

Конспекты лекций
по атомной и молекулярной спектроскопии.
(5-й курс ФФ НГУ,
кафедра Квантовой Электроники)

Алексей Иннокентьевич Чичинин
раб.тел. 333-13-22,
дом.тел. 330-09-78,
моб.тел. 8-913-947-3537,
ИХКиГ СО РАН, к.311, т.3-48
www.kinetics.nsc.ru/chichinin/private/

25 декабря 2014 г.

Оглавление

Предисловие	6
1 Испускание и поглощение света	9
1.1 "Золотое правило" Ферми	9
1.1.1 Перходы между дискретными уровнями	9
1.1.2 Переходы в непрерывный спектр	11
1.2 * Уширение спектральных линий Лоренца и Доплера	11
1.2.1 * Столкновительное уширение	12
1.2.2 * Естественное уширение	12
1.2.3 * Доплеровское уширение.	13
1.2.4 * Уширение Войта	13
1.2.5 "Золотое правило" в спектроскопии	14
1.2.6 ** Закон радиоактивного распада	15
1.3 Операторы, вызывающие оптические переходы	15
1.3.1 Пересчет полей и потенциалов в плотность фотонов	15
1.3.2 Метод вторичного квантования Фока: операторы рождения и уничтожения	16
1.3.3 Оптический переход, способ 1: $r\mathcal{E}$ -форма классического оператора	17
1.3.4 Оптический переход, способ 2: $r\mathcal{E}$ -форма в формализме Фока	18
1.3.5 Оптический переход, способ 3: $A\rho$ -форма в формализме Фока	19
1.3.6 * Оптический переход, способ 4: r^{-2} -форма	20
1.4 Сечение поглощения лазерного излучения	21
1.4.1 Определения, закон Ламберта-Бера	21
1.4.2 Вероятность квадрупольного перехода	22
1.5 ** А существуют ли фотоны ?	23
1.6 ** Квантовый эффект Зенона	24
1.7 ** Квантовый прыжок	25
1.8 ** Поля или потенциалы ? Эффект Ааронова-Бома	26
2 Переходы в непрерывный спектр	28
2.1 Спонтанный распад	28
2.1.1 Фотонные состояния непрерывного спектра	28
2.1.2 Вероятность спонтанного распада	29
2.2 Формула Планка	29
2.2.1 Традиционный вывод. Коэффициенты Эйнштейна A и B	29
2.2.2 Простой вывод формулы Планка	31
2.2.3 Законы Вина и Стефана—Больцмана.	31
2.3 * Задача про ионизацию атома	33
2.3.1 * Плотность состояний выбитого из атома электрона	33
2.3.2 * Задача про ионизацию атома водорода	33
2.3.3 * Угловое распределение фотопродуктов. β -параметр	35

2.4	** Можно ли изменить время спонтанного распада ? Эффект Пёрселла. (L28[7])	36
3	Атомные термы, конфигурации и энергии	38
3.1	Конфигурации, термы, виды связи между моментами в атоме	38
3.1.1	Конфигурация атома	38
3.1.2	Порядок заполнения атомных орбиталей	39
3.1.3	Термы атома и их относительное расположение	40
3.1.4	Связь Рассела-Саундерса: тонкая структура термов	41
3.1.5	* $j - j$ связь	42
3.1.6	Четность атомной конфигурации относительно инверсии	43
3.2	Определение возможных термов при заданной электронной конфигурации	43
3.2.1	Перестановочная четность	43
3.2.2	Правила сложения моментов в спектроскопических обозначениях	44
3.2.3	Примеры определения возможных термов при заданной электронной конфигурации	46
3.2.4	Общий метод нахождения термов атомной конфигурации	48
3.2.5	* Генеалогические схемы	50
3.3	* Водородоподобные атомы	50
3.3.1	* Атомные энергии	50
3.3.2	* Радиальные функции атома водорода	51
4	Неприводимые тензорные операторы	55
4.1	Основные понятия и три основные теоремы	55
4.1.1	Теорема Вигнера-Эккарта	55
4.1.2	Правило сумм по магнитным числам	56
4.1.3	Третье правило вычисления матричных элементов	56
4.2	Примеры использования алгебры НТО	56
4.2.1	Приведенный матричный элемент и сила линии	56
4.2.2	M1-переходы между СТВ-компонентами спин-орбитального расщепления ${}^2P_{1/2}$ - ${}^2P_{3/2}$	57
4.3	* Доказательство теоремы Вигнера -Эккарта	58
5	Атомная спектроскопия	60
5.1	Обозначения	60
5.1.1	Начальное и конечное состояния	60
5.1.2	Усреднение по магнитным подуровням	60
5.1.3	Сферические компоненты вектора	61
5.2	Примеры "точно" решаемых задач	61
5.2.1	E1-переходы одного электрона поверх заполненных оболочек	61
5.2.2	M1-переходы одного электрона поверх заполненных оболочек	63
5.2.3	Переходы между конфигурациями ql и ql'	64
5.2.4	Переходы между многоэлектронными конфигурациями	65
5.3	Строгие правила отбора в атомных спектрах	65
5.3.1	Строгие правила отбора для электродипольных переходов	65
5.3.2	Строгие правила отбора для магнитнодипольных переходов	66
5.3.3	Строгие правила отбора для электроквадрупольных переходов	66
5.4	Нестрогие правила отбора	66
5.4.1	Правила отбора в случае LS -связи для E1-переходов	66
5.4.2	Правила отбора в случае LS -связи для M1-переходов	68
5.4.3	Одноконфигурационное приближение: "прыжок" электрона	68
5.5	Примеры конкретных вычислений	69
5.5.1	Интенсивности мультиплетов	69
5.5.2	* Переходы между сложными конфигурациями	71
5.5.3	Газовые атомные лазеры	72

5.6	Взаимодействие с магнитным полем	73
5.6.1	Эффект Зеемана, g-фактор Ландэ	73
5.6.2	Сильное поле (эффект Пашена–Бака)	74
5.7	** Атомный анализ	76
5.8	** Ридберговские атомы	76
5.9	** Космологическое красное смещение	77
6	Электронные конфигурации и термы двухатомных молекул	80
6.1	Разделение E-, V-, R- движений	80
6.1.1	Иерархия состояний по величине кванта	80
6.1.2	Два подуровнения Шредингера - электронное и ядерное	81
6.1.3	* Нарушения приближения Борна–Оппенгеймера	83
6.2	Конфигурации и термы двухатомных молекул	83
6.2.1	Молекулярные орбитали и конфигурации	83
6.2.2	Молекулярные термы	85
6.2.3	Правило Гунда для двухатомных молекул	87
6.2.4	Симметрия молекулярных конфигураций и термов	87
6.2.5	Две молекулярные орбитали, $1S\sigma$ и $1S\sigma^*$, молекулы H_2	89
6.2.6	Как построить орбитали молекулы H_2	90
6.2.7	Расположение орбиталей в молекулах	91
6.2.8	* Ридберговские и валентные состояния	92
6.3	Что наблюдается в эксперименте?	92
6.3.1	Правила отбора для E1-, E2- и M1- переходов	92
6.3.2	Угловое распределение фотопродуктов, β -параметр	93
6.3.3	Принцип Франк–Кондона	94
6.3.4	Принцип Франк–Кондона: фотодиссоциация	95
6.4	* Волновые функции непрерывного спектра двухатомной молекулы	97
6.4.1	Основные понятия о непрерывном спектре	97
7	Распад двухатомных молекул	102
7.1	Задача о сближении двух атомов	102
7.2	Корреляции молекула–атомы	103
7.2.1	ClO: корреляции молекула–атомы по порядку следования $^{2S+1}\Lambda^\pm$ -термов	103
7.2.2	NI: нахождение корреляций по проекциям момента	106
7.2.3	Cl ₂ : Нахождение корреляций по проекциям момента	107
7.3	Правило о непересечении термов с одинаковой симметрией	110
7.3.1	Адиабатическое расщепление	110
7.3.2	Термы молекулы водорода	111
7.4	Задачи и вопросы	112
8	Колебательные и вращательные спектры двухатомных молекул	113
8.1	Колебательные уровни и спектры двухатомной молекулы	113
8.1.1	Колебательный вращательный момент, l-удвоение	113
8.1.2	Колебательные энергетические уровни и волновые функции двухатомной молекулы	114
8.1.3	Вычисление дипольного момента перехода	117
8.1.4	Интенсивность колебательной полосы	119
8.2	Вращательные спектры линейной молекулы	120
8.2.1	Моменты линейной молекулы	120
8.2.2	Энергетические уровни и волновые функции двухатомной молекулы	121
8.2.3	Относительные интенсивности вращательных линий	122
8.2.4	Независимость интенсивности колебательной полосы от температуры и давления	123
8.2.5	Как выглядят вращательные спектры двухатомных молекул	124

8.2.6	Диаграмма Фортра. Кант полосы.	128
8.2.7	Влияние ядерной статистики на населенность вращательных уровней	129
8.2.8	Связь между случаями Гунда a и b , молекула с $\Lambda \neq 0$, $S \neq 0$	130
8.2.9	* Λ -удвоение.	131
8.2.10	* Ненормальные коммутационные соотношения	132
9	Теория групп	135
9.1	Теория Гиллеспи-Найхолма	135
9.1.1	Основные идеи подхода Р. Гиллеспи и Р. Найхолма (1957)	135
9.1.2	Применение правил Гиллеспи-Найхолма в сложных случаях	137
9.1.3	Недостатки теории Гиллеспи-Найхолма и отклонения от ее предсказаний	138
9.2	Как определить группу симметрии молекулы	139
9.2.1	Операции симметрии	139
9.2.2	Классы точечных групп	139
9.2.3	Алгоритмы для определения симметрии молекулы	139
9.2.4	Выбор группы симметрии молекулы	139
9.3	Свойства точечных групп симметрии	140
9.3.1	Математические свойства таблицы характеров	140
9.3.2	Правила умножения неприводимых представлений	141
9.4	* Группы перестановок и полная перестановочно-инверсионная группа ядер	142
9.4.1	Группы перестановок	142
9.4.2	Изоморфизм и гомоморфизм групп пространственной симметрии и ППИЯ	143
9.4.3	Классификация спиновых ядерных состояний в молекулярной группе симметрии	144
9.5	Нахождение симметрии волновых функций. Корреляции между группами пространственной симметрии	144
9.5.1	Нахождение симметрии шаровых функций Y_{2m} в группе C_{3v}	144
9.5.2	Нахождение симметрии функции Δ двухатомной молекулы в группе C_{3v}	146
9.5.3	Корреляции групп, или как группы симметрии переходят друг в друга	146
10	Колебательные спектры многоатомных молекул	152
10.1	Понятие о нормальных колебаниях	152
10.2	Применение теории групп для классификации колебаний	153
10.2.1	Определение характеров для смещений атомов молекулы	153
10.2.2	Симметрия колебаний нелинейной молекулы.	154
10.2.3	Симметрия колебаний линейной молекулы.	155
10.3	Другие классификации, термины и соглашения	157
10.3.1	Валентные, деформационные и торсионные колебания	157
10.3.2	Характеристические частоты	157
10.3.3	Нумерация и обозначения колебательных состояний.	159
10.3.4	Определение правил отбора с помощью теории групп	159
10.4	Колебания, снимающие запрет на электронные переходы	160
10.5	Оператор спин-орбитального взаимодействия	160
10.6	Резонанс Ферми	162
10.6.1	Общее описание резонанса Ферми	162
10.6.2	Примеры резонанса Ферми	163
10.6.3	*Классическая задача о маятнике на пружинке	165
10.7	*CO ₂ - лазер	166
10.8	*Инверсионное удвоение (на примере NH ₃)	167
10.9	*Эффект Реннера-Теллера	169
10.10	*Лазерное обогащение урана по методу SILEX	170

11	Конфигурации, симметрии, ППЭ, распад многоатомных молекул	172
11.1	Теория объединенного атома и объединенной молекулы	172
11.2	Построение корреляционной диаграммы для H_2O	173
11.3	Конфигурации, симметрии и термы многоатомных молекул	174
11.3.1	Конфигурации, симметрии и термы молекул CH_2Cl	174
12	Задачи и решения	178
12.1	Задачи и решения, часть 1, открытая	178
A	Основные константы спектроскопии	189
A.1	Фундаментальные постоянные	189
A.2	Переводные множители для единиц энергии	190
A.3	Переводные множители для единиц поглощения света	190
A.4	Полезные соотношения	190
A.5	Некоторые полезные интегралы	192
B	$3j, 6j$ -символы, Y, D -функции, тензорные операторы	193
B.1	Основные свойства момента импульса	193
B.2	Коэффициенты Клебша-Гордана	193
B.3	$3j$ -символы Вигнера	195
B.3.1	Основные свойства	195
B.3.2	Связь между коэффициентами Клебша-Гордана и $3j$ -символами Вигнера	195
B.3.3	Правила сумм и соотношения ортогональности	195
B.3.4	Частные случаи	195
B.4	$6j$ -символы Вигнера	196
B.5	Сферические функции	197
B.6	Присоединенные полиномы Лежандра	201
B.7	Углы Эйлера. Пассивное и активное вращение	202
B.8	Обобщенные сферические функции (функции Вигнера)	202
B.9	Свойства неприводимых тензорных операторов	205
C	Приложения	208
C.1	Таблицы характеров неприводимых представлений точечных групп	208
C.2	Разложение представлений групп $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$	212
C.3	Нахождение симметрии атомных состояний в молекулярных точечных группах	212
C.4	Теория объединенного атома и объединенной молекулы[5]	212
	Вопросы для экзамена	218

Предисловие

Слушателями были дипломированные психологи и психиатры которых собрали на курсы повышения квалификации. Они слушали докладчика с большим интересом, задали много вопросов и были довольны его ответами. Они дали доктору Фоксу отличные оценки в стандартных анкетах, которые заполнили по окончании лекции. Никто ничего не заподозрил. На деле докладчиком был актёр, который ничего не знал по теме своей лекции.

"Лекция доктора Лиса" , М. Симкин

Что уже было прочитано до 9-го семестра ФФ НГУ

В. Л. Черняк: Квантовая механика (3-й курс, 6-й семестр)

13. Полуклассическая теория излучения света атомами. Правила отбора. Оценки вероятностей однофотонных переходов. Ширина линии.

Д. А. Шапиро: Методы математической физики (3-й курс, 6-й семестр)

Из программы курса лекций (V. Применения теории групп):

1. Симметрия молекул (повороты, отражения, зеркальные повороты). Определение группы, гомоморфизм, изоморфизм. Примеры конечных групп: C_n , D_n , T, O, Y.

3. Матричные представления конечных групп. Приводимые и неприводимые представления. Лемма Шура. Соотношение ортогональности неприводимых представлений. Таблица характеров. Соотношение ортогональности характеров. Разложение представления на неприводимые.

4. Использование симметрии для расчета кратности вырождения колебаний молекул.

8. Тензорное произведение представлений. Разложение Клебша--Гордана. Тензорные представления группы, понятие тензора.

А. М. Оришич и В.С. Бурмасов: Физика и химия атомов и молекул (4-й курс, 7-й семестр)

Структура молекул (2 часа): Молекулярные орбитали. Корреляционные диаграммы. Гибридизация. Симметрия молекул.

Энергетические уровни молекул. Молекулярные спектры (2 часа): Разделение энергии молекулы на электронную, колебательную и вращательную. Вращательные уровни молекул двух типов: симметричных и несимметричных волчков. Молекулярные термы двухатомных молекул. Принцип Франка-Кондона.

Интенсивность спектральных линий (2 часа): Время жизни возбужденных состояний. Дипольное излучение. Матричные элементы, правила отбора. Коэффициенты Эйнштейна. Силы осцилляторов. Интенсивность спектральных линий. Однородное и неоднородное уширение контура. Эффект Дике. Усиление и поглощение света.

Атомы и молекулы во внешних электрических и магнитных полях (2 часа): Магнитный момент атома. Множитель Ланде (g-фактор) Простой и сложный эффект Зеемана. Явление Пашена-Бака. Магнитный резонанс: спиновой и ядерный. Эффект Штарка.

Рассеяние света на атомах и молекулах (2 часа): Резонансная флуоресценция и упругое рассеяние. Нелинейная оптика. Многофотонное взаимодействие. Эффект Рамана.

Е.В. Бакланов: Теоретические основы квантовой электроники (3 курс 5 семестр) Спецкурс кафедры "Квантовая Электроника включает в себя подробное рассмотрение современных идей и методов спектроскопии. В частности, рассматриваются вопросы о форме спектральных линий.

Атомная и молекулярная спектроскопия: организация курса

Лекции для 5-го курса ФФ НГУ (2014): 16 занятий, по одной паре в неделю (НГУ, пятница, 14:15, переход, к. 117А). Конспект лекций размещен в разделе "Молекулярная спектроскопия" в "Библиотеке Химической Физики" на веб-странице

<http://www.kinetics.nsc.ru/chichinin/rspectroscopy.htm>.

Там же размещена литература для чтения и копии многих статей, использованных для подготовки этого курса. Литературы много, студент должен сам выбирать подходящую. Многие учебники находятся на других страницах библиотеки. Например, учебники по физике лежат на странице

<http://www.kinetics.nsc.ru/chichinin/pmlc.htm>.

Лекции непрерывно дорабатываются и изменяются. После того, как вся группа сдает задание, решения к нему появляются в разделе "Задачи и ответы" .

Главы, отмеченные в оглавлении одной звездочкой — повышенной трудности, они они не читаются и их нет на экзамене. Главы, отмеченные в оглавлении двумя звездочками — просто интересные, они частично читаются, но их нет на экзамене.

