec{Q}^T F_j \vec{Q}$$

(a b)  $\begin{pmatrix} d_1 & a \\ & d_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \rightarrow d_1 a^2 + d_2 b^2$

$\begin{pmatrix} d_1 a \\ d_2 b \end{pmatrix}$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left\{ p_i^2 t_i^d p_i + f_i^d q_i^2 \right\}$$

гармонический осциллятор (набор!)

$$H = \frac{1}{2} t p^2 + \frac{1}{2} f q^2$$

Все осцилляторы независимы, каждая из них колеблется с определенной частотой.

$$H\psi = E\psi \quad \psi = \psi_1(q_1) \cdot \psi_2(q_2) \cdot \dots \cdot \psi_n(q_n)$$

$$\left\{ \frac{1}{2} t_i^d p_i^2 + \frac{1}{2} f_i^d q_i^2 \right\} \psi_i(q_i) = E_i \psi_i(q_i)$$

- метаболитные взаимодействия между соседними сегментами
- двухгранное торсионное углы
- углы поворота  $\rightarrow$  валентные углы

$\rightarrow$  система внутренних координат

мин. комбинац. внутр. коорд.  $\Rightarrow$  нормальные координаты (каждая из координат колеблется со своей определенной частотой).

Рассматриваем плоскую симметрию.

3) Число конформ. своб симметрии

2) Можно ввести координаты, приводимые к матрице групповых выделений.

$C_{3v}$ : 2 поворота, 3 отражения от плоскостей, единичная операция; порядок - 6

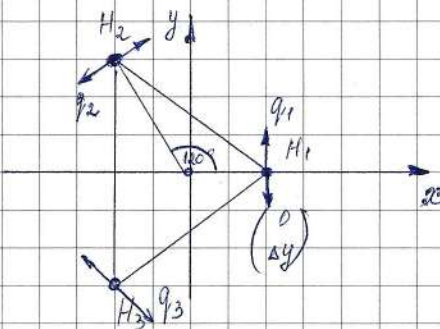
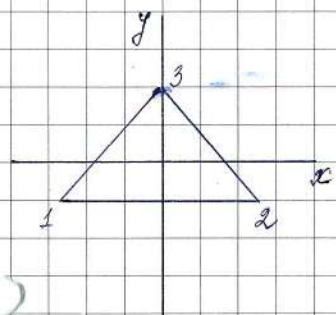
таблица характеров

$C_{3v}$	e	$2C_3$	$3C_2$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
E	2	-1	0

одномерное представление  
двумерное представление

$$\begin{cases} 1 + 2a + 3b = 0 & \text{большая ортогональность} \\ 1 + 2a^2 + 3b^2 = 6 \end{cases}$$

$$a = 1; b = -1.$$



$$P = \sum_i f_i(q_i) g_i$$

оператор проекции  $\psi$

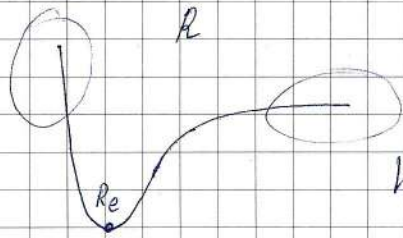
нормированный элемент пока не учтен.

$A_2$ : при отражении от плоскости (Ox) векторы  $q_1, q_2, q_3$  имеют направление на противоположное

$$H(P\psi) = E(P\psi)$$

если P стоит перед H, то H не меняется.

Кинематическая ангармоничность



Кривое поведение может быть аппроксимировано

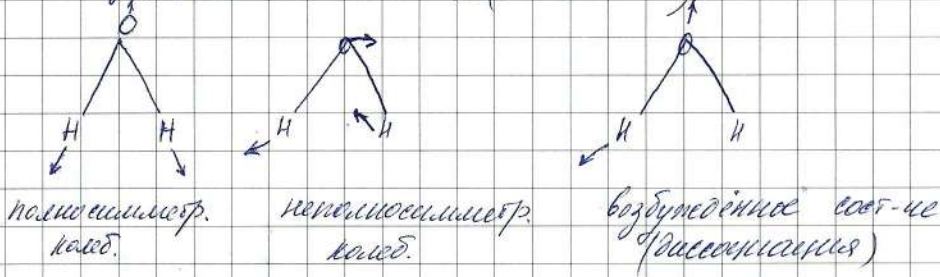
$$V = \frac{1}{R^n} + \frac{1}{R^m} \text{ или } V = \frac{a}{R^n} + \frac{b}{R^m} \text{ и т.д.}$$

$R = \infty \quad V = 0$   
 $R = 0 \quad V = \infty$

потенциал Леннарда-Джонса  
 Lennard-Jones  
 (это один человек, а не два)

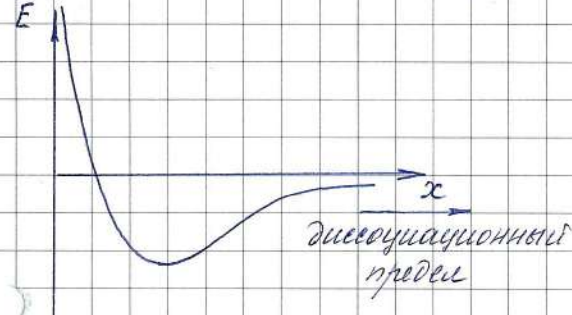
$R = R_e \quad V = D$  энергия диссоциации  
 равновесное положение

потенциал Morse:  $V = D(1 - e^{-\alpha(R-R_e)})^2$



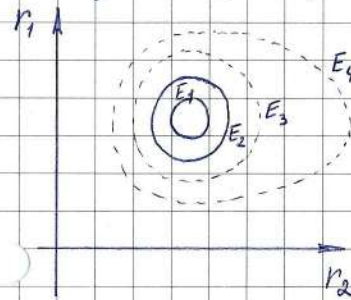
Лекция 5.10.

Потенциал — соответ. значение волнового ур-ня.

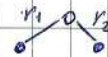


Для многомерных пространств используем проекции E уровня на разные плоскости для отображения потенциала.

Получим рельефные карты



Сечения рельефа — приблизительно окружности.  
 $r_1$  и  $r_2$  — для трехатомной молекулы:



Эллипсовидность зависит от природы звезд, так же

$$r_1 = r_1(r_2)$$

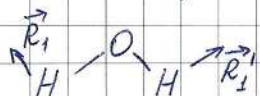
Всегда можно выделить "лобину" в направлении диссоциационного предела связи относительно одной переменной — остальные колебания относительно массы.

Локальные колебания — существенными становятся лишь одно колебание при повышении возрастающей энергии. Эти колебания легко видеть в ИК-спектре.  
 Для сравнения:

$8000 \text{ см}^{-1} = 1 \text{ эВ} = 24 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \sim 1^\circ = 10000^\circ \text{C}$  - большие энергии.

Колебания  $\text{H-O}$   $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$  - весьма много, диссоциационный предел достигается быстро. А в растворе (не в газе) за счёт сольватации предел ещё ниже.

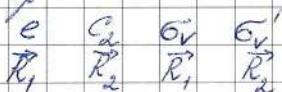
Для оценки возможных колебаний можно использовать симметрию.



$C_{2v}$	$e$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

Возьмём произвольное смещение  $\vec{R}_1$ .

Каждая операция симметрии по  $A_1$  даёт другой вектор:



Просуммируем:

$$\Sigma = 2\vec{R}_1 + 2\vec{R}_2$$

Мы не знаем величину  $\vec{R}_1$ , угол, но можем сказать, как будут происходить колебания:

- в противофазе;
- в одной фазе.

Смещения атома O будут меньше смещений H по  $A_2$  (рассчитаем на  $e$ -tbl матрицу).

$$e \quad C_2 \quad \sigma_v \quad \sigma_v' \Rightarrow \Sigma = 0, \text{ колебаний нет.}$$

$$\vec{R}_1 \quad \vec{R}_2 \quad -\vec{R}_1 \quad -\vec{R}_2$$

Три возникновении локальных колебаний (всего возбуждений) - симметрией уже нет.

Уменьшатся уровни энергии колебаний, в конечном счёте вырождаются в одну симметрию - симметрию отдельных фрагментов, они обменно вырождаются.

Вращательные уровни энергии.

$$T = \frac{1}{2} \sum m_i \dot{z}_i^2$$

1) начало системы координат - в ЦМ;

$$\dot{z}_i = \dot{R} + \dot{z}_i \times \omega + \dot{v}_i$$

(1)                      (2)                      (3)

2) вращение системы;

3) относительное движение частей.

Тогда вращательная энергия - компонента  $T$ , получена:

$$T_{\text{вращ}} = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot (\dot{z}_i \times \omega_i)^2 + \dots [m_i (\dot{z}_i \times \omega_i) \cdot \dot{v}_i]$$

инерционная энергия

$$\frac{1}{2} \sum_i m_i (\dot{z}_i \times \omega_i) (\dot{z}_i \times \omega_i) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \omega_\alpha I_{\alpha, \beta} \omega_\beta$$

момент инерции системы; можно представить в виде матрицы элементов.

$$I_{\alpha\alpha} = \sum m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \omega_i}, \quad L - \text{функция Лагранжа}$$

$$p_\alpha = \sum_\beta I_{\alpha\beta} \omega_\beta = L_\alpha$$

$I_{\alpha\beta}$  - матрица 3<sup>го</sup> порядка, определяется числами координат.