Основные учебники:

- P. W. Atkins, R. S. Friedman, "Molecular Quantum Mechanics" [1]
К.Бенуэлл, "Основы молекулярной спектроскопии" , М.: Мир,1985 [2]
Л. А. Вайнштейн, "Атомная спектроскопия спектры атомов и ионов" , 1991 МФТИ, Москва[3]
Г. Герцберг, "Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул" ,1949[4]
Г. Герцберг, "Спектры и строение двухатомных молекул. Двухатомные молекулы." ,1949[5]
Г. Герцберг, "Электронные спектры и строение многоатомных молекул" , 1969[6]
П. В. Елютин, "Теоретические основы квантовой радиофизики" , 2010[7]
В. А. Кизель, "Практическая молекулярная спектроскопия" , 1998[8]
A. K. Pradhan, S. N. Nahar, "Atomic Astrophysics and Spectroscopy" 2011[9]
Z. Rudzikas, "Theoretical Atomic Spectroscopy" , Cambridge, 2007[10]
Д.В.Стась и В.Ф.Плюснин "Квантовая механика молекул т.1 Атом НГУ Новосибирск 2008 [11]
Д.В.Стась и В.Ф.Плюснин "Квантовая механика молекул т.2 Простые молекулярные системы НГУ Новосибирск 2011 [12]
W. S. Struve, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy" , 1989[13]
И. И. Собельман, "Введение в теорию атомных спектров" 1963[14]
В. И.Тюлин, "Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул (введение в теорию)" , 1987[15]
А.А. Мальцев, "Молекулярная спектроскопия" , М., 1980[16]
В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев, "Теория строения молекул" , 1997 [17]
А. М. Правиков, "Фотопроцессы в молекулярных газах" , 1992[18]
С. Э. Фриш, "Оптические спектры атомов 1963[19]

Учебники по квантовой механике:

- В. Б.Берестецкий, Е. М.Лифшиц, Л. П. Питаевский, "Теоретическая физика. Т.4. Квантовая электродинамика" ,М.,Наука, 1989 [20]
Г. Бете, Э. Солпитер "Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами" , 1960 М., ГИФМЛ [21]
Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, "Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика. Нерелятивистская

теория" ,1989[22]

А. А. Соколов, В. М. Тернов и В. Ч. Жуковский, "Квантовая механика" ,1979 [23]

В.Г. Левич, Ю. А. Вдовин и В. А. Мямлин, "Курс теоретической физики. Том 2. Квантовая механика. Квантовая статистика и физическая кинетика" , 1971[24]

В.Г. Левич, "Курс теоретической физики. Том 1." , 1971[24]

У.Флайгер, "Строение и динамика молекул т.1,2" ,М.: Мир, 1978[25]

Дополнительные учебники по спектроскопии:

В.А.Артамонов и Ю.Л.Словохотов "Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии [26]

Ф. Банкер, "Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия" , М.: Мир, 1981 [27]

W. Demtröder "Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation" 2003[28]

A. Corney, "Atomic and Laser Spectroscopy" 2006 [29]

Г. Герцберг, "Спектры и строение простых свободных радикалов" ,1974,[30]

Н. А. Поклонский, "Точечные группы симметрии" , 2003 [31]

П. В. Елютин, "Теоретические основы квантовой радиофизики" , МГУ, М, 2010[7]

П. В. Елютин и В. Д. Кривченков, "Квантовая механика с задачами" , Физматлит, М, 2001[32]

Справочники:

Д. А. Варшалович, А. Н. Москалёв и В. К. Херсонский, "Квантовая теория углового момента" , Л.: Наука, 1975 [33]

К. С. Краснов "Молекулярные постоянные неорганических соединений" ,Л., Химия [34]

Х. Окабе, "Фотохимия малых молекул" , М.: Мир, [35]

А. А. Радциг и Б. М. Смирнов, "Справочник по атомной и молекулярной физике" , 1980[36]

Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер и Е. П. Крайнов, "Колебательные спектры многоатомных молекул" ,М.: Наука,1970 [37]

А. М. Прохоров (ред.), "Справочник по лазерам (в двух томах)" , М.,Сов.радио, 1978 [38]

Хотелось бы достать электронные версии:

Ф. Банкер и П. Йенсен, "Симметрия молекул и спектроскопия" , М., Мир, 2004

А. В. Буренин, "Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики" , изд. 2-е. Н.Новгород, ИПФ РАН, 2006, 368 с.

Г. Герцберг, "Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул" ,1949[4]

У. Флайгер, "Строение и динамика молекул т.1,2" ,М.: Мир, 1978[25]

Ю. А. Пентин и Г. М. Курамшина, "Основы молекулярной спектроскопии" , М: Мир, 2008.

Тема 1

Испускание и поглощение света

19. Регулярно рассказывайте неверные доказательства, но делайте это как можно правдоподобнее, так, чтобы у большинства студентов не возникло никаких сомнений в правильности этих доказательств. Убеждайте слушателей в истинности неверных заключений, придавайте им не математический, а, например, философский характер. Лекторы с утонченным вкусом могут попытаться придать своим рассуждениям лингвистический или историко-географический оттенок.

"Руководство по чтению лекций", А. И. Храбров

1.1 "Золотое правило" Ферми

1.1.1 Перходы между дискретными уровнями

Сначала рассмотрим такую задачу: имеется двухуровневая система, и требуется найти вероятность перехода из нижнего состояния i в верхнее состояние f под действием периодического возмущения. Волновые функции этих состояний имеют вид:

$$\begin{aligned}\Psi_i(\mathbf{r}, t) &= \varphi_i(\mathbf{r}) \exp\left\{-i/\hbar \int^t E_i dt\right\}, \\ \Psi_f(\mathbf{r}, t) &= \varphi_f(\mathbf{r}) \exp\left\{-i/\hbar \int^t E_f dt\right\},\end{aligned}$$

каждая из которых является решением уравнения Шредингера

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{init}(\mathbf{r})\right)}_{=\hat{H}}\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi, \quad (1.1)$$

при этом функции $\varphi_i(\mathbf{r})$ и $\varphi_f(\mathbf{r})$ являются решением стационарного уравнения Шредингера: $\hat{H}\varphi_i(\mathbf{r}) = E_i\varphi_i(\mathbf{r})$ и $\hat{H}\varphi_f(\mathbf{r}) = E_f\varphi_f(\mathbf{r})$. Здесь \mathbf{r} — совокупность всех координат системы.

В момент времени $t = 0$ появилось возмущение ¹

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} 0, & \text{если } t < 0, \\ \hat{V}(\mathbf{r})e^{i\omega t}, & \text{если } t \geq 0. \end{cases} \quad (1.2)$$

Ищем волновую функцию верхнего состояния в виде:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = C_i(t)\Psi_i(\mathbf{r}, t) + C_f(t)\Psi_f(\mathbf{r}, t),$$

¹Это упрощение, оператор возмущения должен быть эрмитовым, $[\hat{V}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + \hat{V}^*(\mathbf{r})e^{i\omega t}]/2$. Напоминаю, эрмитовость оператора означает действительность его собственных значений, для эрмитового оператора транспонированная матрица совпадает с комплексно-сопряженной.

где $C_i(t)$ и $C_f(t)$ — зависящие от времени коэффициенты, начальные условия имеют вид: $C_i(t \leq 0) = 1$ и $C_f(t \leq 0) = 0$. Подставляем ее в уравнение Шредингера (1.1), домножаем слева на $\Psi_f(\mathbf{r}, t)$, и интегрируем по пространственным координатам:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | (\hat{H} + \hat{V}(\mathbf{r})e^{i\omega t}) | C_i(t)\Psi_i + C_f(t)\Psi_f \rangle &= \langle \Psi_f | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | C_i(t)\Psi_i + C_f(t)\Psi_f \rangle \rightarrow \\ E_f C_f(t) + C_i(t)e^{i(\omega - \omega_{if})t} V_{if} + \underline{C_f(t)e^{i\omega t} V_{ff}} &= C_f(t)E_f + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_f(t) \rightarrow \\ \dot{C}_f(t) &= -\frac{i}{\hbar} C_i(t) V_{if} e^{i(\omega - \omega_{if})t}, \end{aligned} \quad (1.3)$$

где $E_{if} \equiv E_f - E_i = \hbar\omega_{if} > 0$ и $V_{if} \equiv \langle \varphi_f(\mathbf{r}) | \hat{V}(\mathbf{r}) | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle$. Предполагается, что $|\omega_{if}| \ll \omega$, то есть частота излучения намного больше расстройки резонанса, и поэтому можно пренебречь быстроосциллирующим подчеркнутым слагаемым.² Нам требуется найти вероятность перехода в приближении теории возмущений, т.е. в выражении (1.3) считаем, что $C_i(t) = 1$, и получаем

$$P(t) = \left| \int_0^t \dot{C}_f dt \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t V_{if} e^{i(\omega - \omega_{if})t'} dt' \right|^2 = \frac{V_{if}^2 t^2}{\hbar^2} F(t, \omega). \quad (1.4)$$

Здесь введена функция

$$F(t, \omega) = \frac{|e^{i(\omega - \omega_{if})t} - 1|^2}{t^2(\omega - \omega_{if})^2} = \left[\frac{\sin((\omega - \omega_{if})t/2)}{(\omega - \omega_{if})t/2} \right]^2.$$

Пусть нам нужно вычислить вероятность $P(t)$ с учетом распределения излучения по частотам $g(\omega)$, нормированным на единицу, $\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 1$. Усредняем вероятность перехода по спектру излучения:

$$\langle F(t) \rangle = \int_0^\infty F(t, \omega) g(\omega) d\omega = \int_0^\infty g(\omega) \left[\frac{\sin((\omega - \omega_{if})t/2)}{(\omega - \omega_{if})t/2} \right]^2 d\omega = \frac{2}{t} \int_{-Z_{if}}^{+\infty} g(Z + Z_{if}) \frac{\sin^2 Z}{Z^2} dZ = \frac{2\pi}{t} g(\omega_{if}). \quad (1.5)$$

Здесь сделана замена $Z \equiv (\omega - \omega_{if})t/2$. Мы также учли, что главный вклад в интеграл дает область $Z \approx 0$, поэтому считаем, что $g(Z + Z_{if}) \approx g(Z_{if})$, см. рис. 1.1. Оставшийся интеграл — табличный, $\int_{-\infty}^{+\infty} (\sin Z/Z)^2 dZ = \pi$. Сравниваем подчеркнутые выражения и видим, что функцию $F(t, \omega)$ можно, с точностью до множителя, считать дельта-функцией:

$$F(t, \omega) = \frac{2\pi}{t} \delta(\omega - \omega_{if}). \quad (1.6)$$

Окончательно, уравнение (1.4) для вероятности перехода в единицу времени примет вид³:

$$W \equiv P(t)/t = \left(\frac{V_{if} t}{\hbar} \right)^2 \frac{F(t, \omega)}{t} = 2\pi \frac{V_{if}^2}{\hbar^2} \delta(\omega - \omega_{if}). \quad (1.7)$$

Это и есть "золотое правило Ферми" (N 1). Как видим, скорость перехода W , то есть вероятность перехода в единицу времени, постоянна, то есть не зависит от времени.⁴

Существует еще вывод этого "золотого правила" в задаче, в которой возмущение не периодическое, а это просто шум. Я его рассказывать не буду, но результат (1.7) оказывается правильным и в этом случае, просто полученную вероятность надо интегрировать по спектру излучения.⁵

²А если бы мы взяли оператор возмущения в эрмитовой форме, то получили бы $\dot{C}_f = -i[\hat{V}_{if}(r)e^{-i(\omega + \omega_{if})t} + \hat{V}_{if}^*(r)e^{i(\omega - \omega_{if})t}]/2$. Очевидно, что вклад в вероятность дает только резонансное слагаемое, $\omega \approx \omega_{if}$, его и оставляем.

³Напоминаем полезное свойство дельта-функции: $\delta(ab) = \delta(b)/|a|$.

⁴В литературе обычно и вероятность P , и скорость W называют вероятностью, что неточно. P и W — это от английского слова probability и немецкого слова Wahrscheinlichkeit, оба переводятся как "вероятность".

⁵Шум: $V(t) = V_0 \xi(t)$, $\langle \xi(t) \rangle = 0$, $\langle \xi^2(t) \rangle = 1$. Его свойства: $\langle \xi(t) \xi^*(t - \tau) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega$ (теорема Винера-Хинчина). Средняя вероятность перехода: $\langle W \rangle = 2\pi V_{if}^2 S(-\omega_{if})/\hbar^2$.

В этом выводе использовалась теория возмущений, $C_f(t) \ll 1$. Если же она неприменима, то возникает несколько задач. Например, если возмущение действует долго, в результате чего условие $C_f(t) \ll 1$ нарушается, то следует либо решать уравнения Блоха. Если же это условие нарушается за очень короткое время, надо рассматривать задачу о "внезапном" включении сильного возмущения (время включения $\tau \ll \omega_{if}^{-1}$).

1.1.2 Переходы в непрерывный спектр

Немного другая задача — это "золотое правило" Ферми (N 2) для переходов в непрерывный спектр. Это, например, фотоионизация — процесс, при котором после поглощения фотона из атома (или молекулы) вылетает электрон (или несколько).

Обозначим спектр света $g(\omega)$ и предположим, что внутри этого распределения находится множество поглощающих переходов. Причем спектральная ширина каждого из них много меньше ширины распределения $g(\omega)$. Тогда, согласно (1.7),

$$\langle W \rangle = \int W g(\omega) d\omega = \int g(\omega) \sum_f \frac{2\pi V_{if}^2}{\hbar^2} \delta(\omega - \omega_{if}) d\omega = \frac{2\pi V_{if}^2}{\hbar^2} \sum_f g(\omega_{if}). \quad (1.8)$$

Мы здесь предположили, что матричные элементы V_{if}^2 примерно одинаковы для всех переходов. Предположим также, для простоты, что поглощающие переходы расположены равномерно, и расстояние между ними в спектре равно $\Delta\omega'$. Тогда

$$\sum_f g(\omega_{if}) = \frac{1}{\Delta\omega'} \sum_f g(\omega_{if}) \Delta\omega' = \frac{1}{\Delta\omega'} \int g(\omega) d\omega, \quad (1.9)$$

Величину $\Delta\omega'^{-1}$ обозначим $dN/d\omega$ — это плотность конечных состояний (количество состояний на единицу частоты) вблизи частоты кванта ω . Сравнивая (1.8) и (1.9), получаем

$$W = \frac{2\pi V_{if}^2}{\hbar^2} \frac{dN}{d\omega}. \quad (1.10)$$

Таким образом, для переходов в непрерывный спектр "золотое правило" меняется так: дельта-функцию в выражении (1.7) заменяют на плотность конечных состояний $dN/d\omega$.

1.2 * Уширение спектральных линий Лоренца и Доплера

Различают однородное и неоднородное уширения спектральных линий. Например, Лоренцево уширение — однородно, потому что нет экспериментальных способов отнести излучение с определенной частотой к какой-либо определенной группе атомов. Напротив, Доплеровское уширение — неоднородно, потому что такое отнесение выполнить можно.

Лоренцево уширение бывает ударным (столкновительным) и естественным. Первое связано с взаимодействием между частицами, второе — со спонтанным распадом наблюдаемого состояния.

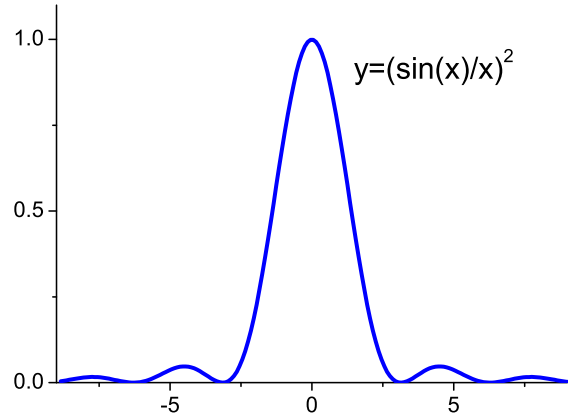


Рис. 1.1. Эта функция имеет максимум и быстро убывает в стороне от него.

1.2.1 * Столкновительное уширение

Форму спектральной линии для столкновительного уширения обычно получают, считая, что столкновения с другими частицами приводит к сбою фазы у частицы, находящейся в исходном состоянии. Другими словами, в выражениях (1.4,1.5) вместо ω_{if} следует написать $\omega_{if} + \delta\omega$, где $\delta\omega$ — фаза, постоянная между столкновениями и случайно меняющаяся во время столкновения. Принято считать, что вероятность избежать соударения экспоненциально зависит от времени пролета, $e^{-t/\tau}$ (частный случай распределения Пуассона), где τ — характерное время между столкновениями. Эту же мысль можно высказать и так: распределение по временам пролета t имеет вид $(1/\tau) e^{-t/\tau}$. Или же так: автокорреляционная функция для фазы $\delta\omega$ равна $\langle \delta\omega(x)\delta\omega^*(x-t) \rangle = e^{-t/\tau}$. После некоторой математики получают[39], что спектральная линия имеет Лоренцеву форму:

$$\mathcal{L}(\omega, \omega_{if}, 1/\tau) = \frac{1/\pi\tau}{(\omega - \omega_{if})^2 + (1/\tau)^2}. \quad (1.11)$$

которую нормирована на единицу при интегрировании по частотам, $\int_0^\infty \mathcal{L}(\omega, \omega_{if}, 1/\tau) d\omega = 1$.

Предположим, что состояния, между которыми происходит переход, уширяются по-разному, с временами τ_i и τ_f . В этом случае в (1.11) надо подставить $1/\tau = 1/\tau_i + 1/\tau_f$.

1.2.2 * Естественное уширение

Естественное уширение тоже имеет Лоренцеву форму, и происходит вследствие оптического перехода. Чтобы получить форму спектральной линии для естественного уширения, изменим немного вывод "золотого правила" (1.7). Этот вывод получен в первом порядке теории возмущений в предположении, что населенность начального состояния i остается неизменной, $|C_i(t)| = 1$. Откажемся от этого предположения, и будем учитывать изменение населенности основного состояния. Уравнение распада состояния i имеет вид:

$$d|C_i|^2/dt = - \underbrace{\sum_k}_{\equiv A} A_{ik} |C_i|^2, \quad \leftrightarrow \quad C_i(t) = C_i(0)e^{-At/2}. \quad (1.12)$$

Здесь A — скорость (обратное время) распада состояния i , равное сумме скоростей распада из состояния i в различные нижележащие состояния k , причем состояние f — только одно из этих состояний. Подставляя это выражение в (1.3) и интегрируя, получаем для вероятности перехода в состояние f

$$P_{if}(t) = \frac{V_{if}^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i(\omega - \omega_{if})t' - At'/2} dt' \right|^2 = \frac{V_{if}^2}{\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega - \omega_{if})t - At/2}}{A/2 - i(\omega - \omega_{if})} \right|^2 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi V_{if}^2}{\hbar^2} \underbrace{\left[\frac{A/2\pi}{(\omega - \omega_{if})^2 + (A/2)^2} \right]}_{\mathcal{L}(\omega, \omega_{if}, A/2)} \frac{1}{A}, \quad (1.13)$$

где интеграл взят из приложения А.5, а выражение в квадратных скобках — это Лоренцовский контур (1.11). Как видно из выражения, вероятность перехода на больших временах становится постоянной. Это естественно, ведь у нас нет теории возмущений. Когда мы берем большие времена $At \rightarrow \infty$, мы подразумеваем, что процесс поглощения уже закончился, населенность состояния i равна нулю, а в состояние f перешла какая-то доля атомов. Эта доля равна

$$P_{if}(t \rightarrow \infty) = |C_f|^2 / \sum_k |C_k|^2 = A_{if} / \sum_k A_{ik} = A_{if}/A. \quad (1.14)$$

Здесь, как и выше, суммирование происходит по всем состояниям k , расположенным ниже состояния i . Сравнивая (1.13) и (1.14), получаем, что

$$A_{if} = 2\pi \frac{V_{if}^2}{\hbar^2} \mathcal{L}(\omega, \omega_{if}, A/2). \quad (1.15)$$

Это выражение было бы правильно, если бы для вылетевшего фотона было бы возможно одно единственное состояние. Но это не так: как бы ни было мало A , описываемая выражением в квадратных скобках спектральная линия содержит большое количество состояний f . Например, имеющих частоту ω_{if} и отличающихся между собой только направлением волнового вектора. И значит, как уже обсуждалось в разделе 1.1.2, вместо этого выражения следует подставить плотность конечных состояний $dN/d\omega$. А вот если бы нас интересовал спектр спонтанного излучения $dA_{if}/d\omega$, то выражение (1.15) нужно было бы просто умножить на $dN/d\omega$. Вычисление величины $dN/d\omega$ будет сделано позже, см. выражение (2.3).

Главный вывод из сравнения (1.11) и (1.13) состоит в том, что в выражение для Лоренцевского контура (1.11) надо подставлять

$$1/\tau = A/2 + 1/\tau_i + 1/\tau_f. \quad (1.16)$$

Что здесь важно понять: естественное и столкновительное уширения (оба — однородные) характеризуются временами $1/A$ и τ , соответственно, но из-за разной природы этих уширений их вклад в Лоренцевский контур разный.