$I$  - квадратичная форма; приведем ее к диагональному виду. Тогда вид матрицы:

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} I_{\alpha\alpha} \omega_{\alpha}$$

$$\sum_{\alpha} L_{\alpha} \frac{1}{I_{\alpha\alpha}} L_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left( \frac{L_{\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}} \right) - \text{данное выражение}$$

можно рассматривать как оператор - Лагранжиан вращательного движения.

$$H_{\text{op}} = \frac{1}{2} \left( \frac{L_x^2}{I_{xx}} + \frac{L_y^2}{I_{yy}} + \frac{L_z^2}{I_{zz}} \right) - \text{гамильтониан.}$$

Знаменитое различие типов молекулярных вращений - "волчков".

$I_{\alpha\alpha} = I = \text{const}$  - считаем так, хотя  $I$  зависит от конфигурации ядер (определяется колебательной в.ф.).

Простейший случай - сферический волчок.

$$a) H_{\text{op}} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I}$$

$$L^2 \psi = l(l+1) \psi \quad (l \rightarrow Y)$$

$$\frac{1}{2} \frac{Y(Y+1)}{I} = B = \text{const} - \text{зависит от колебательного состояния молекулы.}$$

Проекция колеблется от  $K = -Y$  до  $+Y$ , т.е. всего  $(2Y+1)$  проекций  $\Rightarrow$

$\Rightarrow (2Y+1)$  - кратное вырождение энергетических уровней сферического волчка.

$K$  - квантовое число проекции

б) Если  $I = I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$ , то

$$H_{\text{op}} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{I_{zz}} - \frac{1}{I} \right) L_z^2 = \left[ \frac{L_x^2}{I} + \frac{L_y^2}{I} + \frac{L_z^2}{I_{zz}} \right]$$

$$E_{\text{op}} = \underbrace{\left( \frac{1}{2I} \right)}_B Y(Y+1) + \underbrace{\left( \frac{1}{2} \left( \frac{1}{I_{zz}} - \frac{1}{I} \right) \right)}_C K^2$$

$$E_{\text{op}} = BY(Y+1) + CK^2 - \text{формула в спектроскопии.}$$

$$a) \begin{array}{l} \text{-----} \quad Y=2 \\ \text{-----} \quad Y=1 \\ \text{-----} \quad Y=0 \end{array}$$

сферический волчок

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$$

$$b) \begin{cases} \text{-----} \quad K=+2 \\ \text{-----} \quad K=+1 \\ \text{-----} \quad K=0 \end{cases} \quad Y=2$$

вырождение частично снимается

$$\begin{cases} \text{-----} \quad K=+1 \\ \text{-----} \quad K=0 \end{cases} \quad Y=1$$

$$I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$$

$$\begin{cases} \text{-----} \end{cases} \quad Y=0$$

$$\text{Сигналы } C: \quad C > 0 \Rightarrow E_{Y_i} < E_{Y_{i+1}}$$

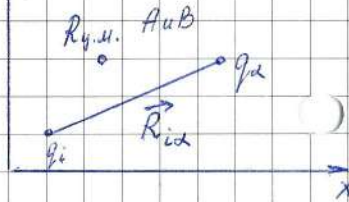
$$C < 0 \Rightarrow E_{Y_i} > E_{Y_{i+1}}$$

Лекция 511.

Взаимодействие двух молекулярных систем - две подсистемы одной системы.

Пусть есть система зарядов:

заряды системы	$q_i$	$q_\alpha$
	A	B



$$R_{ix} = R_{ц.м.} + \Delta$$

$$\vec{R}_{ix} = \vec{R} + \vec{r}_i - \vec{r}_\alpha$$

↑ в системе координат, смещенной на  $\vec{R}$   
← координаты в системе, связанной с ц.м.