1.2.3 * Допплеровское уширение.

Если распределение молекул по скоростям Максвелловское:

$$P(v_x) \sim \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right), \quad (1.17)$$

где m и v_x — масса и x -компонента скорости частицы, k — постоянная Больцмана и T — температура, а ширина линии поглощения определяется продольным эффектом Доплера,⁶ $\Delta\omega/\omega_{if} = v_x/c$, то спектр линии поглощения имеет вид:⁷

$$\mathcal{D}(\omega, \omega_{if}, \Delta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{if})^2}{\Delta^2}\right), \quad (1.18)$$

где $\Delta = \Delta_D$, а $\Delta_D = \omega_{if}\sqrt{2kT/mc^2}$. Здесь ω_{if} — частота в максимуме Допплеровского контура. Этот спектр нормирован на единицу, $\int \mathcal{D}(\omega, \omega_{if}, \Delta) d\omega = 1$.

Если же спектральная ширина возбуждающего излучения Δ_R сопоставима с Δ_D , то следует в выражении (1.18) надо использовать $\Delta^2 = \Delta_D^2 + \Delta_R^2$. Здесь подразумевается, что спектр излучения — тоже Гауссиан, то есть пропорционален функции $\exp[-(\omega - \omega_{if})^2/\Delta_R^2]$. Этот результат очевиден: свертка (конволюция) двух Гауссианов⁸ (спектра поглощения и спектра излучения, оба уширения — неоднородные) — это тоже Гауссиан. Такое правило сложения ширин двух Гауссианов подразумевает, что они никак не скоррелированы. Но, что интересно, если мы рассматриваем двухфотонное поглощение, то форма спектральной линии будет описываться выражением (1.18), в котором[40]

$$\Delta^2 = \Delta_D^2 + 2\Delta_R^2. \quad (1.19)$$

И это при том, что два поглощенных фотона не просто скоррелированы — они идентичны.

1.2.4 * Уширение Войта

Если имеются одновременно и Допплеровское, и Лоренцевское уширение, то форма спектральной линии описывается сверткой этих двух распределений:

$$\mathcal{L} * \mathcal{D} = \int_0^\infty \mathcal{L}(\omega - \omega', \omega_{if}, 1/\tau) \mathcal{D}(\omega', \omega_{if}, \Delta) d\omega'. \quad (1.20)$$

⁶Между прочим, существует еще и поперечный эффект Доплера.

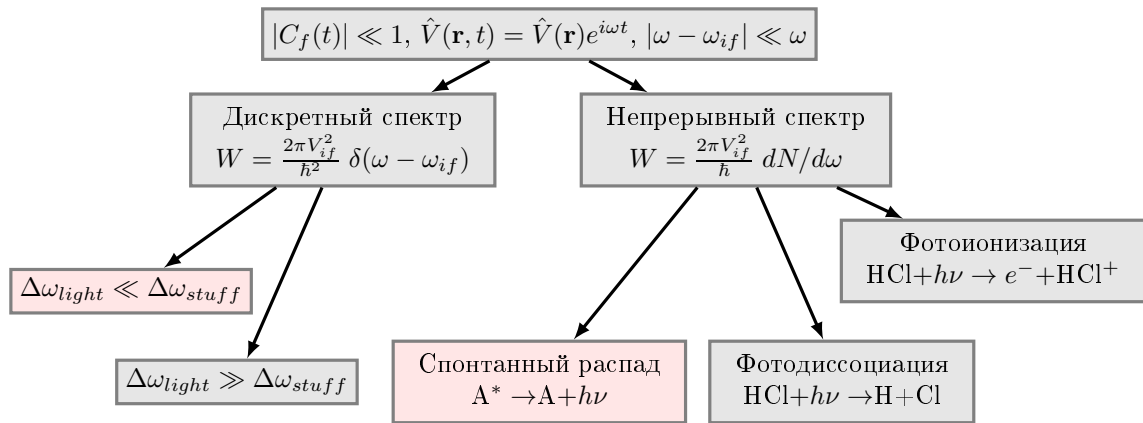
⁷Для справки: $\int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$.

⁸В англоязычной литературе Гауссиан часто называют "bell curve".

Получающиеся в результате интегрирования выражение называется профилем Войта.⁹ Если $1/\tau \gg \Delta$, то оно переходит в распределение Лоренца, а если $1/\tau \ll \Delta$, то оно переходит в распределение Доплера. Интересно, что свертка двух нормированных на единицу распределений тоже нормировано на единицу, $\int \mathcal{L} * \mathcal{D} d\omega = 1$.

1.2.5 "Золотое правило" в спектроскопии

Задачи, для которых используются правила Ферми в спектроскопии, показаны на этой схеме ($\Delta\omega_{light}$ и $\Delta\omega_{stuff}$ — спектральные ширины света и молекулы, соответственно):



На этой схеме самые важные для данного курса задачи отмечены розовым. Переходы между дискретными состояниями наблюдаются как узкие линии поглощения (или испускания), и поэтому изучение таких переходов часто называется спектроскопией высокого разрешения. А переходы в непрерывный спектр наблюдаются как очень широкие линии поглощения (или испускания), и поэтому изучение таких переходов — спектроскопия низкого разрешения.

"Золотым правилом" обычно пользуются, используя следующие два правила.

Правило 1.

Когда мы имеем дело с поглощением света, нас обычно интересует сечение поглощения.

Если спектр излучения является пренебрежимо узким по сравнению со спектром поглощения, то в "золотое правило" (1.7) вместо δ -функции надо подставить нормированный на единицу профиль спектра поглощения атома (молекулы). Например, Доплеровский $\mathcal{D}(\omega, \omega_{if}, \Delta)$ из (1.18), или же Лоренцовский $\mathcal{L}(\omega, \omega_{if}, 1/\tau)$ из (1.11). Это, например, опыты с поглощением излучения лазера. Узкополосное излучение получается также в спектрометрах, где для получения узкого спектра излучения используются призмы и дифракционные решетки.

Если же спектр поглощения является пренебрежимо узким по сравнению с шириной спектра излучения, то в "золотое правило" (1.7) вместо δ -функции надо подставить нормированный на единицу профиль спектра излучения. Это, например, опыты с поглощением излучения широкополосной лампы. Наконец, если спектры излучения и поглощения сопоставимы по ширине, то в "золотом правиле" следует использовать свертку этих спектров.

Это правило — приближительное и получается следующим образом. Домножаем "золотое правило" (1.7), например, на $\mathcal{D}(\omega_{if}, \bar{\omega}_{if}, \Delta)$, и интегрируем по ω_{if} . То есть, в этом примере у нас узкополосное излучение и Доплеровское распределение молекул с максимумом около $\bar{\omega}_{if}$. Получаем:

$$W \approx \int \mathcal{D}(\omega_{if}, \bar{\omega}_{if}, \Delta) W d\omega_{if} = \int 2\pi \frac{V_{if}^2}{\hbar^2} \delta(\omega - \omega_{if}) \mathcal{D}(\omega_{if}, \bar{\omega}_{if}, \Delta) d\omega_{if} = 2\pi \frac{V_{if}^2}{\hbar^2} \mathcal{D}(\omega, \bar{\omega}_{if}, \Delta) \quad (1.21)$$

Как видим, здесь использовано приближение, что можно пренебречь зависимостью W от ω_{if} .

⁹Voigt

Правило 2.

Когда мы имеем дело со спонтанным излучательным распадом возбужденного состояния атома (молекулы), то обычно нас интересует время распада этого состояния.

В этом случае, как уже описано в разделе 1.1.2, в "золотое правило" (1.7) вместо δ -функции надо плотность конечных состояний фотона $dN/d\omega$, см. выражение (2.3).

1.2.6 ** Закон радиоактивного распада

Обычно считается, что распад квазистационарного состояния происходит по экспоненциальному закону, по "закон радиоактивного распада". Всегда ли это так? Один из возможных ответов: "закон радиоактивного распада" осуществляется тогда и только тогда, когда распределение системы по энергии является Лоренцовским (1.11), причем входящее в (1.11) время распада $1/\tau$ должно равняться времени распада этого состояния.

Приведем пример[41], когда экспоненциального закона нет. Пусть атом спонтанно распадается из второго возбужденного состояния в первое возбужденное состояние, а оттуда — в основное состояние, $|2\rangle \rightarrow |1\rangle \rightarrow |0\rangle$. Это называется "каскадный распад". Будем предполагать, что у нас ширина спектральной линии — естественная, то есть определяется спонтанным распадом. Пусть времени распада верхнего состояния τ_2 существенно больше времени распада нижнего состояния τ_1 , то есть $\tau_2 \gg \tau_1$. Мы измеряем энергию и время появления второго кванта. В результате первого распада состояние 1 заселено не "по Лоренцу", (его распределение по частоте — это "узкий" Лоренц с шириной то ли $1/\tau_1 + 1/\tau_2$, см. (1.16), то ли $1/\tau_2$, то ли $\sqrt{(1/\tau_1)^2 + (1/\tau_2)^2}$, надо разобраться...), а для экспоненциального закона распада состояния 1 необходимо, чтобы оно было заселено "по Лоренцу" с шириной $1/\tau_1$. В результате закон распада состояния 1 может не иметь ничего общего с экспонентой.

Но если же $\tau_2 \ll \tau_1$, то закон распада состояния 1 — экспоненциален.



Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике, стр. 319[41]



- 1) Теоретические основы квантовой радиофизики, лекция L03. [7]
- 2) Лекции по квантовой электронике, Л. 2 [42]
- 3) Principles of Lasers, стр. 45. [39]
- 4) Spectroscopy of Low Temperature Plasma, p. 31[43]
- 5) The effect of laser linewidth on two-photon absorption rates. [40]
- 6) Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation. [28]

1.3 Операторы, вызывающие оптические переходы

1.3.1 Пересчет полей и потенциалов в плотность фотонов

В любом подходе, на начальном этапе используются либо поля (электрическое \mathcal{E} и магнитное \mathcal{B}), либо вектор-потенциал \mathcal{A} . Пусть, для конкретности, мы используем оператор возмущения, в котором используется электрическое поле световой волны \mathcal{E} , оно обычно пишется в виде $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos(kx + \varphi)$.

Связь между числом фотонов и величиной электрического поля \mathcal{E}_0 ищется так: энергию излучения можно вычислять классически и квантовомеханически:

$$\int_V \frac{\langle \mathcal{E}^2 + \mathcal{B}^2 \rangle}{8\pi} dV = \int_V \frac{\langle \mathcal{E}^2 \rangle}{4\pi} dV = \frac{\langle \mathcal{E}^2 \rangle V}{4\pi} = \hbar\omega N, \quad (1.22)$$

где N — число фотонов, и V — объем. Здесь считается само собой разумеющимся, что средние энергии магнитного и электрического поля равны, $\langle \mathcal{E}^2 \rangle = \langle \mathcal{B}^2 \rangle$.¹⁰ А если мы используем вектор-потенциал \mathcal{A} , то из определения вектор-потенциала

$$\mathcal{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{A} \quad (1.23)$$

¹⁰И кстати, для справок, энергия фотона: $E = h\nu = \hbar\omega = cp = \hbar k = \hbar c/\lambda$.

можно понять, что средний квадрат этого потенциала равен, с точностью до множителя, среднему квадрату электрического поля:

$$\langle \mathcal{E}^2 \rangle = (\omega/c)^2 \langle \mathcal{A}^2 \rangle. \quad (1.24)$$

Напоминаем, что потенциалы φ и \mathcal{A} , и поля \mathcal{E} и \mathcal{B} , все они удовлетворяют уравнению

$$\square \mathcal{E} = 0, \quad \text{где} \quad \square \equiv \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)}_{=\nabla^2 \equiv \Delta}.$$

И значит, в отсутствие зарядов ($\nabla\varphi = 0$) решение имеет вид:

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}. \quad (1.25)$$

1.3.2 Метод вторичного квантования Фока: операторы рождения и уничтожения

Дальнейшее изложение предполагает, что читатель знаком с методом вторичного квантования Фока. Состояния многочастичной квантовой системы можно задавать, указывая число частиц в каждом из одночастичных состояний (а каждое состояние характеризуется числами заполнения). Вектора состояний с определенными числами заполнения образуют базис в пространстве Фока.

Этот метод часто применяется в задаче про гармонический осциллятор, один квант возбуждения которого можно считать частицей-бозоном, и для квантов светового излучения. В случае светанбор чисел заполнения выгладит так: $N(k_{a,n,\lambda}), \dots$, где a, n, λ — целые числа ($a = x, y, z$ — направление оси, $n = n_1, n_2, n_3$ — длина k -вектора, $\lambda = 0, 1$ — поляризация, характеризующие волновой вектор $k_{a,n,\lambda}$, при этом $N(k_{\dots})$ — количество фотонов, имеющих такой волновой вектор. В дальнейшем изложении эти числа заполнения обозначаются либо $\vec{k}\lambda$, либо (только в данном подразделе) просто индексами n или k , являющимся сокращением от $\vec{k}\lambda$.

Приведем основные формулы метода для бозонов (в частности, для фотонов). Операторы рождения и уничтожения частиц в заданных одночастичных состояниях:

$$\hat{a}_n |N_1 N_2 \dots N_n \dots\rangle \equiv \sqrt{N_n} |N_1 N_2 \dots N_n - 1 \dots\rangle, \quad (1.26)$$

$$\hat{a}_n^+ |N_1 N_2 \dots N_n \dots\rangle \equiv \sqrt{N_n + 1} |N_1 N_2 \dots N_n + 1 \dots\rangle. \quad (1.27)$$

Алгебра операторов рождения и уничтожения задается соотношениями

$$[\hat{a}_n^+, \hat{a}_k^+] = [\hat{a}_n, \hat{a}_k] = 0, \quad [\hat{a}_n, \hat{a}_k^+] = \delta_{nk},$$

здесь $[a, b] = ab - ba$. Оператор числа частиц, согласно (1.26) и (1.27), имеет вид

$$\hat{N} = \sum_n \hat{a}_n^+ \hat{a}_n. \quad (1.28)$$

Гамильтониан излучения имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{изл}} = \sum_{\vec{k}\lambda} \frac{\hbar c |\vec{k}|}{2} \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\vec{k}\lambda} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda} \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ \right) = \sum_{\vec{k}\lambda} \hbar \omega_{(\vec{k}\lambda)} \left(1/2 + \hat{N}_{\vec{k}\lambda} \right), \quad (1.29)$$

здесь первое слагаемое дает энергию нулевых колебаний электромагнитного поля, если речь идет о световой волне. Например, независящая от времени часть оператора электрического поля, в соответствии с решением (1.25), в формализме Фока имеет вид:

$$\mathcal{E} = \sum_{\vec{k}\lambda} C_{\vec{k}\lambda} \mathbf{e}_{\vec{k}\lambda} \left[\hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ e^{-i\vec{k}\vec{r}} \right], \quad (1.30)$$

здесь $\mathbf{e}_{\vec{k}\lambda}$ — единичный вектор в направлении электрического поля. Этот оператор не коммутирует с оператором числа фотонов, и поэтому при учете такого взаимодействия возможны переходы между состояниями с разными числами фотонов — процессы излучения и поглощения. Находим нормировочный множитель $C_{\vec{k}\lambda}$. Используя (1.29), вычисляем средний квадрат электрического поля:

$$\langle \mathcal{E}^2 \rangle = \sum_{\vec{k}\lambda} C_{\vec{k}\lambda}^2 \left[\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\vec{k}\lambda} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda} \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ \right] = 2 \sum_{\vec{k}\lambda} C_{\vec{k}\lambda}^2 \left[\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\vec{k}\lambda} + 1/2 \right] = 2 \sum_{\vec{k}\lambda} C_{\vec{k}\lambda}^2 (N_{\vec{k}\lambda} + 1/2),$$

где $N_{\vec{k}\lambda}$ — количество фотонов с квантовыми числами $\vec{k}\lambda$.

Приравниваем это выражение выражению из классики для энергии электромагнитного поля (1.22):

$$\langle \mathcal{E}^2 \rangle = 4\pi\hbar\omega_0 N/V = 2 \sum_{\vec{k}\lambda} C_{\vec{k}\lambda}^2 (N_{\vec{k}\lambda} + 1/2), \quad (1.31)$$

где учтено, что в классике всегда $N \gg 1$, и получаем нормировочный множитель

$$C_{\vec{k}\lambda} = \sqrt{2\pi\hbar\omega/V}, \quad \text{где } \omega = c|\vec{k}|. \quad (1.32)$$

Оператор, вызывающего оптические переходы, можно записать тремя различными способами. Рассмотрим их в порядке возрастания сложности (= строгости).

1.3.3 Оптический переход, способ 1: $r\mathcal{E}$ -форма классического оператора

Проще всего взять выражение для энергии взаимодействия магнитного \mathbf{B} и электрического \mathcal{E} полей с системой зарядов из классической электродинамики

$$\hat{V} = \underbrace{-\mathbf{d} \cdot \mathcal{E}}_{E1} - \underbrace{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}}_{M1} - \underbrace{\frac{1}{6} \sum_{ij=1}^3 D_{ij} \nabla_i \mathcal{E}_j}_{E2} + \underbrace{\frac{e^2}{8mc^2} [\mathbf{r} \times \mathbf{B}]^2}_{M2} + \dots, \quad (1.33)$$

и использовать его как оператор возмущения. В этом выражении \mathbf{d} , $\boldsymbol{\mu}$ и D_{ij} обозначают операторы электрического, магнитного дипольных моментов и тензора электроквадрупольного момента всего вещества, соответственно. А слагаемые соответствуют электро-дипольному (E1), магнитно-дипольному (M1), электро-квадрупольному (E2), и магнитно-квадрупольному взаимодействиям (M2), соответственно. В предпоследнем слагаемом подразумевается двойное суммирование по декартовым осям. Заметим, что все моменты атома или молекулы, (\mathbf{d} , \mathbf{r} , $\boldsymbol{\mu}$, D_{ij} , ...) подразумевают суммирование по всем заряженным частицам.

Интересно, что операторы дипольных взаимодействий E1 и M1 отличаются главным образом величиной взаимодействующего с полем момента. Если записать эти операторы в атомных единицах ($e = m_e = \hbar = 1$), то окажется, что в случае M1 взаимодействие в $\alpha \approx 1/137$ раз слабее, чем E1. Так, магнитный момент электрона пропорционален магнетону Бора μ_B :

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad \text{где } \mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2mc} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m_e^2} \underbrace{\frac{e^2}{\hbar c}}_{=\alpha}, \quad (1.34)$$

который пропорционален постоянной тонкой структуры α . И значит, электро-дипольные переходы E1 вероятнее магнитно-дипольных M1 в α^2 раз.¹¹

Пусть нас интересует вероятность электродипольного перехода E1. Оператором возмущения, вызывающим переход, является первое слагаемое в (1.7). Такая запись оператора для E1-взаимодействия

¹¹Этот результат можно понять, например, из выражения для силы Лоренца: $\mathbf{F} = e(\mathcal{E} + (1/c)\mathbf{v} \times \mathbf{B})$. В системе СГСЭ средние напряженности электрического и магнитного полей равны, $\langle \mathcal{E}^2 \rangle = \langle \mathbf{B}^2 \rangle$, зато магнитная сила меньше электрической в v/c раз. Если мы перейдем к атомным единицам ($e = m_e = \hbar = 1$), то множитель v/c трансформируется в множитель α .

называется rE -формой. Подставляем его в (1.7), и получаем выражение для скорости (вероятности в единицу времени) электродипольного возбуждения одного атома (молекулы):

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} | \langle f | \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{d} | i \rangle |^2 \delta(\omega_{if} - \omega). \quad (1.35)$$

Скалярное произведение можно представить в виде $\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{d} = \sqrt{\langle \mathcal{E}^2 \rangle} d_{(z)}$, где $d_{(z)}$ — это проекция дипольного момента молекулы на ось z , вдоль которой направлен вектор $\boldsymbol{\mathcal{E}}$.

С помощью выражения (1.22) пересчитываем электрическое поле в плотность фотонов

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} \underbrace{\frac{4\pi\hbar\omega N}{V}}_{\langle \mathcal{E}^2 \rangle} \underbrace{| \langle f | \mathbf{d}_{(z)} | i \rangle |^2}_{\equiv d_{(z)if}^2} \delta(\omega_{if} - \omega) = \frac{4\pi^2\omega N}{\hbar V} d_{(z)if}^2 \delta(\omega_{if} - \omega). \quad (1.36)$$

¹² Этот способ всем хорош для целей данного курса, кроме одного: этим способом нельзя получить вероятность спонтанного распада. Потому что если $\boldsymbol{\mathcal{E}} = 0$, то $W = 0$.

1.3.4 Оптический переход, способ 2: $r\mathcal{E}$ -форма в формализме Фока

Второй способ записать оператор возмущения состоит в том, чтобы, как и в первом способе, использовать (1.33), но вместо электрического и магнитного полей подставить их квантовые выражения, записанные в формализме Фока, см., (1.30). Этот подход способен описать спонтанный распад, потому что в нем используются операторы рождения и уничтожения фотонов:

$$\begin{cases} \hat{V} &= -\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}, \\ \boldsymbol{\mathcal{E}} &= \sum_{\vec{k}\lambda} C_{\vec{k}\lambda} \mathbf{e}_{\vec{k}\lambda} \left[\hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ e^{-i\vec{k}\vec{r}} \right], \\ C_{\vec{k}\lambda} &= \sqrt{2\pi\hbar\omega/V}. \end{cases} \rightarrow \begin{cases} V_{if}^2 &= | \langle f, N_{\vec{k}\lambda} \pm 1 | \sum_{\vec{k}\lambda} C_{\vec{k}\lambda} (\mathbf{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \mathbf{d}) \left[\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\pm e^{\mp i\vec{k}\vec{r}} \right] | i, N_{\vec{k}\lambda} \rangle |^2 \\ &= \underbrace{(2\pi\hbar\omega/V)}_{C_{\vec{k}\lambda}^2} N' \underbrace{| \langle f | \mathbf{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \mathbf{d} | i \rangle |^2}_{d_{(z)if}^2}, \end{cases} \quad (1.37)$$

здесь было использовано дипольное приближение, $e^{-i\vec{k}\vec{r}} \approx 1$. Были также использованы правила действия повышающего и понижающего операторов на волновую функцию света (1.26) и (1.27),

$$N' = \begin{cases} N_{\vec{k}\lambda}, & \text{если фотон поглощается, действует оператор } \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^- \\ N_{\vec{k}\lambda} + 1, & \text{если фотон испускается, действует оператор } \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+. \end{cases} \quad (1.38)$$

Переходы с $N_{\vec{k}\lambda} = 0$ и $N_{\vec{k}\lambda} > 0$ называют спонтанными и индуцированными, соответственно. Для спонтанного излучения, очевидно, $N' = 1$.

Три вида взаимодействия одного фотона с молекулой изображены на рис. 1.2. Если рассматривается задача о поглощении фотонов или о вынужденной эмиссии фотонов, то обычно $N_{\vec{k}\lambda} \gg 1$, и поэтому не имеет значения, писать ли $N_{\vec{k}\lambda} \pm 1$, $N_{\vec{k}\lambda} \pm 1/2$, или $N_{\vec{k}\lambda}$. Естественно, что в этом случае полученное в (1.37) выражение для V_{if}^2 даст тот же результат (1.36).

Если рассматривается задача о спонтанной эмиссии, то имеет смысл рассматривать только матричный элемент $\langle f, 1 | \hat{V} | i, 0 \rangle$ и поэтому в выражении (1.37) следует положить $N' = 1$.

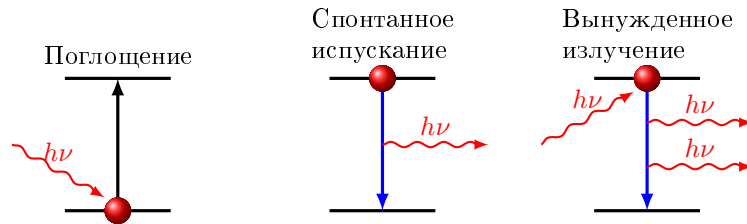


Рис. 1.2. Три вида однофотонного взаимодействия света с веществом. (absorption, spontaneous emission, stimulated emission). В последнем случае два испущенных фотона во всем идентичны поглощенному фотону.

¹²Черт! Потеряна двойка. Я написал правильный результат, но в выводе ошибка.

1.3.5 Оптический переход, способ 3: p -форма в формализме Фока

Этот, уже третий способ записать оператор возмущения состоит в том, чтобы, вместо разложения (1.33) использовать тоже классическое выражение, в котором вместо полей используется вектор-потенциал, записанный в формализме Фока.

Рассматриваем взаимодействие светового электромагнитного поля с заряженной частицей (масса m , заряд e). Для простоты, будем предполагать взаимодействие света с одним электроном (это избавит от суммирования по всем зарядам молекулы). Гамильтониан системы напишем в классическом виде:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\hat{\mathcal{A}})^2 + \hat{H}_{\text{изл.}}$$

Перепишем, учитывая кулоновскую калибровку, то есть в выражении $\nabla \cdot \mathcal{A} = (\nabla \cdot \mathcal{A}) + \mathcal{A} \cdot \nabla$ первое слагаемое справа равно нулю, и получаем:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e}{mc}\hat{\mathcal{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2mc^2}\hat{\mathcal{A}}^2 + \hat{H}_{\text{изл.}} \quad (1.39)$$

Испускание и поглощение фотона описываются, естественно, вторым и третьим слагаемыми. Второе слагаемое называется p -формой оператора взаимодействия света с веществом. Берем вектор-потенциал в виде:

$$\hat{\mathcal{A}} = \sum_{\vec{k}\lambda} C_{k\lambda} \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot [\hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ e^{-i\vec{k}\vec{r}}] \quad (1.40)$$

Выписываем главный по величине оператор взаимодействия — это второе слагаемое из выражения (1.39):

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc}\hat{\mathcal{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -\frac{e}{mc} \sum_{\vec{k}\lambda} C_{k\lambda} [\hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ e^{-i\vec{k}\vec{r}}] (\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \quad (1.41)$$

Дальнейшая математика аналогична той, что была в подходе 2. Правда, есть несколько усложнений. Так, матричный элемент оператора импульса нужно выразить через матричный элемент координаты:

$$\mathbf{p}_{12} = m\dot{\mathbf{r}}_{12} = i\frac{m}{\hbar}(E_1 - E_2)\mathbf{r}_{12} = \frac{m\omega_{12}}{e}\mathbf{d}_{12},$$

где \mathbf{d} — дипольный момент частицы. Мы здесь воспользовались правилами из квантовой механики (см. задачу 5):

$$\hat{F} = (i/\hbar)[\hat{H}, \hat{F}] \rightarrow (\hat{F})_{mn} = (i/\hbar)[\hat{H}, \hat{F}]_{mn} = (i/\hbar)(H_{mm}F_{mn} - F_{mn}H_{nn}) = i\omega_{mn}F_{mn}. \quad (1.42)$$

Иногда это называют [44] правилом замены $\mathbf{p}/m \rightarrow i\omega\mathbf{r}$.

Впрочем, для электродипольных переходов иногда оператор взаимодействия берется в "искаженной" p -форме:

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc}\hat{\mathcal{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -\frac{e}{m\omega}\hat{\mathcal{E}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -\frac{e}{m\omega} \sum_{\vec{k}\lambda} \underbrace{\sqrt{2\pi\hbar\omega/V}}_{C_{\vec{k}\lambda}} [\hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ e^{-i\vec{k}\vec{r}}] (\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \quad (1.43)$$

Здесь мы воспользовались связью (1.24) между амплитудами векторов \mathcal{A} и \mathcal{E} , и выражением (1.32) для нормировочного множителя $C_{\vec{k}\lambda}$. Мы также учли, что вектор-потенциал и электрическое поле световой волны параллельны, что следует из определения вектор-потенциала (1.23).

Этот подход не намного сложнее второго подхода, но, по мнению некоторых теоретиков, более корректный, по двум причинам.¹³

¹³Казалось бы, есть и третий аргумент: третье слагаемое в выражении (1.39) никак не представлено в разложении (1.33), потому что разложение зависит от мультипольных моментов системы, а третье слагаемое — только от свойств света. И значит, подобное мультипольное разложение взаимодействия света с веществом описывает не полностью. А с другой стороны, если в слагаемом нет характеристик вещества, то и взаимодействия с веществом в нем тоже нет!

Во-первых, разложение (1.33) содержит только первые слагаемые бесконечного разложения, а выражение (1.39) — прародитель этого разложения, все эти слагаемые получаются из него.

Во-вторых, третье слагаемое из выражения (1.39) важно само по себе. Например, оно описывает рассеяние электронов свободными электронами, см., например, стр. 291,[32]. И к тому же неверно думать, что оно меньше, чем второе слагаемое — соотношение между ними в разных задачах разное.

Наконец, в-третьих, как это не покажется странным, описание электромагнитного поля с помощью полей и с помощью потенциалов дает разные результаты, см. главу про эффект Ааронова-Бома. Причем, описание с помощью потенциалов — правильное, а с помощью полей — нет. Впрочем, эта тонкая разница не имеет никакого значения для однофотонной молекулярной спектроскопии.

Вопреки всему вышесказанному, мы в данных лекциях руководствовались другим принципом: продемонстрировать простейшие подходы, ведущие к цели. Но в задаче о фотоионизации атома водорода, для разнообразия, мы использовали *pA*-форму (1.43).

1.3.6 * Оптический переход, способ 4: r^{-2} -форма

Как было изложено выше, существует две формы записи для оператора, вызывающего электродипольные переходы, $r\mathcal{E}$ - и $A\mathbf{p}$ -формы, причем они связаны между собой правилом замены $\mathbf{p}/m \rightarrow i\omega\mathbf{r}$.

Для атомов существует еще одна форма записи этого оператора. [14] Приводим все три формы для вычисления радиальных интегралов в атоме:

$$\begin{aligned} R_{if} &= \int \Psi_f^*(r)r\Psi_i(r) r^2 dr, \\ &= \frac{\hbar}{m_e\omega_{if}} \int \Psi_f^*(r) \left[\frac{d\Psi_i(r)}{dr} \mp l_{max} \frac{\Psi_i(r)}{r} \right] r^2 dr, \\ &= \frac{Ze^2}{m\omega_{if}^2} \int \Psi_f^*(r) \frac{1}{r^2} \Psi_i(r) r^2 dr, \end{aligned} \quad (1.44)$$

здесь знаки \mp соответствуют переходам $l' = l \mp 1$, l_{max} — максимальное из чисел l и l' . Все три выражения дают один и тот же результат, если волновые функции Ψ_i и Ψ_f — точные. А вот если они приближительные, то результаты будут разные. Заметим, что вклад в интегралы в этих формах дают разные области значений r . Если в этих областях волновые функции известны с хорошей точностью, то конечный результат получится с хорошей точностью. Другими словами, можно повлиять на точность вычислений, выбирая для вычислений самую подходящую из этих трех форм.

Вывод выражения (1.44) состоит в следующем. Гамильтониан атома имеет вид

$$\hat{H} = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} - \underbrace{\sum_j \frac{Ze^2}{r_j} + \sum_{k>j} \frac{e^2}{r_{jk}}}_{\equiv V}.$$

Учитывая это выражение, явный вид оператора момента $p_j = -i\hbar\nabla_j$, а также правило квантовой механики (1.42), получаем выражение для оператора ускорения j -го электрона:

$$\hat{p}_j = (i/\hbar)(\hat{H}, \hat{p}_j - \hat{p}_j, \hat{H}) = (i/\hbar)(V\hat{p}_j - \hat{p}_jV) = \nabla_j V.$$

Другими словами, оператор момента j -го электрона коммутирует с оператором кинетической энергии электронов, но не коммутирует с оператором потенциальной энергии V . Учтем, что $\nabla_j e^2/r_{jk} = -\nabla_k e^2/r_{jk}$, то есть любые два электрона действуют друг на друга с одинаковой силой, и поэтому сумма всех сил отталкивания, действующих между электронами, равна нулю.¹⁴ В результате получается, что оператор ускорения зависит только от ядерно-электронного взаимодействия,

$$\hat{p}_j = -\nabla_j \sum_j \frac{Ze^2}{r_j} = Ze^2 \frac{\mathbf{r}_j}{r_j^3}.$$

¹⁴Читатель, конечно, помнит, что градиент от потенциальной энергии — это сила.

$$\sum_j r_j = \sum_j \frac{\hbar}{imE_{if}} p_j = \sum_j \frac{\hbar}{imE_{if}}$$

♠
Собельман (стр. 402) [14]

1.4 Сечение поглощения лазерного излучения

1.4.1 Определения, закон Ламберта-Бера

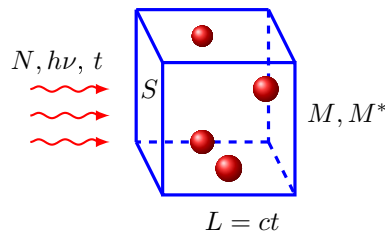


Рис. 1.3. Пусть имеется кювета длиной L и сечением S , объем ее равен $V = SL$, в которой находится M молекул. В кювету в течении времени t светит лазерное излучение с частотой ν , спектральная ширина излучения пренебрежимо мала. Пусть, простоты ради, в молекуле есть только один переход.

Количество возбужденных молекул после окончания облучения равно $M^* = PM$, где вероятность возбуждения $P = Wt$ дается уравнением (1.36). С другой стороны, количество возбужденных молекул можно подсчитать также по формуле $M^* = NM(\sigma/S)$, где N — количество пролетевших кювету фотонов. Здесь предполагается, что вероятность поглощения одного фотона мала, $M(\sigma/S) \ll 1$. Сравнивая эти два способа вычисления M^* , получаем выражение для вычисления сечения поглощения:

$$M^* = PM = NM(\sigma/S).$$

Этим выражением мы наглядным образом ввели понятие о сечении поглощения. Преобразуем:

$$\sigma = \frac{SP}{N} = \frac{SP/t}{N/t} = \frac{SLW}{N(L/t)} = \frac{SLW}{cN}. \quad (1.45)$$

Здесь учтено, что $L/t = c$, где c — скорость света. Подставляем сюда выражение (1.36) и получаем

$$\sigma = \frac{4\pi^2\nu_0}{\hbar c} |d_{(z)if}|^2 \delta(\nu_0 - \nu_{if}), \quad (1.46)$$

где $d_{(z)if} \equiv \langle f | d_{(z)} | i \rangle$.

А вообще-то, сечение поглощения формально можно вводить двумя способами. Первый, возникающий в задаче, в которой мало молекул и много фотонов $M \ll N$: сечение поглощения — это отношение скорости перехода $W = P/t$ к плотности потока фотонов падающего излучения:

$$\dot{n}(t) = -Wn(t) = \sigma \Phi(t) n(t), \quad (1.47)$$

где $n(t)$ — концентрация поглощающих молекул, а $\Phi(t)$ — поток света, то есть количество фотонов через единицу площади в единицу времени.

Второй подход возникает в задаче, в которой молекул намного больше, чем фотонов, $M \gg N$:

$$\dot{I}(t) = -(n\sigma c)I(t), \quad (1.48)$$

где $I(t)$ — интенсивность света. Это выражение можно получить, например, если уравнять количество поглощенных фотонов и поглотивших квант молекул, $LS \dot{n}(t) = (LS/c) \dot{\Phi}(t)$, и подставить это условие в (1.47). А если уравнение (1.48) проинтегрировать, то получится уравнение для ослабления света поглощающим веществом (закон Ламберта-Бера):

$$\dot{\Phi}(t) = -n(t) \sigma c \Phi(t) = -n(t) \sigma c \Phi(t), \rightarrow \Phi(t) = \Phi(0) e^{n\sigma L}. \quad (1.49)$$

Пусть распределение молекул по частотам перехода задается функцией $g(\nu_{if})$, нормированной условием $\int g(\nu_{if}) d\nu_{if} = 1$. Умножаем равенство (1.46) на $g(\nu_{if})$ и интегрируем по ν_{if} , в результате получаем

$$\sigma = \frac{4\pi^2 \nu_0 g(\nu_0)}{\hbar c} |d_{(z)if}|^2. \quad (1.50)$$

Другой способ записи этого выражения получается в результате интегрирования по ν_{if} :

$$\int \sigma(\nu_{if}) \frac{d\nu_{if}}{\nu_{if}} = \frac{4\pi^2}{\hbar c} |d_{(z)if}|^2. \quad (1.51)$$

Заметим в заключение, что вывод формул для магнитно-дипольного перехода отличается от вышеприведенного только заменой дипольного момента молекулы на магнитный, а электрического поля света — на магнитное.

Частный случай, для примера. Подставляя в (1.50) Допплеровское уширение (1.18), мы получаем выражение для сечения поглощения Допплеровски-уширенной спектральной линии:

$$\sigma(\nu) = \frac{4\pi^2}{\hbar c} |d_{(z)if}|^2 \sqrt{\frac{mc^2}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_{if})^2}{\Delta^2}\right), \quad (1.52)$$

где предполагается возбуждение лазером, поляризация которого направлена вдоль оси z .

1.4.2 Вероятность квадрупольного перехода

Можно предложить три способа вывода оператора квадрупольного взаимодействия:

1. Взять классическое выражение (1.33), и заменить по уже изложенным правилам квадрат электрического поля на количество фотонов, а производные по электронным координатам — на сами эти координаты.
2. Можно считать, как это обычно излагается в учебниках, что все мультипольные взаимодействия, в том числе и квадрупольное, содержатся в гамильтониане с векторным потенциалом. Если разложить этот потенциал по малому параметру $\vec{k} \cdot \vec{r}$, то первое слагаемое — это дипольное, а второе — квадрупольное взаимодействия.
3. Можно считать, что все мультипольные взаимодействия содержатся в гамильтониане, описывающим взаимодействие векторного потенциала с током: $\hat{H} = \frac{1}{c} \int (\mathbf{A} \cdot \mathbf{j}) dV$, где $\mathbf{j} = -\frac{e\hbar}{2mi} (\Phi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi^* \Psi)$ — плотность электрического тока. Этот потенциал тоже надо разложить по малому параметру $\vec{k} \cdot \vec{r}$. Это, конечно, немного замаскированный третий подход.

Последние два подхода кажутся самыми солидными, но, сравнивая его математику с математикой второго подхода, мы увидим, что они совпадают с точностью до нескольких усложнений в третьем подходе.