Кулоновское взаимодействие:  $V_{ix} = \frac{q_i q_\alpha}{R_{ix}}$

В декартовых координатах:

$$R_{ix} = \sqrt{(X + \underbrace{x_i - x_\alpha}_{x_{ix}})^2 + (Y + y_i - y_\alpha)^2 + (Z + z_i - z_\alpha)^2}$$

Разложим в ряд Тейлора для  $x_i = x_\alpha$ ;  $x_{ix} = 0$   
величину  $\frac{q_i q_\alpha}{R_{ix}}$ . Получим:

$$\frac{1}{R_{ix}} = \frac{\vec{R} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_\alpha)}{R^3} = \frac{\vec{r}_i \cdot \vec{R} - \vec{r}_\alpha \cdot \vec{R}}{R^3} = \frac{\vec{r}_i \cdot \vec{R}}{R^2} - \frac{\vec{r}_\alpha \cdot \vec{R}}{R^2}$$

$$V_{ix} = \frac{q_i q_\alpha \vec{R} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_\alpha)}{R^3} \otimes \sum_{i, \alpha} \vec{R} (q_i \vec{r}_i - q_\alpha \vec{r}_\alpha) = \frac{\vec{R} (d_A Q_B - Q_A d_B)}{R^3}$$

↓ дипольный момент молекулы  
 ↓ суммарный заряд

Проекция суммарных дипольных моментов подсистем на вектор, соединяющий их центры масс.

Для следующего члена ряда

$$\frac{q_i q_\alpha \vec{R} \cdot \vec{r}_{ix}}{(\vec{R} + \vec{r}_{ix})^{3/2}} \dots \text{ и т.п.}$$

не очень важно, но в этом случае мы проводим дипольные моменты подсистем а также произведения зарядов подсистем на квадратный момент.

Поёт разложение на систему эффективных зарядов.

Взаимодействие

заряд-заряд  $\sim \frac{1}{r}$ ;  
заряд-диполь  $\sim \frac{1}{r^2}$ ;

диполь-диполь = заряд-квадрат  $\sim \frac{1}{r^3}$ .

Для двух сфер. симметричных подсистем  $\sim \frac{1}{r^6}$   
квадрат-квадрат

$$A \quad B$$

$$\Psi_i \quad \Phi_\alpha \equiv \Psi_\alpha$$

последовательность  
невозмущенных состояний  
для данных подсчетов

$$\Psi_{i\alpha}^{(0)} = \Psi_i^{(0)} \cdot \Phi_\alpha^{(0)} \quad ; \quad E^{(0)} = E_i^{(0)} + E_\alpha^{(0)} \quad \text{это двух непер-}$$

визимых систем

Применяем теорию возмущений:

$$E^{(1)} = \langle \Psi_{i\alpha}^{(0)} | V | \Psi_{i\alpha}^{(0)} \rangle$$

$$E^{(2)} = \sum_{j,\beta} \frac{\langle \Psi_{i\alpha}^{(0)} | V | \Psi_{j\beta}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{j\beta}^{(0)} | V | \Psi_{i\alpha}^{(0)} \rangle}{E_{j\beta}^{(0)} - E_{i\alpha}^{(0)}}$$

$$V = \sum_{k,l\alpha} q_k q_l \quad ; \quad \text{более 2-го порядка теория возмущений}$$

не используется.

Из-за ортогональности те слагаемые, для которых  $j,\beta = i,\alpha$  обратятся в ноль во втором знаменателе.

Но во втором порядке можно выделить эл-ты, различающиеся только одним индексом. Для них происходит усреднение дипольного момента.

В результате (для  $\alpha = \beta, i \neq j$ ):

$$\langle \Psi_i \Phi_\alpha | V | \Psi_j \Phi_\beta \rangle$$

$$\langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_j^{(0)} \rangle$$

уменьшение лишь одной подсистемы, а вторая даёт общий вклад, но не меняется. И наоборот - два слагаемых - индукционное взаимодействие - поляризация одной молекулы полями другой.

Дискоррелированное взаимодействие:  $i=j, \alpha \neq \beta$ .

Возмущение (взаимодействие) может быть представлено в виде погружения молекулы в

- 1) среду;
- 2) сферу;
- 3) эллипсоид

с определёнными усреднёнными параметрами.

- рассмотрение усреднённого взаимодействия с окружением;
- неспецифическое взаимодействие.

Если же рассматриваем две системы - специфическое взаимодействие.

При  $R \rightarrow 0$  потенциалов не существует  $\pm \infty$  (потенциал дырки) - можно корректировать теорию возмущений, но в аналитической форме  $\infty$  не получается.

$$V = De(1 - e^{-\xi(r_1 - r_2)})^2$$

$$E = \omega(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_0 (v + \frac{1}{2})^2$$

при условии, что  $\omega_e x_0 > 0$   
потенциал задан на всей пространстве.

## Лекция 5 12.

$$A \quad B \quad \Psi_A \quad \Psi_B \quad \Psi = a \Psi_A \Psi_B$$

$E_1 \rightarrow E_2$   
 $E_2 \rightarrow E_1$

Три взаимодействия в рамках теории возмущений есть вырожденные состояния - резонанс;  $\ominus$  нужно учесть это вырождение в теории возмущений.  
 $\oplus$  имеет место обмен  $E$ -ов между подсистемами.

При этом нужно учесть антисимметричность волновой функции.

На малых расстояниях обменное взаимодействие наиболее существенно.

Часто мультимолкулярное взаимодействие частей учитывают через взаимодействие отдельных фрагментов молекулы, а остаточное учитывают через обобщенный потенциал.

Обычно используют потенциал "6-12".

$$V = \frac{a}{r^{12}} + \frac{b}{r^6}$$

② Как определить  $a$  и  $b$ ?

- 1)  $r \rightarrow \infty$ ;  $V \rightarrow 0$
- 2)  $r \rightarrow 0$ ;  $V \rightarrow \infty$
- 3)  $\exists r$ , при котором  $\frac{\partial V}{\partial r} = 0$ .

$$\frac{\partial V}{\partial r} = -12 \frac{a}{r^{13}} - 6 \frac{b}{r^7} = 0$$

$$2 \frac{a}{r^6} + b = 0; \quad 2a = -br^6 \Rightarrow \text{можем знать } a = a(r) \text{ из теоретич. связи.}$$

② Где взять второе уравнение?

$$\text{Энергия} = E_{\text{ион}}$$

$$De = -V(r_0)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} De = -\frac{a}{r_0^{12}} - \frac{b}{r_0^6} \\ 2a = -br_0^6 \end{cases} \Rightarrow a, b$$

При больших расстояниях  $E \sim \frac{1}{r^6}$  - причина использования именно этих степеней.  
 квадратичное моменст.

Воздействие магнитного и электрического полей на молекулярную систему.

\* Важнее для различий аналитич. воздействие магнитного поля.

Чтобы задать поле, введем векторной и скалярной потенциалы:

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{e} \times \vec{H} \quad \text{однородное магнитное поле}$$

$$\vec{H} = \text{rot } \vec{A}$$

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + V \quad \text{ф-ия Гамильтона}$$

$\frac{\vec{p}^2}{2m}$  - невозмущенный оператор.

$\frac{q}{c} \vec{A}$  - возмущение, действующее на систему.



$$-\frac{q}{2mc} (\vec{r} \cdot \vec{A}) = \frac{q}{mc} (\vec{r} \cdot \frac{1}{2} [\vec{E} \times \vec{H}]) = -\frac{q}{2mc} (\vec{E} \times \vec{r}) \cdot \vec{H}$$

$$= -\mu_B \vec{L} \cdot \vec{H};$$

момент импульса

если  $q = q_e$ , то

$$\mu_B = \frac{e}{2mc} \text{ - магнетон Бора}$$

(?) А если учесть спин?..

$$\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}$$

Полный момент  $\vec{F} = \vec{L} + g\vec{S}$  для магнитных моментов, тогда в зав-ти от частицы,

$$\vec{F} = (\vec{L} + g\vec{S}) \vec{H} \quad \mu_B g_e \vec{S} \vec{H}$$

$g(m_e)$  - фактор

$$\mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \vec{H}$$

$$\frac{e}{2mpc} = \mu_0$$

↑  
масса протона

ядерный магнетон

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V + \frac{q^2}{2mc} \vec{A}^2 + \frac{q}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$$

магнитная восприимчивость

$$L = L_x H_x + L_y H_y + L_z H_z$$

В гамильтониане добавляются взаимодействия

$$\vec{S} \cdot \vec{H} + \sum_{ij} \lambda_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_{\alpha} a_{\alpha} \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{H} + \sum_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta} \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{I}_{\beta}$$

↑ ядерное спиновое взаимодействие с полем  
↑ ядерное спин-спин взаимодействие

$$\sum_{\alpha} a_{\alpha} \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{H} \rightarrow \mu_0 g_{\alpha} \vec{I}_{\alpha}$$

Экранирование яд. магнитных взаимодействий электронами  $\Rightarrow$  вводится коэффициент

$$\mu_0 g_{\alpha} (1 - \sigma_{\alpha}) \vec{I}_{\alpha}$$

Описываем новые возможные состояния спина и возможности переходов.

Лекция 5 В.

28.11.2011г.

Взаимодействие магнитного поля с ядром учитывается через спин.

$$\text{Магнит. момент} = \mu_B \cdot \vec{S}$$

↑ магнетон Бора      ↓ спин

$$H = H^{(0)} + \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} - \sum \mu_0 g_{\alpha} \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{H} (1 - \sigma_{\alpha}) + \sum a_{\alpha} \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{S} + \sum_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta} \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{I}_{\beta}$$

Магнитный момент ядра экранируется электронами, уч. коэффициент  $(1 - \sigma_{\alpha})$ ,  $\sigma_{\alpha}$  - константа экранирования.