Но можно получить конечный результат еще проще. Допустим, мы выводим вероятность квадрупольного перехода также, как и дипольного перехода, с помощью вектор-потенциала \mathbf{A} . Все выкладки останутся без изменений, только раньше множители $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ приравнялись единице, а теперь их надо приравнять первому слагаемому разложения этой экспоненты, то есть на $(i\omega/c)(\mathbf{e}_{\vec{k}} \cdot \mathbf{r})$, где $\mathbf{e}_{\vec{k}}$ — единичный

вектор в направлении вектора \vec{k} . Просто добавляем этот множитель в выражение (1.36) для вероятности E1-перехода:

$$W = \frac{4\pi^2\omega N}{\hbar V} (\omega e/c)^2 | \langle f | (\mathbf{e}_{\vec{k}} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{e}_{\vec{\varepsilon}} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle |^2 \delta(\omega_{if} - \omega). \quad (1.53)$$

Итак, квадрупольный переход слабее дипольного на фактор $(\omega a/c)^2 = (ka)^2$, где a — типичный размер поглощающей системы. Например, для излучения в жестком ультрафиолете с длиной волны $\lambda = 100$ нм и для средней величины молекулы $a = 10$ Å, этот параметр равен $(2\pi/1000 * 10) = 4 \times 10^{-3}$.

С учетом уже выведенного отношения вероятностей E1 и M1-переходов (1.34), можно вывести относительные интенсивности переходов всех типов, если интенсивность электродипольного перехода E1 принять за единицу:

$$\begin{aligned} E1 : E2 : E3 &= 1 : (ka)^2 : (ka)^4 \\ M1 : M2 : M3 &= (Z\alpha)^2 : (Z\alpha)^2(ka)^2 : (Z\alpha)^2(ka)^4, \end{aligned}$$

где Z — заряд ядра.

1.5 ** А существуют ли фотоны ?

“Целые годы направленных размышлений не приблизили меня к ответу на вопрос «Что суть световые кванты?» Сегодня буквально каждый негодяй верит, что знает его, но он ошибается”.

Из письма А. Эйнштейна к М. Бессо от 12.12.1951

15

“На чем же тогда основывается вера в фотоны? Какой мы можем поставить эксперимент, чтобы получить доказательство корпускулярной природы света? ... Нам нужно придумать эксперимент, который отвечал бы на вопрос — может ли свет находиться в двух разных местах одновременно. Метод заключается в том, чтобы поместить два детектора на удалении друг от друга, осветить их одним источником света и проверить, будут ли они срабатывать одновременно.”[45]

Экспериментальное оборудование изображено на рисунке ниже: источник света, полупрозрачное зеркало и два детектора (фотоэлектронные умножители, ФЭУ). Полупрозрачное зеркало делит луч света на два с равными интенсивностями. Мы ослабляем излучение и наблюдаем, как срабатывают детекторы. Оказывается, что при очень слабом излучении детекторы почти никогда не срабатывают одновременно — как правило, срабатывает только один из них. Это и доказывает, что фотон — частица.

В первых опытах не удалось ослабить излучение обычными средствами, и тогда был применен усложненный источник света — возбужденные в состоянии $5s$ атомы Са. Спонтанно переходя в состояние $4p$, атом испускает фотон $h\nu_1$. Этот фотон регистрируется с помощью ФЭУ 3 и запускает на очень короткое время счетчик совпадений. Затем атом Са переходит в состояние $4s$ и испускает фотон $h\nu_2$, который регистрируется детекторами ФЭУ 1 и/или ФЭУ 2.

Возможно, этот эксперимент показался читателю слишком простым. Не знаю. А по мне, он также важен для понимания мира, как и знаменитый эксперимент Штерна-Герлаха, в котором наблюдалось квантование спина по проекциям на лабораторно-фиксированную ось, или же эксперимент о дифракции электрона на двух щелях, так подробно описанный в лекциях Феймана. Разные представления о природе фотона хорошо изложены в лекциях Елютина (L25[7]).

¹⁵“Die ganzen Jahre bewusster Grübeleien haben mich der Antwort der Frage “Was sind Lichtquanten” nicht näher gebracht. Heute glaubt zwar jeder Lump, er wisse es, aber er täuscht sich.” А. Эйнштейн

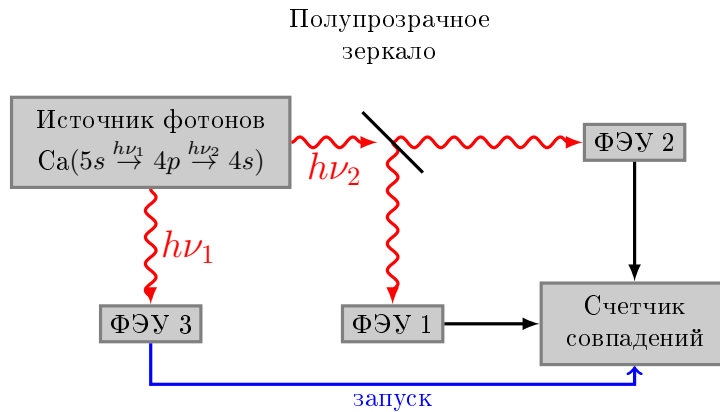


Рис. 1.4. Современный эксперимент по антисовпадению для доказательства существования фотонов. Если свет состоит из фотонов, то два детектора, ФЭУ 1 и ФЭУ 2, никогда не должны срабатывать одновременно [45].

Вообще-то, изображенная здесь на рисунке 1.4 установка — это знаменитый опыт Хэнбери–Брауна и Твисса. [46]¹⁶ В нем измеряется число совпадений сигналов двух ФЭУ (фотоэлектронных умножителей) как функция задержки между импульсами. Цель — измерение порядка когерентности света. Заметим, что для лазерного источника света измеряемая функция выглядит как дельта-функция. Установка была собрана до появления лазеров и ее основное назначение состояло в измерении угловых размеров астрономических объектов по этим корреляциям, а не по амплитудам световых сигналов (“intensity interferometry”). [48]

1) Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics, p.510 [49]

1.6 ** Квантовый эффект Зенона

Вернемся к выражению (1.4). На малых временах $\Delta\tau$, для которых $(\omega - \omega_{if})\Delta\tau \ll 1$, экспонентой $e^{i(\omega - \omega_{if})t'}$ можно пренебречь, и получим, что

$$P(t) = \underbrace{\frac{1}{\hbar^2} V_{if}^2 t^2}_{\equiv \Lambda} \tag{1.54}$$

то есть вероятность возбуждения квадратично зависит от времени. И значит, вероятность остаться системе в состоянии i равна

$$P(i, t) = 1 - \Lambda t^2.$$

Пусть в момент $t = 0$ система заведомо находится в состоянии i . Тогда, согласно полученному выражению (1.55), вероятность найти эту систему через время $\Delta\tau$ равна

$$P(i, \Delta\tau) = 1 - \Lambda \Delta\tau^2. \tag{1.55}$$

С другой стороны, вероятность найти эту систему через это же время $\Delta\tau$ — это квадрат вероятностей найти эту систему в момент $\Delta\tau/2$:

$$P'(i, \Delta\tau) = [P(i, \Delta\tau/2)]^2 = [1 - \Lambda \Delta\tau^2/2]^2 \approx 1 - \Lambda \Delta\tau^2/2, \tag{1.56}$$

Сравнивая (1.55) и (1.56), мы видим, что вероятность системе остаться в состоянии i получается разной, в зависимости от того, измеряли мы вероятность в момент $\Delta\tau/2$, или нет.

Согласно Википедии, "Квантовый эффект (парадокс) Зенона — метрологический парадокс квантовой механики, заключающийся в том, что время распада метастабильного квантового состояния некоторой

¹⁶Пересказ по книге [47], стр. 576.

системы с дискретным энергетическим спектром прямо зависит от частоты событий измерения её состояния. В предельном случае нестабильная частица в условиях частого наблюдения за ней никогда не может распасться.

Впервые предсказан в 1954 году А. Тьюрингом, позже, в 1957 году, советским физиком Л. Халфиным[50]; в 1978 году американские физики Б. Мизра и Дж. Сударшан описали эффект, назвав его именем древнегреческого мыслителя Зенона Элейского[51]. Название эффекта восходит к апории Зенона о полёте стрелы.

Квантовый эффект Зенона для вероятности переходов между атомными уровнями (сверхтонкое расщепление основного состояния пяти тысяч ионов ${}^9\text{Be}^+$, накопленных в ловушке Пеннинга и охлаждённых до 250 мК) был экспериментально обнаружен в конце 1989 года Д. Вайнлендом и его группой[52, 53]. Приложение радиочастотного резонансного поля переводило атомы в верхнее состояние двухуровневой системы; однако когда одновременно с этим измерялось состояние атомов с помощью УФ-излучения, переход в возбуждённое состояние подавлялся в хорошем соответствии с теоретическим предсказанием."

А вот недавнее (2013) сообщение.

Физикам из университета Гумбольдта в Берлине удалось продемонстрировать квантовый эффект Зенона на примере микроскопического дефекта в кристалле алмаза.

Исследователи использовали алмаз, в кристаллической решетке которого предварительно создали единичный NV-дефект. Такие дефекты представляют собой замену двух соседних атомов углерода на один атом азота (N) и просто пустое место (V, от vacancy), причем их можно рассматривать как один квантовый объект с определенными характеристиками: в частности, NV-дефекты, как и обычные атомы, имеют свой набор энергетических уровней.

Каждый уровень отличается как своей собственной энергией, так и значением спина электронов, находящихся в этом состоянии.

Для перевода частиц с одного уровня на другой можно использовать кванты света (если они поглощаются, то энергия увеличивается, а если электрон испускает квант, то он переходит в состояние с меньшей энергией) или микроволновое излучение (которое в опыте ученых использовалось для изменения спина частицы). Собранный учеными установка из лазера, нескольких специальных светофильтров и микроволновой антенны из золотой проволоки позволила управлять переходами в любом нужном направлении. А регистрация испускаемых алмазом квантов дала возможность определять то, в каком именно состоянии (на каком уровне) находился электрон в NV-дефекте.

Эксперименты показали, что если ученые наблюдают за тем, на каком энергетическом уровне находится NV-дефект, то переходы с одного уровня на другой происходят реже, чем должны происходить без стороннего наблюдения. Этот эффект носит название эффекта Зенона: если за частицей постоянно наблюдают, то она не может перейти в другое состояние. Название этому явлению дала апория Зенона, парадоксальное рассуждение древнегреческого философа Зенона Элейского (V век д.н.э.).

Зенон размышлял над движением стрелы и обратил внимание на то, что в каждый момент времени стрела занимает в пространстве определенное положение. Если стрела находится в каком-то одном положении, рассуждал философ, она все равно что неподвижна и из этого следует то, что она не достигнет цели. Другой апорией Зенона является знаменитое рассуждение о черепахе и Ахиллесе.

1.7 ** Квантовый прыжок

Пусть в момент $t = 0$ система находится в состоянии i , а потом включается возмущение и она переходит в состояние f . Согласно (1.55), вероятность найти эту систему в этом же состоянии через очень короткое время $\Delta\tau$ равна

$$P_{if}(\Delta\tau) = 1 - \Lambda\Delta\tau^2.$$

С другой стороны, эта же вероятность, но соответствующая большому времени, по правилу Ферми (1.7) равна

$$P_{if}(\Delta\tau) = 1 - W_{if}\tau.$$

Эти две формулы можно интерполировать так:

$$P(i, \Delta\tau) = 1 - \frac{\Lambda\tau^2}{\tau_J + \tau}.$$

"По современным представлениям[54], время τ_J представляет оценку продолжительности квантового перехода из начального в конечное состояние и называется временем прыжка. Логика такого определения понятна: если внешнее вмешательство (серия измерений) может изменить кинетику перехода из начального состояния — значит, этот переход еще не завершён. Заметим, что τ_J зависит от структуры матричных элементов и значения плотности состояний, но не от величины возмущения." [7]



- 1) Теоретические основы квантовой радиофизики, лекция L03 [7].
- 2) Observational line broadening and the duration of a quantum jump [54].

1.8 ** Поля или потенциалы ? Эффект Ааронова-Бома

Почему во всех учебниках при выводе вероятностей оптических переходов используется вектор-потенциал, а не электрическое и магнитное поле? Простой ответ состоит в том, что разложение вектор-потенциала в ряд по малому параметру $\vec{k}\vec{r}$ даёт все слагаемые, $E_1, E_2, E_3, \dots, M_1, M_2, \dots$. Другой, неочевидный ответ состоит в том, что в квантовой механике использование полей и потенциалов даёт разные результаты.

В лекциях Елютина[7] рассматривается соленоид, внутри которого находится магнитное поле, а в самом материале соленоида поля нет, зато там есть электрон. То есть, волновая функция электрона и магнитное поле нигде не пересекаются. Можно доказать, что фаза электронной волновой функции пропорциональна потоку магнитного поля через сечение соленоида, причём через область пространства, недостижимую для электрона. Эффект Ааронова-Бома[55], открытый в 1959 г. и экспериментально подтверждённый в 1960 г.[56], демонстрирует существенное различие между классической и квантовой динамикой. Классический электрон испытывает влияние магнитного поля только в области, где $\mathbf{B} \neq 0$, тогда как квантовая система "чувствует" векторный потенциал \mathbf{A} .

Концепция полей и сил является центральной в классической механике, т.к. именно эти величины входят в уравнения движения, а векторный потенциал является просто математической конструкцией. Напротив, в квантовой теории уравнение Шрёдингера записывается в терминах потенциалов.

Теоретические вопросы для экзамена

- 1.1. Вывод "золотого правила" Ферми. Чем отличается поглощение света между дискретными уровнями и поглощение с переходом в непрерывный спектр?
- 1.2. Вывод формулы для сечения поглощения электродипольного излучения. Уширение — Доплеровское, "золотое правило" Ферми считать известным.

Задачи к главе 1

Звездочками и красным цветом отмечены задачи для домашней работы. Синим — задачи с приведёнными в разделе 12.1 решениями.

- 1.1 Рассчитать интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 Z}{Z^2} dZ$, использованный при выводе "золотого правила" Ферми.
- 1.2 Как изменится "золотое правило Ферми", если у возмущения вместо $e^{i\omega t}$ взять $\cos \omega t$?
- 1.3 Вывести "золотое правило" для адиабатического включения возмущения:

$$\hat{V} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \hat{V}(\mathbf{r}) e^{\varepsilon t + i\omega t},$$

причем начальные условия $A = 1$, $B = 0$ заданы при $t = -\infty$. Чем результат отличается от обычного "внезапного" включения возмущения (1.2)?

- 1.4 Преобразование Фурье от функции $f(t)$, по определению, имеет вид:

$$h(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt.$$

Запишите "золотое правило" (1) через Фурье-компоненты действующего на систему возмущения.

- 1.5 Вывести правило (1.42)

$$\hat{F} = (i/\hbar)[\hat{H}, \hat{F}].$$

Оно формулируется так: для того, чтобы динамическая переменная сохранялась во времени, необходимо и достаточно, чтобы соответствующий оператор не зависел явно от времени и коммутировал с Гамильтонианом \hat{H} .

- 1.6 В кювете длиной $L = 10$ см находится озон при давлении 0.1 Торр. Через кювету проходит параллельный импульсный лазерный луч сечением 0.1 см^2 и энергией $E = 50$ мДж, $\lambda = 248$ нм. Сечение поглощения озона на этой длине волны равно $\sigma \approx 10^{-17} \text{ см}^2$. Рассчитать отношение I/I_0 , где I_0 — интенсивность луча перед кюветой, а I — интенсивность прошедшего кювету луча.¹⁷

- 1.7 * В выражении (1.36) потеряна двойка. Найти, где именно.

¹⁷Подсказка: $1 \text{ мДж}(198.65 \text{ нм}) = 10^{15}$ фотонов, $1 \text{ Торр} \approx 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Тема 2

Переходы в непрерывный спектр

2.1 Спонтанный распад

2.1.1 Фотонные состояния непрерывного спектра

Волновые функции непрерывного спектра удобно вводить таким образом. Пусть имеется куб с длиной стороны L , и в нем имеются стоячие волны. Компоненты волнового вектора задаются очевидно целыми числами n_1 , n_2 и n_3 :

$$k_{x,n_1} = \frac{2\pi n_1}{L}, \quad k_{y,n_2} = \frac{2\pi n_2}{L}, \quad k_{z,n_3} = \frac{2\pi n_3}{L}. \quad (2.1)$$

Волновая функция для каждого волнового вектора k_{x,n_i} легко записывается,¹ после чего задача о непрерывном спектре сводится к задаче с дискретным спектром. А потом, на последней стадии решения задачи, можно будет сделать сторону куба L сколь угодно большой.

Пусть, например, требуется найти число стоячих волн в интервале $d\omega$, равное $dN/d\omega$. И в трехмерном пространстве из целых числе n_1 , n_2 , n_3 , и в трехмерном пространстве волновых векторов плотность состояний равномерна, см. (2.1). И значит, мы можем считать, сколько состояний находятся между n и $n + \Delta n$, где число n можно примерно рассчитать по трехмерной теореме Пифагора,

$$k = \frac{2\pi}{L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} = \frac{2\pi}{L} n,$$

а потом умножением на постоянный множитель рассчитать число волн с частотой, лежащей в соответствующем интервале k , $k + dk$:

$$\frac{dN}{dk} dk = 2 \cdot 4\pi n^2 dn = 2 \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} L^3. \quad (2.2)$$

Здесь мы учли поляризацию фотона, то есть просто умножили на множитель 2. А поскольку $\omega = ck$, то можно найти количество состояний, находящихся в интервале ω , $\omega + d\omega$:

$$dN = \frac{8\pi\omega^2 L^3}{(2\pi c)^3} d\omega. \quad (2.3)$$

А если бы нас интересовало число состояний фотонов, находящихся в интервале $[\omega, \omega + d\omega]$, да к тому же летящих в телесный угол Ω , то мы бы просто домножили это выражение на $d\Omega/4\pi$:²

$$dN = \frac{2L^3\omega^2}{(2\pi c)^3} d\omega d\Omega, \quad (2.4)$$

¹Очевидно, $\Psi = e^{i(k_x n_1 x)}/\sqrt{L}$.

²В сферической системе координат: $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$. То есть мы бы просто учли, что интегрирование по Ω дает 4π .

2.1.2 Вероятность спонтанного распада

Рассмотрим задачу о спонтанном распаде во все направления: имеется частица в возбужденном состоянии, которая спонтанно (без взаимодействия с другими частицами или фотонами) испускает фотон и переходит в нижележащее состояние. Вероятность спонтанного распада дается выражением (1.10), а для плотности конечных состояний используется выражение (2.3). Вычисляем вероятность распада в единицу времени:

$$A_{E_1} = \sum_f W_{if} = \sum_f \frac{2\pi}{\hbar^2} \underbrace{2\pi\hbar\omega V^{-1} d_{(z)if}^2}_{V_{if}^2 \text{ from (1.37)}} \underbrace{(8\pi\omega^2 V)/(2\pi c)^3}_{dN/d\omega} = \frac{4\omega_{if}^3 d_{if}^2}{3\hbar c^3}. \quad (2.5)$$

Здесь учтено, что $d_{(z)if}^2 = \mathbf{d}_{if}^2/3$, то есть переходы с электрическим вектором вдоль лабораторно-фиксированной оси z составляют одну треть от всех возможных переходов.