Спин — дополнительный момент импульса к орбитальному моменту, обусловленный условиями инвариантности в релятивистской квант. мех.

Для каждого ядра в отсутствие поля  $S \neq 0, L \neq 0$

$(2S+1)(2L_x+1)$  ядерной спин  
 ↑  
 з. спин      кратности вырождения по спину ядра

Магнитное поле снимает вырождение. Пусть

$$S = \frac{1}{2}, \quad L = \frac{1}{2}$$

Число вырожденных состояний равно 4.

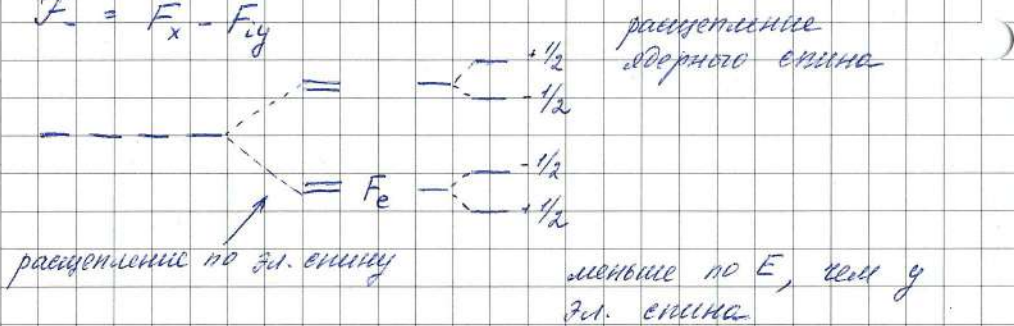
Введем суммарный спин:

$$\vec{F} = \vec{S} + \vec{J}$$

$$2\vec{J} \cdot \vec{S} = (\vec{F} + \vec{S})^2 - J^2 - S^2$$

$$F_z = F_x + F_y$$

$$F_z = F_x - F_y$$



При внутр. переходе (возб.)

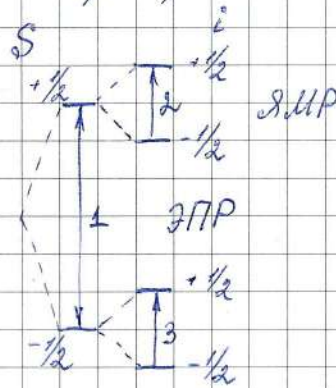
Будет ли вероятность перехода отличной от нуля, при этом спин сохраняется, иначе переход запрещен.

Обычно рассматривается суммарный спин ядра и его фрагмента, поэтому условия сохранения спина возможно и нарушаются.

Вероятность перехода  $\sim |\langle \psi_1 | d | \psi_2 \rangle|^2$  — сила мультиплицирующая в спектровом. Оператор перехода связан с оператором дипольного момента. Аналогично для магнитного момента:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_n; \quad \mu_e \sim \vec{S}, \quad \mu_n \sim \vec{I}_x$$

Операторы повышения и понижения



$$W \sim \langle \psi_1 | S | \psi_2 \rangle$$

$$\vec{S} \rightarrow S_+, S_-, S_z$$

⇒ переходы 1, 2, 3 возможны лишь по отдельности, но не одновременно — правила отбора — переходы.

1 — электронный парамагнитный резонанс — переход между уровнями, образованными при расщеплении в магнитном поле; электронный спиновый резонанс.

Переходы 2 и 3 — ЗМП — величину расщепления варьируют, меняя H, переход при соответствующем бесконечном расщеплении и энергии излучения.

Окружение ⇒ экранирование спин-спиновых взаимодействий ⇒ разные частоты в одном и том же H.

Потенциал молекулы задается как совокупность потенциалов Марзе или др., имеются минимумы по су-

членной ф-ии  $\Rightarrow$  равновесная конфигурация молекулы.  
 Задача о молекулярной динамике сложна.  
 Она решается путём сдвигания координат для  
 квантовых расчётов (временная теория возму-  
 щений) расчётами классической механики.

28.11.2011.

Лекция 5 14.

Учёт вращения в молекуле.

Адиабатическое приближение не рассматривает  
 динамику ядерных параметров, т.е. не учитывает  
 колебаний.

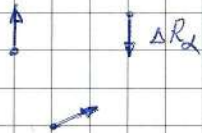
Взаимодействия эти весьма существенны, но не  
 отражены в гамильтониане.

Симметричные конфигурации — экстремумы на  
 потенциальной кривой. Первая производная по  $R_i$   
 обращается в ноль; 2-ая производная — малое  
 постоянное.

$$H_e = T_e + V(\vec{r}; \vec{R})$$

$$V_0(r_i; R_\alpha) + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial V_i}{\partial R_\alpha} \right|_{R_\alpha^{(0)}} \cdot \Delta R_\alpha + \dots$$

ряд Тейлора



При малых смещениях эти смеще-  
 ния могут быть учтены по  
 теории возмущений.

$$H = H_0 + \sum_{\alpha} \frac{\partial V}{\partial R_\alpha} \cdot \Delta R_\alpha + \dots = H_0 + \sum_{\alpha} \frac{\partial V}{\partial R_\alpha} \cdot Q_\alpha +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \cdot Q_\alpha \cdot Q_\beta$$

Производные зависят от электронных параметров

$$E_i = E_{0i} + \sum_{\alpha} \langle \Phi_i | \frac{\partial V}{\partial R_\alpha} | \Phi_i \rangle \cdot Q_\alpha + \dots \quad \text{если } \Phi_0 \text{ не}$$

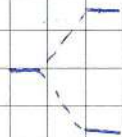
возмущено

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2$$

$$(V_{11} - E)(V_{22} - E) = V_{12}^2 \Rightarrow E = \frac{(V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{D}}{2}$$

2 корни  $\Rightarrow$  энергии возмущения, определяются  $V_{12}$ .

$$V_{12} = \langle \Phi_1 | \frac{\partial V}{\partial R} | \Phi_2 \rangle$$



$$\Gamma_{a_1} \times \Gamma_a \times \Gamma_{a_2}$$

$A_1 + E + A_2$  — представляется.

Теорема Яна-Теллера

Всегда найдётся координата  $Q$ , которая отве-  
 чает на любое представимое представление симметри-  
 чным представлением — всегда есть смещение, при  
 котором имеется соотв. расщепление, понижается  
 симметрия.

Для "высокой" конфигурации свойственно смеще-  
 ние, при котором увеличивается симметрия и  
 энергия.

Эффект вызван электронно-колеб. взаимодействием.

Частота иногда совпадает в гармоническом приближении, типа  $2\nu_2 \approx \nu_3$ , детальные частоты приводят к их полному несовпадению — отражается в спектре, возникают резонансы; при совпадении типа  $2\nu_2 \approx \nu_3$  — резонанс Форми.

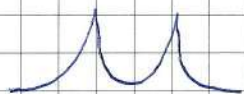
Если резонанс возникает из-за ангармонических поправок, — резонанс Дарвинга — Ренншопа.

$$E = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

$$H = \frac{1}{2} \left\{ \frac{L_x^2}{I_{xx}} + \frac{L_y^2}{I_{yy}} + \frac{L_z^2}{I_{zz}} \right\}$$

Если симметричны и так нет, то эффект Яна-Теллера приводит лишь к сдвигу  $E$ -уровней.

Чтобы молекула была стабильна, на плоскости между атомами  $r=0$  — поверхность потенциала.



Лекция 5.15.

Вероятность перехода

Для рассмотренной системы в магнитном поле используем временную теорию возмущений.

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i}{\partial t} = (H_0 + V) \psi_i$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_0}{\partial t} = H_0 \psi_0$$

$$H_0 = \frac{1}{\hbar} (t)$$

$$\Rightarrow \psi_{0k} = \Phi_{0k} \cdot e^{-iE_{0k} \cdot \frac{t}{\hbar}}$$

$k$  — номер собственных состояний оператора  $H_0$  с  $E = E_{0k}$

$$E_{0k} \cdot \frac{1}{\hbar} \equiv \omega_k$$

$$\psi_k = \sum_k C_k(t) \Phi_{0k} e^{-i\omega_k t} \Rightarrow \text{ур-ие Шредингера.}$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = \sum_k C_{0k}(t) \underbrace{H_0 \Phi_{0k}}_{E_{0k} \cdot \Phi_{0k}} e^{-i\omega_k t} +$$

$$+ \sum_k C_{0k}(t) V \Phi_{0k} e^{-i\omega_k t}$$

$$i\hbar \sum_k \dot{C}_{0k}(t) \Phi_{0k} e^{-i\omega_k t} + i\hbar \sum_k C_{0k}(t) \Phi_{0k} (-i\omega_k) e^{-i\omega_k t}$$

$$= i\hbar \sum_k (C_{0k} \delta_{mk} e^{-i\omega_k t}) + i\hbar \cdot \sum_k C_{0k} \delta_{mk} (-i\omega_k) e^{-i\omega_k t} =$$

$$= \sum_k \underbrace{\langle \Phi_{0m} | V | \Phi_{0k} \rangle}_{V_{mk}} C_{0k} e^{-i\omega_k t}$$

$$i\hbar \dot{c}_{lm} e^{-i\omega_l t} = \sum_k V_{mk} c_{lk} e^{-i\omega_k t}$$

$$i\hbar \dot{c}_{lm} = \sum_k V_{mk} e^{i(\omega_m - \omega_k)t} c_{lk}(t) \quad (*)$$

использовано условие, что при  $t=0$  возмущения нет.