Другая запись (2.5) в атомных единицах ($e = m_e = \hbar = 1$):

$$A_{E_1} = \frac{4}{3} \alpha^3 \left(\frac{\omega_{if}}{\omega_a} \right)^3 \left(\frac{d_{if}}{ea_0} \right)^2 \omega_a, \quad (2.6)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$, $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$ и $\omega_a = m_e e^4/\hbar^3$ — постоянная тонкой структуры, Боровский радиус и атомная частота, соответственно. В атомной спектроскопии, когда обе скобки близки к единице и $\omega_a \sim \omega_{if}$, типичная вероятность $A_{E_1} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Естественно, что вероятность спонтанного распада за счет магнитно-дипольного взаимодействия отличается от (2.5) только заменой $|d_{if}|^2$ на $|\boldsymbol{\mu}_{if}|^2$, где $\boldsymbol{\mu}$ — оператор магнитного момента (1.34). Приведем аналоги выражений (2.5) и (2.6) для магнитно-дипольного перехода:

$$A_{M_1} = \frac{4\omega_{if}^3}{3\hbar c^3} |\boldsymbol{\mu}_{if}|^2 = |(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})_{if}|^2 \frac{\alpha^5 \omega_a}{3} \left(\frac{\omega_{if}}{\omega_a} \right)^3. \quad (2.7)$$

Согласно (2.5), средняя мощность дипольного излучения равна

$$P_{\text{quantum}} = \hbar\omega A_{E_1} = \frac{4\omega_{if}^4 d_{(z)if}^2}{c^3}. \quad (2.8)$$

Заметим, что эта формула совпадает (с точностью до множителя 2) с классической формулой для излучения системы зарядов:

$$P_{\text{classic}} = \underbrace{\frac{2}{3c^3} (\ddot{\mathbf{d}})^2}_{E1} + \underbrace{\frac{2}{3c^3} (\ddot{\boldsymbol{\mu}})^2}_{M1} + \underbrace{\frac{1}{180c^5} (\ddot{D}_{km})^2}_{E2} + \dots, \quad (2.9)$$

где подразумевается замена $d_{if} \approx d$. Опыт показывает, что использование этой классической формулы позволяет оценивать времена распада с неплохой точностью для любого из трех слагаемых.

2.2 Формула Планка

2.2.1 Традиционный вывод. Коэффициенты Эйнштейна A и B

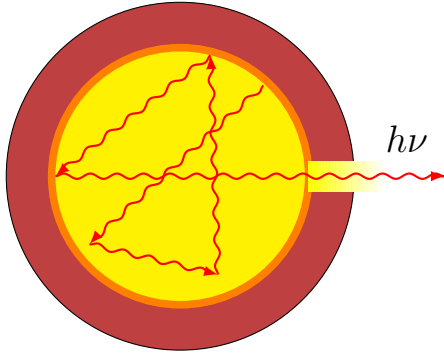


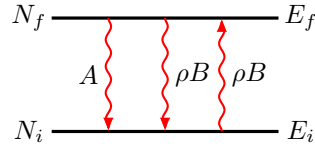
Рис. 2.1. Схема излучателя "черное тело": нагретая сфера с маленьким отверстием. Внутри сферы излучение находится в тепловом равновесии со стенками.

Формула Планка описывает тепловое излучение "черного тела", см. рис. 2.1. Это излучение однородно, изотропно и неполяризовано, перенос энергии в нём отсутствует, все его характеристики зависят только от температуры поверхности чёрного тела. Поскольку это излучение находится в тепловом равновесии с поверхностью тела, то температура у них считается одинаковой.

Пусть имеется бесконечный набор осцилляторов, и для каждого интервала частот $[\omega, \omega + \Delta\omega]$ мы считаем, что у нас имеется двухуровневая система. Эйнштейн в 1916 г. ввел модель для эволюции населенностей этой системы:

$$\begin{aligned}\dot{N}_i &= -B\rho_{\omega V}(N_i - N_f) + AN_f = 0, \\ \dot{N}_f &= B\rho_{\omega V}(N_i - N_f) - AN_f = 0,\end{aligned}$$

здесь N_i — населенность нижнего состояния, N_f — верхнего. A — время спонтанного распада. B — коэффициент, пропорциональный сечению вынужденного поглощения/испускания на данной длине волны, $\rho_{\omega V}(\omega)$ — спектральная и объемная плотность фотонов вблизи частоты ω . Это значит, что $N = \rho_{\omega V}V\Delta\omega$ — количество фотонов в данном объеме V с частотами в рассматриваемом частотном интервале $\Delta\omega$.



Модель приводит к стационарному значению $N_i/N_f = 1 + A/B\rho_{\omega V}$, равному, по статистике, $e^{E/kT}$. Здесь $E = E_f - E_i$ — разность энергий между уровнями. Получаем:

$$\rho_{\omega V} = \frac{A/B}{e^{E/kT} - 1}. \quad (2.10)$$

Коэффициент A дается выражением (2.5), коэффициент B находим так. Характерную константу скорости псевдопервого порядка для вынужденных переходов $1/\tau$ можно вычислить двумя способами:

$$\begin{aligned}1/\tau &= B\rho_{\omega V} = BN/V\Delta\omega, \\ 1/\tau &= (Nc/V)\sigma = (Nc/V)\frac{4\pi^2\omega_{if} d_{(z)if}^2}{c\hbar} \delta(\omega - \omega_{if}).\end{aligned}$$

Здесь использовано выражение для сечения вынужденного перехода (1.46). Приравниваем эти два выражения друг другу и в результате находим B . Затем подставляем B и явные выражения для A из (2.5) в выражение (2.10), и получаем:

$$\rho_{\omega V}(\omega) = \frac{A/B}{e^{E/kT} - 1} = \frac{4\omega_{if}^3}{3\hbar c^3} |\vec{d}_{if}|^2 \left[\frac{4\pi^2\omega_{if} d_{(z)if}^2}{\hbar} \right]^{-1} \frac{1}{e^{E/kT} - 1} = \frac{\omega_{if}^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{E/kT} - 1}. \quad (2.11)$$

Здесь мы воспользовались равенством (2.5) и учли, что $|\vec{d}_{if}|^2 = 3d_{(z)if}^2$. Получаем для энергии излучения на частоте ω_{if} :

$$\frac{d \langle E \rangle}{V d\omega} = \hbar\omega_{if}\rho_{\omega V}(\omega) = \frac{\omega_{if}^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega_{if}}{e^{\hbar\omega_{if}/kT} - 1}. \quad (2.12)$$

Это выражение называется формула Планка. Если заменить ω_{if} на ω , то есть на любую длину волны, то получится закон излучения черного тела. Из него, в частности, родилась постоянная Планка и представления о фотонах как неделимых частицах света.



Лекции по квантовой электронике, Л. 1 [42].

2.2.2 Простой вывод формулы Планка

Получим формулу Планка попроще. Мы используем только один факт из статистической физики: при данной температуре T вероятность состояния системы с энергией E пропорциональна $\exp(-E/kT)$. Поскольку энергия фотона дается выражением (1.29), то средняя энергия моды $\vec{k}\lambda$ вычисляется как

$$\begin{aligned} \langle E_{\vec{k}\lambda} \rangle &= \frac{\sum_{\vec{k}\lambda} \hbar\omega(n+1/2) e^{-\hbar\omega(n+1/2)/kT}}{\sum_{\vec{k}\lambda} e^{-\hbar\omega(n+1/2)/kT}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\sum_{\vec{k}\lambda} e^{-\hbar\omega(n+1/2)/kT} \right) = \\ &= -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln (e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT}) = \frac{1}{2} \hbar\omega \frac{(e^{\hbar\omega/2kT} + e^{-\hbar\omega/2kT})}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})} = \\ &= \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

При $T \rightarrow 0$ это выражение стремится к $\hbar\omega/2$. Это энергия основного состояния электромагнитного поля или энергия вакуумных колебаний. Она ненаблюдаема, поэтому среднюю энергию моды определим без нее:

$$\langle E_{\vec{k}\lambda} \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (2.14)$$

Согласно выражению (2.3), количество состояний света в объеме V в спектральном интервале $d\omega$ равно $V\omega^2 d\omega/\pi^2 c^3$. Умножая это количество на среднюю энергию фотона в каждой моде из выражения (2.14), получаем все ту же формулу Планка для энергии света в единице объема и интервале частот $d\omega$:

$$\frac{d \langle E \rangle}{V d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (2.15)$$

Кажется, что это тот же самый вывод, что и в предыдущей главе. А на самом деле — идейно другой. В первом выводе энергия фотона — это энергия перехода между уровнями, заселенными по закону термодинамического равновесия. А в данном случае энергии фотонов распределены по этому закону. Такое распределение следует, например, из идеи (заложенной, например, в формализме Фока), о том, что фотоны — это просто возбуждения электромагнитного поля.

2.2.3 Законы Вина и Стефана—Больцмана.

Из формулы Планка следует, например, закон смещения Вина (Wien's displacement law). Этот закон даёт зависимость длины волны, на которой поток излучения энергии чёрного тела достигает своего максимума, от температуры чёрного тела. Вильгельм Вин впервые вывел этот закон в 1893 году, путём применения законов термодинамики к электромагнитному излучению:

$$\lambda_{max} = b/T, \quad (2.16)$$

где T — температура (в кельвинах), а λ_{max} — длина волны с максимальной интенсивностью. Коэффициент $b = 0.002898$ м·К, называемый постоянной Вина.

Качественно: видимому излучению соответствует температура в тысячи градусов, рентгену — миллионы, микроволновому — кельвины. Например, максимум реликтового космического излучения с температурой 2.7 К находится вблизи $\nu_{max} = 160$ МГц, что соответствует длине волны $\lambda_{max} = 1.9$ мм. Законы Планка и Вина дают для этой температуры максимум излучения вблизи $\lambda_{max} = 1.1$ мм, что иллюстрирует, что реальные излучения часто отличаются от излучения черного тела, и что температуру для описания электромагнитного излучения надо использовать с большой осторожностью. Используя свой закон, Стефан впервые дал правильную оценку температуры поверхности Солнца — около 6000 Кельвинов. Спектр Солнца представлен на рис. 2.2.

В принципе, по цвету можно визуально (на глаз) с некоторым приближением определить температуру в печи: темно-красное каление — 600–700° С, начало вишневого — 800° С, вишнево-красное — 900° С, ярко-вишневое — 1000° С, темно-оранжевое — 1100° С, светло-оранжевое — 1200° С, начало белого — 1300° С, белое — > 1400° С.

Из формулы Планка также следует закон Стефана—Больцмана (Stefan–Boltzmann, 1880 г.). Этот закон описывает излучение абсолютно чёрного тела, он определяет зависимость мощности излучения абсолютно чёрного тела от его температуры.

Формулировка закона: полная энергия, излучаемая единицей площади поверхности чёрного тела за единицу времени равна

$$\frac{d \langle E_{\rightarrow} \rangle}{dt} = S \varepsilon T^4 \left[\frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} \right], \quad (2.17)$$

где P — мощность излучения, S — площадь поверхности, ε — степень черноты (для всех веществ $\varepsilon < 1$, для абсолютно черного тела $\varepsilon = 1$), а выражение в квадратных скобках называется константой Стефана—Больцмана, и равно $\sigma = 5.6703710 \times 10^{-8}$ Вт/м²·К⁴.

Вывод этого соотношения состоит в следующем: интегрируем (2.15),³ и находим количество световой энергии в единице объема

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \int \frac{\langle E \rangle}{V d\omega} d\omega = \left[\frac{\pi^2 (kT)^4}{15 (c\hbar)^3} \right].$$

Представим себе две очень больших одинаково нагретых пластины площади S на расстоянии d друг от друга. Нас интересует поток энергии от одной к другой. Количество энергии, летящей за время $\Delta t = d/c$ от одной пластины к другой, равно $\Delta \langle E_{\rightarrow} \rangle$, при этом

$$\frac{\Delta \langle E_{\rightarrow} \rangle}{\Delta t} = \frac{V}{4\Delta t} \left[\frac{\pi^2 (kT)^4}{15 (c\hbar)^3} \right] = \frac{Sc}{4} \left[\frac{\pi^2 (kT)^4}{15 (c\hbar)^3} \right],$$

что совпадает с (2.17). Множитель 1/4 в последнем выражении возник оттого, что, во-первых, только половина фотонов летит в интересующем нас направлении и, во-вторых, средняя перпендикулярная поверхности компонента скорости фотонов равна $\langle v_z \rangle = c/2$. В последнем легко убедиться, усредняя v_z по всем направлениям вылета фотонов:

$$\langle v_z \rangle = c \frac{\int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta} = c/2.$$

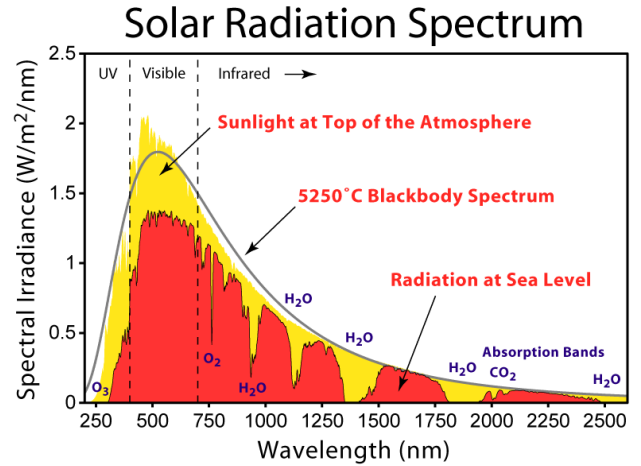


Рис. 2.2. Спектр излучения Солнца, желтый — над атмосферой, красный — на уровне моря, после ослабления атмосферой (в первую очередь озоном, кислородом, водой и двуокисью углерода.)

³Используем интеграл $\int \frac{z^3}{e^z - 1} dz = \frac{\pi^4}{15}$;

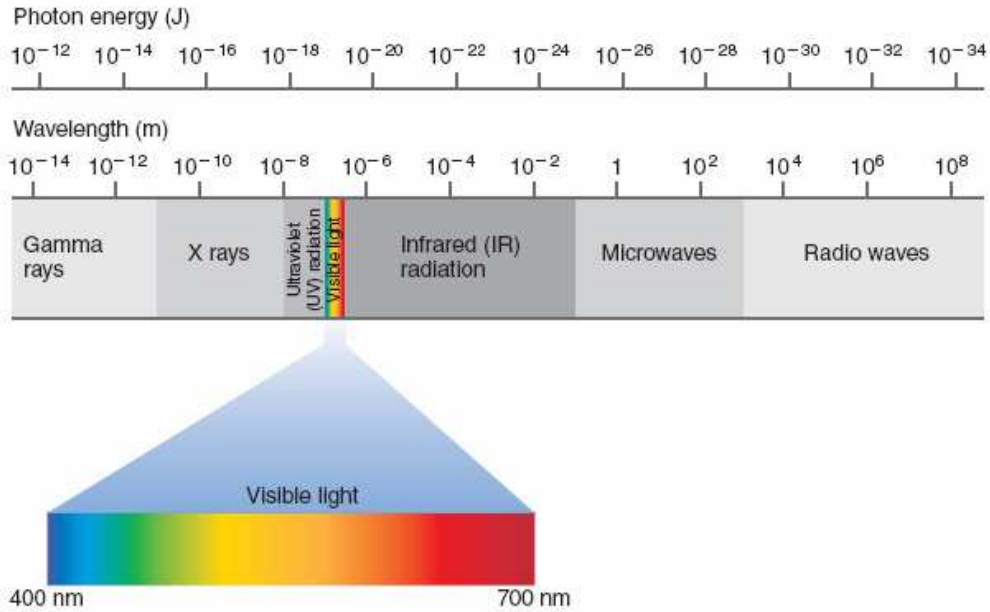


Рис. 2.3. Диапазоны электромагнитных волн. Спектроскопия в этом курсе — ультрафиолет (УФ) и инфракрасный (ИК) диапазоны.

2.3 * Задача про ионизацию атома

2.3.1 * Плотность состояний выбитого из атома электрона

Разница между фотоном и электроном в том, что у них энергия по-разному зависит от волнового вектора:

$$E = \begin{cases} \hbar ck, & \text{для фотона,} \\ \hbar^2 k^2 / 2m, & \text{для электрона.} \end{cases}$$

Подход полностью аналогичен описанному в лекциях, и формула (2.2) верна, хотя и без множителя 2, потому что у электрона нет поляризации.

Из формулы (2.2) без множителя 2 вычисляем число состояний электронов, находящихся в интервале $[E, E + dE]$, соответствующему интервалу $[k, k + dk]$:

$$dN = \frac{4\pi k^2 L^3}{(2\pi)^3} dk = \frac{4\pi k^2 L^3}{(2\pi)^3} \frac{dk}{dE} dE = \frac{4\pi k^2 L^3}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar} \frac{d(2mE)^{1/2}}{dE} dE = \frac{4\pi k^2 L^3}{(2\pi)^3} \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar\sqrt{E}} dE.$$

Домножая это выражение на $d\Omega/4\pi$, получаем число состояний электронов, находящихся в интервалах $[E, E + dE]$, $[\Omega, \Omega + d\Omega]$:

$$dN = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar\sqrt{E}} \frac{4\pi k^2 L^3}{(2\pi)^3} \frac{d\Omega}{4\pi} dE = \sqrt{2m^3 E} \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} d\Omega dE. \quad (2.18)$$

2.3.2 * Задача про ионизацию атома водорода

Найдем в борновском приближении сечение однофотонной электродипольной ионизации атома водорода, находящегося в основном состоянии. При этом выбитый электрон не является релятивистским, а его конечное состояние — плоская волна.⁴

⁴Задача про ионизацию атомов водорода: Левич-Вдовин-Мямлин, стр. 444[24], Бете-Солпитер, стр. 470 [21], Елютин-Кривченко, стр. 286 [32], лекция L4 Елютина[7], Галицкий, стр 229.

Закон сохранения энергии:

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2m} + Ry = \hbar ck, \quad (2.19)$$

где \mathbf{q} — волновой вектор выбитого электрона, \mathbf{k} — волновой вектор поглощенного фотона, $ck = \omega$, и $Ry \equiv me^4/2\hbar^2$.

Борновское приближение состоит в том, что можно пренебречь величиной Ry по сравнению с двумя остальными слагаемыми. Другими словами, энергия выбитого электрона намного больше энергии связи в атоме. Поскольку в условии задачи сказано, что выбитый электрон не является релятивистским, то ограничения в условии задачи можно записать в виде $\alpha c \ll v \ll c \leftrightarrow Ry \ll mv^2/2 \ll mc^2/2$. Добавляем к этим неравенствам еще одно, связанное с тем, что мы учитываем только электродипольные E1-переходы, то есть, как обычно, $1/a_0 \ll k$. Окончательная система неравенств имеет вид:

$$1/a_0 \ll k \ll q \ll mc/\hbar, \quad (2.20)$$

$$Ry \ll \hbar\omega \approx \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \ll \frac{mc^2}{2}. \quad (2.21)$$

Заметим, что неравенство $k \ll q$ является следствием соотношений $\hbar\omega \approx \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$ и $\hbar q \ll mc$. Оператор взаимодействия со светом возьмем в Ap -форме:⁵

$$\hat{V} = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} (-i\hbar\vec{\epsilon}_{\mathcal{E}} \cdot \nabla) \hat{a}_{k\lambda}^-, \quad (2.22)$$

здесь $\vec{\epsilon}_{\mathcal{E}}$ — единичный вектор в направлении электрического поля световой волны \mathcal{E} , которое совпадает с направлением вектор-потенциала \mathcal{A} . Мы оставили здесь только оператор понижения числа фотонов $\hat{a}_{k\lambda}^-$, потому что нас интересует только процесс поглощения фотона атомом. Волновая функция начального состояния $1s$ имеет вид:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}. \quad (2.23)$$

Будем считать, что конечное состояние — это плоская волна, описывающая свободную частицу:

$$\varphi_f(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \quad (2.24)$$

Это, конечно, приближение. Известно, что оно следует из борновского приближения $Ry \ll \hbar\omega$, а также предполагает, что выбитый электрон не имел орбитального углового момента.

Вычисляем матричный элемент. По углам мы интегрировать не будем, чтобы в будущем получить дифференциальное сечение рассеяния:

$$\begin{aligned} dW_{if} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \underbrace{\left(\frac{e\hbar}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega}} \right) \langle f | e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} (-i\vec{\epsilon}_{\mathcal{E}} \cdot \nabla) \hat{a}_{k\lambda}^- | i \rangle}_{V_{if}^2} \right|^2 \underbrace{\frac{\sqrt{2m^3 E \hbar}}{(2\pi\hbar)^3} d\Omega}_{=dN/d\omega} = \\ &= \frac{e^2}{2\pi\omega m V} \underbrace{\sqrt{2mE/\hbar^2}}_{=q} N \left| \int e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\vec{q}\cdot\vec{r})} \underbrace{(\vec{\epsilon}_{\mathcal{E}} \cdot \nabla)}_{=\partial/\partial z} \varphi_i(\mathbf{r}) dV \right|^2 d\Omega, \end{aligned}$$

где N — число падающих фотонов. Вводим новое обозначение, $\vec{\alpha} \equiv \vec{k} - \vec{q}$, и интегрируем по частям в декартовой системе координат, ось z которой направлена вдоль вектора электрического поля:

$$\int \dots dV = \int \left[(e^{i(\vec{\alpha}\cdot\vec{r})} \varphi_i)'_z - \varphi_i (e^{i(\vec{\alpha}\cdot\vec{r})})'_z \right] dx dy dz = (\vec{\epsilon}_{\mathcal{E}} \cdot \vec{\alpha}) \int \varphi_i e^{i(\vec{\alpha}\cdot\vec{r})} dV.$$

⁵У меня не получилось получить такое же решение, если взять $r\mathcal{E}$ -форму...

Вычисляем получившийся интеграл:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \int e^{-r/a_0 + i\mathbf{\varepsilon}r \cos \theta} 2\pi \sin \theta r^2 dr d\theta = \frac{2\pi}{\sqrt{\pi a_0^3}} \int_0^\infty \underbrace{\left[\int_{-1}^1 e^{-ir\mathbf{\varepsilon}s} ds \right]}_{=2 \sin \mathbf{\varepsilon}r / \mathbf{\varepsilon}r} e^{-r/a_0} r^2 dr = \frac{8\sqrt{\pi} a_0^{3/2}}{(1 + a_0^2 \mathbf{\varepsilon}^2)^2}.$$

И только сейчас нам понадобится предположение о доминировании E1-переходов, то есть $a_0 k \gg 1 \rightarrow a_0 \mathbf{\varepsilon} \gg 1$. Получаем скорость перехода:

$$\frac{dW_{if}}{d\Omega} = \frac{e^2 q}{2\pi \omega m V} N \left[\frac{8\sqrt{\pi} a_0^{3/2}}{(1 + a_0^2 \mathbf{\varepsilon}^2)^2} \right]^2 \underbrace{(\vec{\varepsilon}_{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mathbf{\varepsilon}})^2}_{\mathbf{\varepsilon} \cos \theta} \approx \frac{32e^2 q N}{\omega m a_0^5 \mathbf{\varepsilon}^6 V} \cos^2 \theta$$

Подставляем $\mathbf{\varepsilon} \approx q$. Согласно (1.45), сечение связано со скоростью перехода соотношением $\sigma = WV/Nc$, и поэтому дифференциальное сечение равно:

$$\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = \frac{V}{Nc} \frac{dW_{if}}{d\Omega} = \frac{32e^2}{\omega m c a_0^5 q^5} \cos^2 \theta = 2^6 \alpha a_0^2 \left(\frac{Ry}{\hbar \omega} \right)^{7/2} \cos^2 \theta. \quad (2.25)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$, $Ry = m_e e^4/2\hbar^2 = 13.6$ эВ, а θ — угол между направлением вылета электрона и направлением вектора электрического поля световой волны \mathcal{E} .

Если нас интересует полное сечение фотоионизации, то надо проинтегрировать дифференциальное сечение по углам, $\int \cos^2 \theta d\Omega = \iint \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = 2\pi \int \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = 4\pi/3$, и окончательно получится

$$\sigma_{if} = \frac{2^8 \pi \alpha}{3} \left(\frac{Ry}{\hbar \omega} \right)^{7/2} a_0^2. \quad (2.26)$$

2.3.3 * Угловое распределение фотопродуктов. β -параметр

Направление вылета электрона из атома, или же фрагмента молекулы из молекулы, дается двумя сферическими углами, но распределение по этим направлениям зависит только от одного угла θ — это полярный сферический угол, отсчитываемый от направления вектора электрического поля лазерного излучения \mathcal{E} .

Для подгонки экспериментальных данных должно использоваться стандартное выражение для углового распределения фотопродуктов (Wentzel, 1927): [57]

$$I(\theta) \simeq \sin \theta [1 + \beta P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta)],$$

где P_2 и P_4 — полиномы Лежандра, ($P_2(x) = [3x^2 - 1]/2$, $P_4(x) = [35x^4 - 30x^2 + 3]/8$), а β и β_4 — параметры анизотропии, ($-1 \leq \beta \leq 2$). Если поглощение однофотонное, то $\beta_4 = 0$. Для перпендикулярных переходов параметр β равен -1 ($\mathcal{E} \perp \mathbf{v}$, $I(\theta) = (3/2) \sin^2 \theta$), а для параллельных переходов он равен 2 ($\mathcal{E} \parallel \mathbf{v}$, $I(\theta) = 3 \cos^2 \theta$). Например, фотоионизация атома водорода, рассмотренная в предыдущем разделе — это чисто параллельный переход.

Можно показать, что параметр β можно рассчитать, зная угол χ между направлением дипольного момента перехода в молекуле и направлением вылета наблюдаемого фрагмента, по формуле

$$\beta = 2\kappa P_2(\cos \chi), \quad (2.27)$$

где $0 \leq \kappa \leq 1$ — это параметр, который учитывает уменьшение наблюдаемого β -параметра за счет вращательного и других движений родительской молекулы. Обычно главный вклад в параметр κ дает вращение молекулы, и этот вклад можно оценить по формуле [58, 59]

$$\kappa = \frac{1 + \eta^2}{1 + 4\eta^2}, \quad (2.28)$$

где η — это угол между направлениями вылета наблюдаемого фрагмента, реально наблюдаемым и тем, какой был бы в отсутствие вращения. Если диссоциация происходит быстро по сравнению с вращением молекулы, то $\varkappa = 1$ ($\eta = 0$). Величину \varkappa можно вычислить, например, так [60]

$$\varkappa = 1 - 3kT/\sqrt{2}E_t, \quad (2.29)$$

где E_t — средняя термическая энергия возбужденной родительской молекулы ($kT \ll E_t$).

Всегда ли β -параметр информативен? Рассмотрим, например, фотодиссоциацию плоской симметричной молекулы SCCl_2 , приводящую к отрыву атома хлора. Теоретический предел для β -параметра для мгновенного распада можно сосчитать как для геометрии основного, так и возбужденного состояний, в любом случае получается значение, близкое к нулю. Например, для возбужденного состояния 1A_1 угол Cl–C–Cl равен 103° , при этом дипольный момент перехода направлен вдоль связи C–S. Учитывая это, находим, что $\beta = 0.08$.

Можно сказать и по-другому: угол между связями S–C и C–Cl равен $103/2 = 51.5^\circ$, что очень близко к значению "магического" угла $\theta_m = 54.7^\circ$, для которого $P_2(\cos \theta_m) = 0$, и поэтому величина β должна быть близка к нулю.

Получается, что вылет атомов хлора происходит под углом 51.5° по отношению к оси C–S молекулы, вдоль которой направлен дипольный момент перехода, но при этом параметр анизотропии β близок к нулю, что часто и ошибочно интерпретируется как указание на изотропное рассеяние.

2.4 ** Можно ли изменить время спонтанного распада? Эффект Пёрселла. (L28[7])

Свойства спонтанного излучения зависят от свойств вакуума электромагнитного поля. Последние могут быть изменены введением материальных границ, модифицирующих структуру мод поля. Простейшим примером является спонтанное излучение возбужденного атома, помещенного в резонатор. Впервые такая задача была рассмотрена Пёрселлом [61]. Он отметил, что если излучатель находится в точном резонансе с модой резонатора с добротностью Q , то число мод (данной поляризации) на единицу объема поля и единичный частотный интервал, присущую свободному пространству, $4\pi \frac{\omega^2}{(2\pi c)^3}$, надо заменить на 1 моду в объеме резонатора V в частотном интервале ν/Q . Скорость спонтанного излучения увеличится (это явление называется эффектом Пёрселла) на фактор

$$f = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q\lambda^3}{V}.$$

В кубическом резонаторе с ребром на частоте основного колебания $\omega_0 = 2\pi\sqrt{2}c/L$ этот фактор принимает значение $f = 3Q/8\pi^2\sqrt{2} = 0.0269 Q$. Сверхпроводящие резонаторы для частот дециметрового диапазона ($\nu \sim 1$ ГГц) могут иметь значения добротности до $Q \sim 3 \times 10^{10}$. Напротив, если частота излучателя лежит между частотами мод резонатора (в частности, ниже критической частоты), то это приведет к замедленному спонтанному излучению ("inhibited spontaneous emission").

Напоминаю, что добротность Q определяется, например, как

$$Q = \omega_0/\Delta\omega,$$

где $\Delta\omega$ — ширина амплитудной резонансной кривой (спектральной линии, что в данном случае то же самое) по уровню $1/\sqrt{2}$, а ω_0 — круговая частота резонанса. Если амплитуда колебаний (маятника и т.п.) уменьшается по закону $e^{-t/\tau}$, то энергия колебаний уменьшается по закону $e^{-2t/\tau}$, то $\Delta\omega = \tau/2$.

Предложение наблюдать эффект замедления спонтанного излучения с помощью ридберговских атомов в "круговых" состояниях ($n \approx l$), движущихся в волноводах, было сделано Клепнером [62] и вскоре осуществлено [63]. В этих опытах использовались атомы с $n = 22$. Наблюдалось увеличение времени жизни атома не менее чем в 20 раз.

Теоретические вопросы для экзамена

2.1. Вывод формулы для вероятности спонтанного распада за счет электродипольных переходов. Вывести выражение для плотности конечных состояний. "Золотое правило" Ферми считать известным.

2.2. Схема Эйнштейна для нахождения плотности излучения черного тела, формула Планка. Объяснить происхождения формул Вина и Стефана-Больцмана.

Задачи к главе 2

Синим звездочками отмечены задачи с приведенными в разделе 12.1 решениями.

- 2.1 Оценить квантовое число n , начиная с которого дискретность спектра резонатора скажется на кинетике спонтанного излучения ридберговского атома водорода типа "круговая орбита" ($l \approx n$). Длина резонатора $L = 1$ см.
- 2.2 Какую мощность излучает шарик площадью 1 см^2 , нагретый до $T = 1000 \text{ К}$?
- 2.3 Вывести из формулы Планка закон Вина (2.16).
- 2.4 Задача про ионизацию атома, аналогичная рассмотренной в лекциях, но волновая функция связанного электрона равна $\sqrt{k/2\pi} \frac{e^{-kr}}{r}$. Это модель "потенциала нулевого радиуса трехмерный аналог одномерной модели δ -ямы.

Тема 3

Атомные термы, конфигурации и энергии

3.1 Конфигурации, термы, виды связи между моментами в атоме

3.1.1 Конфигурация атома

Сложные проблемы всегда имеют простые, легкие для понимания неправильные решения.

"Развитая мэрфология"

Благодаря сферической симметрии задача о движении электрона в атоме, даже многоэлектронном, допускает полное разделение переменных. Это означает, что волновая функция электрона распадается на множители,

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.1)$$

зависящие от расстояния до ядер и углов в сферической системе координат (θ, φ) в отдельности. При этом функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ортогональны и ортонормированы,¹ а функции $R_{nl}(r)$ ортонормированы и ортогональны только для совпадающих l , но разных n . Хотя возможность такого разделения очевидна только в задаче про атом водорода, оно используется для любого электрона любого атома, при этом все остальные электроны воспринимаются как центрально-симметричное поле. В принципе, это только приближение, но его достаточно для систематики атомных состояний. Более точное рассмотрение требует учета спин-орбитального взаимодействия, нецентральной части взаимодействия электронов, магнитные взаимодействия, и т.д. Обычно все эти уточнения невелики и вводятся с помощью теории возмущений, в качестве малых поправок к центрально-симметричному полю.

Шаровые² функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ описаны в Приложении В.

Для обозначения состояний с моментом l существуют следующие обозначения:

$l =$	0	1	2	3	4	5
обозначение:	s	p	d	f	g	h
	sharp	principal	diffuse	fundamental		
	резкий	главный	диффузионный	фундаментальный		

Эти названия имеют спектроскопическое происхождение и описывают характер линий в оптических спектрах атомов, возникающих в результате квантовых переходов с участием соответствующих состояний. Числа l и m называют соответственно орбитальным и магнитным квантовым числом. Происхождение последнего названия связано со спектроскопическим наблюдением расщепления линий поглощения или испускания атомов в магнитном поле.

¹ $\int \int Y_{lm}^* Y_{l'm'} \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$.

²Я не знаю, как их правильно называть — сферические или шаровые. Вроде, можно и так, и так.

Электронной конфигурацией называется распределение электронов по оболочкам, то есть по состояниям с разными значениями l и n . Другими словами, надо указать значения этих чисел для всех электронов атома. Если же имеется несколько, скажем k , электронов с числами l и n , то их вклад в конфигурацию обозначают nl^k и все такие электроны называются эквивалентными. И наоборот: если два электрона имеют разные числа l и n , то они неэквивалентны. Например, атомы Н, О и Аг имеют электронные конфигурации $1s^1$, $1s^2 2s^2 2p^4$ и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, соответственно.

Каждое l -состояние является вырожденным и содержит $2l + 1$ магнитных подуровней, отличающихся числом m . К тому же у электрона есть спин $1/2$, проекция которого может принимать значения $+1/2$ и $-1/2$. По принципу Паули, два электрона не могут находиться в одном и том же состоянии. В результате получается, что количество электронных состояний при данном значении l равно $2(2l + 1)$. Например, s , p , d и f -оболочки могут содержать не более 2, 6, 10 и 14 электронов, соответственно. Очевидно, что полный орбитальный момент (L) и полный спин (S) заполненной оболочки равны нулю.

В некоторых книгах оболочки с $n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, \dots$ обозначают символами K, L, M, N, \dots , соответственно.

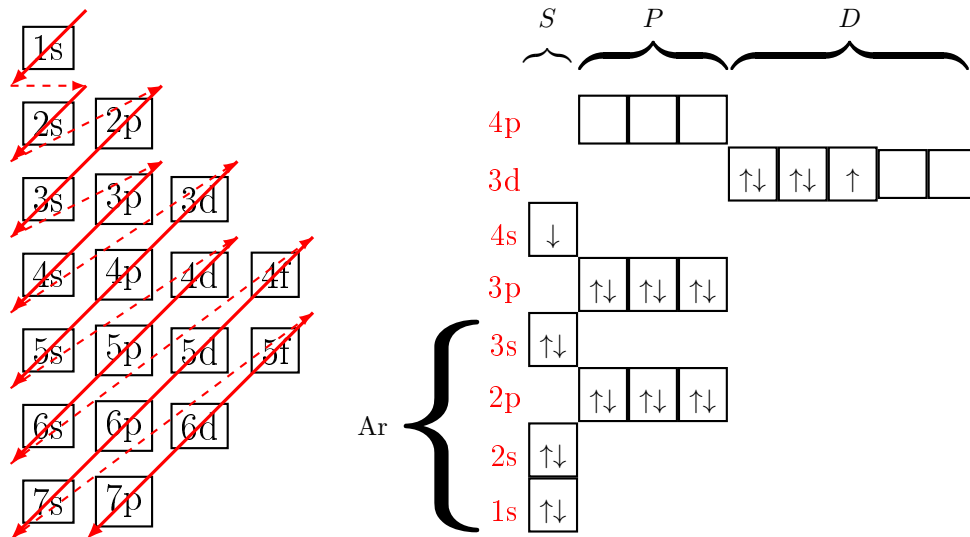
Иногда, чтобы не выписывать всю электронную конфигурацию, вводят обозначения $[\text{He}], [\text{Ne}], \dots$, что означает электронную конфигурацию этих атомов с полностью заполненными оболочками. Например, конфигурации группы IIIA (она же — подгруппа бора), в таких обозначениях имеют вид: $\text{B}([\text{He}] 2s^2 2p^1)$, $\text{Al}([\text{Ne}] 3s^2 3p^1)$, $\text{Ga}([\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1)$, $\text{In}([\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^1)$ и $\text{Tl}([\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$.

Наконец, существует странная, но очень распространенная система, когда любой атом A и его ионы $A^+, A^{2+}, \dots, A^{n+}$, обозначают $A \text{ I}, A \text{ II}, A \text{ III}, \dots, A \underbrace{\text{II} \dots \text{II}}_{n+1}, \dots$ соответственно.

3.1.2 Порядок заполнения атомных орбиталей

Орбитали нейтральных атомов заполняются в порядке, показанном на рисунке 3.1. А исключений из этого порядка очень много, они собраны в таблице 3.1.

На рисунке 3.1 справа показана конфигурация атома хрома. Каждая клетка — одно n, l, m_l состояние (орбиталь). Энергия состояний нарастает снизу вверх. Конфигурация заполняется электронами снизу вверх, не более двух электронов в одной ячейке. Нарушение порядка состоит в том, что осталось незанятым одно место на $4s$ орбитали, а пять электронов заняли вышерасположенные $3d$ -орбитали.



Элемент	Z	Конфигурация	Элемент	Z	Конфигурация	Элемент	Z	Конфигурация
		4-й период	Ag	47	[Kr] $5s^1 4d^{10}$			7-й период
Cr	24	[Ar] $3d^5 4s^1$	Pd	46	[Kr] $4d^{10}$	Ac	89	[Rn] $7s^2 6d^1$
Cu	27	[Ar] $3d^{10} 4s^1$			6-й период	Th	90	[Rn] $7s^2 6d^2$
		5-й период	La	57	[Xe] $6s^2 5d^1$	Pa	91	[Rn] $7s^2 5f^2 6d^1$
Nb	41	[Kr] $5s^1 4d^4$	Ce	58	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^1$	U	92	[Rn] $7s^2 5f^3 6d^1$
Mo	42	[Kr] $5s^1 4d^5$	Gd	64	[Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$	Np	93	[Rn] $7s^2 5f^4 6d^1$
Ru	44	[Kr] $5s^1 4d^7$	Pt	78	[Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^9$	Cm	96	[Rn] $7s^2 5f^2 6d^1$
Rh	45	[Kr] $5s^1 4d^8$	Au	79	[Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^{10}$	Lr	103	[Rn] $7s^2 5f^{14} 7p^1$

Таблица 3.1: Исключения из стандартного порядка заполнения орбиталей нейтральных атомов, показанного на рис. 3.1.