Зависимость от  $t$   $c_{lk}$  учитывается также через возмущение в предположении, что  $\Delta t$  мало.

Если возмущенное поле - плоская электромагнитная волна, то

$$\vec{E} = E_0(\vec{r}) e^{i\omega t}$$

$$\hookrightarrow c_{lk} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

зависимость от пространственных переменных + параметр, определяющий интенсивность.

$$H = H_0 + V; \quad V - ?$$

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A})^2 + U$$

внешний потенциал не от дипольного поля, может быть равен нулю.

$$H = \left( \frac{p^2}{2m} + U \right) - \frac{q}{2mc} (\vec{p}\vec{A} + \vec{A}\vec{p}) + \frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2 = \dots$$

Учтем, что

$$\vec{p}\vec{A} = \frac{\partial}{\partial x} A_x + \frac{\partial}{\partial y} A_y + \frac{\partial}{\partial z} A_z = \text{div } \vec{A} = 0 \text{ (по опред-ию)}$$

$$\text{но } \vec{p}\vec{A}\psi = A\vec{p}\psi$$

$$\Rightarrow \dots = \underbrace{\left( \frac{p^2}{2m} + U \right)}_{H_0} - \underbrace{\frac{q}{mc} A\vec{p}}_V + \frac{q^2}{2mc^2} A^2$$

$$\frac{q}{mc} \langle \Phi_{om} | \vec{p}\vec{A} | \Phi_{ok} \rangle$$

$$\vec{A} = f(\vec{r})$$

$\lambda \gg$  размеров молекулы, поэтому векторной по-  
тиская примет постоянный по всему объему  
молекулы:

$$A = \text{const} \quad t = t_i$$

$$A = f(\vec{r})$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} \times \psi \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right\} = 2 \frac{\partial}{\partial x} \psi + x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi =$$

$$= 2 \frac{1}{i\hbar} \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi \right\} = \frac{2}{i\hbar} \vec{p}$$

$$\frac{1}{2m} \vec{p} = \frac{-i\hbar}{2 \cdot 2m} \underbrace{\left\{ \vec{p}^2 \vec{r} - \vec{r} \vec{p}^2 \right\}}_{\text{коммутатор}} = H_0$$

$$\vec{p} = \frac{2m}{2} \{ H_0 \vec{r} - \vec{r} H_0 \}$$

$$\langle \Phi_{om} | \vec{p} | \Phi_{ok} \rangle = -i\hbar m \langle \Phi_{om} | H_0 \vec{r} - \vec{r} H_0 | \Phi_{ok} \rangle =$$

$$= -i\hbar m (E_{om} - E_{ok}) \langle \Phi_{om} | \vec{r} | \Phi_{ok} \rangle$$

Если же в оператор добавить  $q$ , то получим  
оператор дипольного момента

$$i\hbar m (E_{om} - E_{ok}) \langle \Phi_{om} | q \vec{r} | \Phi_{ok} \rangle$$

для одного атома

$$\vec{d} = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

$\frac{d}{dt} C_m = A(t) \langle \vec{d} \rangle$  - ур-ие, решение которого, между-  
чим.  $C_m$ .

Вероятность перехода  $\sim |C_m(t)|^2$  в ур-ии

$$i\hbar \dot{C}_m = \sum_k V_{km} e^{i(\omega_m - \omega_k)t} \cdot C_k(t)$$

Учитывая неоднородность  $\vec{A}$  приведем к дополнительным  
нам слагаемым в операторе Гамильтона, пропорцио-  
нальные орбитальным и спиновым моментам.

Момент импульса связан с вращением  
системы, поэтому будет иметь место теорема совме-  
стности волн и импульса - магнитное взаимодействие.

В электрическом поле - второй порядок теории  
возмущения - дает в гамильтониане матрицу  
трансформации полноразмерности - оператор полноразмерно-  
сти.

$$L = \frac{U\omega^3}{3c^3 k}$$

$L \otimes \sum (\vec{d} | \varphi_{om} \rangle \langle \varphi_{om} | \vec{d})$  - этот оператор  
значительно меньше оператора дипольного момента,  
(разная степень скорости света в коэффициенте в  
ряде симметрии).