Рис. 3.1. Слева: стандартный порядок заполнения орбиталей нейтральных атомов: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d \sim 5f \dots$. Справа: конфигурация атома хрома, первое из нарушений стандартного порядка, перечисленных в таблице 3.1.

3.1.3 Термы атома и их относительное расположение

Если просуммировать по всем электронам атома операторы орбитального момента, то получится оператор полного (суммарного) орбитального момента. Точно также получается оператор полного спина электронов:

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{l}}_i, \quad \text{— суммарный орбитальный момент,}$$

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i, \quad \text{— суммарный спин.}$$

Введем также полный угловой момент электронной оболочки атома:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}.$$

Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, можно показать, что операторы $\hat{\mathbf{L}}$ и $\hat{\mathbf{S}}$ коммутируют с гамильтонианом атома \hat{H} . В результате получаем набор коммутирующих операторов: \hat{H} , $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, и $\hat{\mathbf{J}}^2$ и \hat{J}_z . Поэтому может быть построена общая система собственных векторов операторов \hat{H} , $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, $\hat{\mathbf{J}}^2$ и \hat{M}_J . И поэтому эти вектора будут характеризоваться квантовыми числами L , S , J и M_J . Напомним, что число J меняется от $|L - S|$ до $|L + S|$. Следовательно, набор чисел L , S и J задает терм (состояние с определенной энергией) атома, который описывается символом:

$${}^{2S+1}L_J. \tag{3.2}$$

Каждый терм вырожден $(2J + 1)$ раз (по квантовым числам M_J). Орбитальный момент L обозначается латинскими буквами S, P, Так же, как и в атомных конфигурациях, только буквы — большие:

$$L = \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad 9 \quad 10 \quad 11 \quad \dots$$

$$\text{Обозначение: } \quad \text{S} \quad \text{P} \quad \text{D} \quad \text{F} \quad \text{G} \quad \text{H} \quad \text{I} \quad \text{K} \quad \text{L} \quad \text{M} \quad \text{N} \quad \text{O} \quad \dots$$

Часто терм задают только двумя квантовыми числами L и S , и тогда он описывается тем же символом, но без нижнего индекса, ${}^{2S+1}L$. Такая запись означает, как правило, что расщепление термина ${}^{2S+1}L$ на уровни тонкой структуры (так называются группы состояний с разными J , принадлежащие терму ${}^{2S+1}L$) мало по сравнению с энергией перехода в состояния других термов. Количество состояний такого термина можно сосчитать двумя способами:

$$(2L + 1)(2S + 1) = \sum_{J=|S-L|}^{S+L} (2J + 1). \tag{3.3}$$

Что касается относительной энергии разных термов ^{2S+1}L , имеющих одинаковую электронную конфигурацию, то существует полуэмпирическое правило Хунда,³ согласно которому ниже всех располагается терм, имеющий максимально возможный S и (при заданном S) максимальном возможном L .

Например, конфигурация основного состояния атомов бора $B(1s^2 2s^2 2p^2)$ содержит внешнюю оболочку $2p$, в которой имеется два электрона. Значит, максимальный спин равен $S = 1$, а максимально возможный орбитальный момент равен $L = 1$, и значит, терм основного состояния 3P . Мы здесь учли, что орбитальный момент $L = 2$ невозможен из-за принципа Паули, потому что в этом случае полная волновая функция двух электронов оказалась бы неизменной при перестановке электронов. Следующий терм 1D : мы учли, что терм 3S тоже невозможен из-за принципа Паули. И последний, самый высокий по энергии терм 1S .

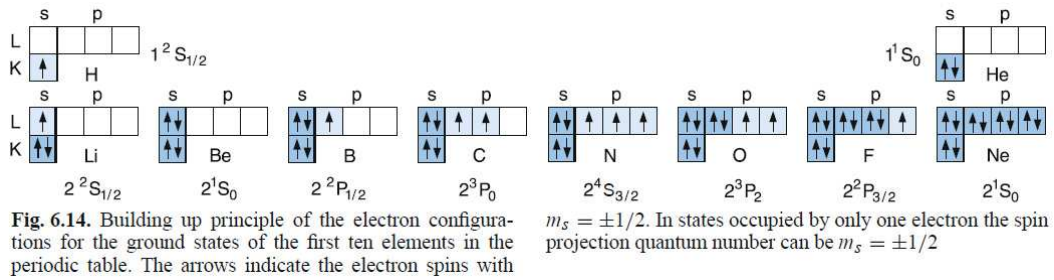


Рис. 3.2. Порядок заполнения атомных орбиталей. [49]

3.1.4 Связь Рассела-Саундерса: тонкая структура термов

Оператор спин-орбитального взаимодействия имеет вид:

$$\hat{V}_{s.o.} = A \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (3.4)$$

В присутствии $\hat{V}_{s.o.}$ операторы \hat{L}_z и \hat{S}_z не коммутируют с гамильтонианом атома \hat{H} , вследствие чего каждый терм ^{2S+1}L расщепляется на термы $^{2S+1}L_J$. Эти термы называют спин-орбитальным расщеплением, или тонкой структурой терма, или мультиплетом — это все синонимы. Естественно, что J и M_J — всегда хорошие квантовые числа, потому что суммарный электронный момент сохраняется.

Возводя определение полного углового момента $\hat{\mathbf{J}}$ в квадрат, получаем:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^2. \quad (3.5)$$

Следовательно оператор спин-орбитального взаимодействия можно представить в форме:

$$\hat{V}_{s.o.} = A \frac{\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2}{2}. \quad (3.6)$$

Легко видеть, что оператор $\hat{V}_{s.o.}$ диагонален в базисе $|nJJ_z(LS)\rangle$. Поэтому каждое из состояний $|nJJ_z(LS)\rangle$ сдвигается на энергию

$$\Delta E_J = \langle JJ_z | \hat{V}_{s.o.} | JJ_z \rangle = A \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}, \quad (3.7)$$

т.е. на поправку первого порядка теории возмущений. Эта поправка зависит от J , но не зависит от J_z , то есть кратность вырождения уровня с полным угловым моментом J равна $(2J + 1)$.

³Hund.

Тонкое расщепление терма тем заметнее, чем тяжелее атом, т.е. чем больше заряд ядра Z . Чем больше заряд ядра, тем больше скорость внутренних электронов ($v \sim cZ/137$), тем больше магнитное поле, создаваемое этими электронами, с которым они же и взаимодействуют.⁴

Примеры спин-орбитальных расщеплений термов 2P галогенов (p^5), щелочных металлов⁵ (p^1 , возбужденное состояние) и подгруппы бора (p^1):

Величины спин-орбитальных расщеплений $\Delta E({}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2})$

n	Галогены np^5	ΔE , см^{-1}	щелочи np^1	ΔE , см^{-1}	ППА np^1	ΔE , см^{-1}
2	F	404	Li	0.34	B	16
3	Cl	881	Na	17.2	Al	112
4	Br	3685	K	57.9	Ga	826
5	I	7605	Rb	238	In	2213
6			Cs	554	Tl	7793

Заметим, что разность энергий соседних уровней в тонкой структуре терма равна:

$$\Delta E \equiv E(J) - E(J - 1) = A \frac{J(J + 1) - J(J - 1)}{2} = AJ.$$

Этот результат называется правилом Ленца.

Что касается знака константы A , то существует полуэмпирическое правило, согласно которому $A > 0$, если оболочка заполнена меньше чем наполовину, и $A < 0$, если оболочка заполнена больше чем наполовину. Например, конфигурация основного состояния атомов фтора $F(1s^2 2s^2 2p^5)$ содержит внешнюю оболочку $2p$, в которой из шести доступных мест занято пять. Значит, она заполнена больше чем наполовину, поэтому $A < 0$, и поэтому терм ${}^2P_{1/2}$ выше по энергии, чем терм ${}^2P_{3/2}$.

Впрочем, из этого правила есть множество исключений, поэтому не надо относиться к нему слишком серьезно. Например, половина термов 2D и 2F щелочных элементов — "обращенные мультиплеты", т.е. $A < 0$, см. таблицу 3.2.

Заметим также, что спин-орбитальное (=мультиплетное) расщепление быстро убывает с ростом числа n . Например, для атома $\text{Na}(np^1 {}^2P)$ расщепления ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ равны 17.2, 5.49, 2.49 и 1.5 для $n = 3, 4, 5$ и 6 , соответственно. А для атома водорода есть точное решение, согласно которому это расщепление убывает как $1/n^3 l(l + 1)$.

	Li	Na	K	Rb	Cs
2P	$A > 0$	$A > 0$	$A > 0$	$A > 0$	$A > 0$
2D	$A > 0$	$A < 0$	$A < 0$	$A > 0^*$	$A > 0$
2F	$A > 0$	$A > 0$	$A < 0$	$A < 0$	$A < 0$
2G	$A > 0$	$A > 0$			

* Последовательность термов у рубидия $\text{Pb}({}^2D)$: $4d {}^2D_{5/2}$, $4d {}^2D_{3/2}$, $5d {}^2D_{3/2}$ и $5d {}^2D_{5/2}$ — закономерности нет.

3.1.5 *j - j СВЯЗЬ

Рассмотренная выше классификация атомных термов предполагает LS -тип связи моментов, когда электронные спиновые и орбитальные моменты складываются соответственно в полный спин $\sum_i \mathbf{s}_i = \mathbf{S}$ и орбитальный момент $\sum_i \mathbf{l}_i = \mathbf{L}$, после чего эти два момента складываются в полный момент атома $\mathbf{S} + \mathbf{L} = \mathbf{J}$. Но LS -связь применима не всегда, потому что предполагает, что спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с разностью энергий соседних термов, $|E_{J,L,S} - E_{J-1,L,S}| \ll |E_{L,S} - E_{L\pm 1,S\pm 1}|$.

Противоположный случай, jj -связь, имеет место тогда, когда спин-орбитальное взаимодействие у отдельных электронов велико. В этом случае порядок сложения моментов другой: сначала складываются

Таблица 3.2: Проверка правила о знаке константы A

⁴ А не напоминает ли это барона Мюнхгаузена, который сам себя из болота за шкуру вытащил? Добавим только, что каждый электрон тащит в основном только себя, а не своих товарищей. Это значит, что главное слагаемое в операторе спин-орбитального взаимодействия имеет вид $\hat{V}_{s.o.} = \sum_i \xi_i(r_i)(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i)$.

⁵ Щелочные элементы = alkali atoms.

спин электрона и его же орбитальный момент, $\mathbf{s} + \mathbf{l} = \mathbf{j}$, и только затем суммируются моменты электронов, давая полный момент $\sum_i \mathbf{j}_i = \mathbf{J}$ всего атома. В этом случае суммарный спин S и орбитальный момент L не сохраняются в отдельности даже приближенно.

Тип jj -связи характерен для тяжелых атомов, в особенности для электронов внутренних оболочек, находящихся в среднем ближе к ядру. Для легких атомов в основном имеет место связь Рассела-Саундерса. Это связано с тем, что спин-орбитальное взаимодействие быстро растет с увеличением заряда Z ядра (пропорционально Z^2), в то время как спин-спиновое взаимодействие практически от него не зависит.

3.1.6 Четность атомной конфигурации относительно инверсии

Известно из квантовой механики, что атомные состояния с определенным моментом импульса обладают определенной четностью относительно инверсии декартовых координат⁶ $P = \pm 1$. Это свойство характеризует поведение волновой функции в результате инверсии, когда все декартовы оси изменяют направление на противоположное:⁷

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow -z.$$

В нечетном состоянии ($P = -1$) волновая функция изменяет свой знак при замене $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, в четном состоянии ($P = 1$) функция не изменяется.

На каждое стационарное состояние характеризуется определенной четностью. Но если для некоторого состояния это имеет место, то данное свойство сохраняется во времени. Сохранение четности есть следствие инвариантности гамильтониана системы по отношению к инверсии. Это значит, в частности, что молекулярные волновые функции обладают четностью только в том случае, если в молекуле есть центр инверсии. То есть, если после инверсии молекула не меняется, то есть не меняет своего положения в пространстве.

Установим четность состояния электрона с орбитальным моментом l . Операция инверсии в сферических координатах сводится к преобразованию

$$\theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi.$$

Функции Y_m при таком преобразовании умножаются на $(-1)^l$, то есть их четность равна $(-1)^l$. И значит, и четность состояния есть $(-1)^l$. То есть, при четных l состояние четно, а при нечетных — нечетно.

Иногда нечетные термы отмечают символом "о" (odd — нечетный) справа сверху. Или же e (even) — четный. Но чаще всего четные уровни не отмечают ничем. Например, термы атома углерода ($1s^2 2s^2 2p^2$, 1D) и ($1s^2 2s^2 2p 3d$, ${}^1D^o$) отличаются четностью.

3.2 Определение возможных термов при заданной электронной конфигурации

3.2.1 Перестановочная четность

В физике есть несколько видов чётности, одна из них — перестановочная (внутренняя), которая соответствует инверсии пространства (координаты x, y, z меняются на $-x, -y, -z$). Электрон имеет полуцелый спин, и поэтому является фермионом — то есть, если система зарядов имеет центр инверсии (что всегда верно для атома), то при инверсии пространства полная электронная волновая функция должна умножиться на -1 .

⁶Четность = Parity.

⁷Между прочим, это — переход между правовинтовой и левовинтовой системами координат.

3.2.2 Правила сложения моментов в спектроскопических обозначениях

Сложение орбитальных моментов. При сложении двух моментов, L_1 и L_2 , получается несколько суммарных моментов $L_3, L_4, L_5, ..$ причем $|L_1 - L_2| \leq L_3, L_4, L_5 \leq |L_1 + L_2|$. Например, при сложении моментов $L_1 = 1$ и $L_2 = 2$ получаются моменты $L_3 = 1, L_4 = 2$ и $L_5 = 3$. Используя спектроскопические обозначения, мы можем записать это в виде

$$P \otimes D = P \oplus D \oplus F. \tag{3.8}$$

Здесь использованы символы умножения и сложения из теории групп, потому что эта же задача есть и в теории групп.

Наиболее распространенные случаи перечислены в таблице 3.3, в которой X — любой момент.

$L_1 \otimes L_2 =$	$L_3 \oplus L_4 \oplus ..$
$S \otimes X =$	X
$P \otimes P =$	$S \oplus P \oplus D$
$P \otimes D =$	$P \oplus D \oplus F$
$P \otimes F =$	$D \oplus F \oplus G$
$D \otimes D =$	$S \oplus P \oplus D \oplus F \oplus G$
$D \otimes F =$	$P \oplus D \oplus F \oplus G \oplus H$

Таблица 3.3: Сложение орбитальных моментов

Сложение спинов. При сложении двух спинов, S_1 и S_2 , получается несколько суммарных спинов $S_3, S_4, ..$ причем $|S_1 - S_2| \leq S_3, S_4, .. \leq |S_1 + S_2|$. Первый спин имел мультиплетность $2S_1 + 1$, второй — $2S_2 + 1$. Например,

$S_1 + S_2 \rightarrow$	S_3, S_4, \dots	$(2S_1 + 1) \times (2S_2 + 1) \rightarrow (2S_3 + 1) + (2S_4 + 1) + \dots$
$1/2 + 1/2 \rightarrow$	0, 1	$2 \times 2 \rightarrow 1 + 3$
$1 + 1 \rightarrow$	0, 1, 2	$3 \times 3 \rightarrow 1 + 3 + 5$
$3/2 + 3/2 \rightarrow$	0, 1, 2, 3	$4 \times 4 \rightarrow 1 + 3 + 5 + 7$

Здесь в мы использовали символы \times и $+$, но это не надо понимать буквально. Мы умножаем мультиплетности исходных спинов, мы складываем мультиплетности получающихся суммарных спинов. Важное правило: количество спиновых состояний не меняется, использовать ли базис из исходных спинов, или же базис из суммарных спинов.

S	0	1/2	1	3/2	2	5/2	3
$2S+1$	1	2	3	4	5	6	7
0	1	1	2	3	4	5	7
1/2	2	2	1,3	2,4	3,5	4,6	5,7
1	3	3	2,4	1,3,5	2,4,6	3,5,7	4,6,8
3/2	4	4	3,5	2,4,6	1,3,5,7	2,4,6,8	3,5,7,9
2	5	5	4,6	3,5,7	2,4,6,8	1,3,5,7,9	2,4,6,8,10
							3,5,7,9,11

Таблица 3.4: Какие мультиплетности получаются при сложении двух спинов.

В таблице 3.4 даны мультиплетности $(2S_3 + 1) + (2S_4 + 1) + \dots$, соответствующие сложению спинов S_1 и S_2 . Правило для быстрого нахождения мультиплетностей суммарных спинов:

1) это последовательность целых чисел, каждое следующее получается из предыдущего прибавлением двойки.

2) Первое число последовательности вычисляется как $2|S_1 - S_2| + 1$.

3) Количество чисел в последовательности равно мультиплетности наименьшего спина, то есть $2S_{min} + 1$, где S_{min} — наименьшее из S_1 и S_2 .

Объединяя правила сложения орбитальных моментов и спинов, получаем объединенное правило сложения моментов. Например:

$${}^2P \otimes {}^2P \rightarrow {}^{1,3}(S \oplus P \oplus D), \quad (3.9)$$

Здесь, для краткости, введено понятие о вынесении мультиплетности за скобки: ${}^{a,b}(A \oplus B) \equiv {}^a A \oplus {}^b B \oplus {}^a A \oplus {}^b B$.

Перестановочная четность спиновых функций двух электронов

Задача о сложении двух спинов $S_a = 1/2$ и $S_b = 1/2$ имеет решение:

спин	проекция	волн. функция	перест. четность
S	M_S	Ψ	P_S
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha\beta - \beta\alpha\}$	-1
1	-1	$\alpha\alpha$	+1
1	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha\beta + \beta\alpha\}$	+1
1	+1	$\beta\beta$	+1

где α и β — обозначения односпиновых состояний с проекциями $M_S = 1/2$ и $M_S = -1/2$, соответственно. В двухэлектронных записях вида $\alpha\beta$ первый и второй множители относятся к первому и второму электрону, соответственно.

Как видим, три состояния с суммарным спином $S = 1$ симметричны по перестановкам, $P_S = 1$, а единственное состояние со спином $S = 0$ — антисимметрично по перестановкам, $P_S = -1$.

Перестановочная четность орбитальных функций двух электронов

Рассмотрим задачу о сложении моментов двух электронных орбитальных моментов, $\mathbf{L}_a + \mathbf{L}_b$. Для наглядности, будем рассматривать частный случай $L_a = L_b = 2$. Говоря о симметричности и антисимметричности, мы будем иметь ввиду перестановочная четность P_L (не путать с четностью относительно инверсии и т.д.)

Имеется $(2L_a + 1)(2L_b + 1)$ парных состояний вида $M_a(1), M_b(2)$ где M_a и M_b — проекции векторов \mathbf{L}_a и \mathbf{L}_b , соответственно, а номер электрона указан в скобках. Из двух парных состояний можно составить две комбинации,

$$|M_a, M_b \rangle_{\text{even}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |M_a(1)M_b(2) \rangle + |M_b(1)M_a(2) \rangle \}, \quad (3.10)$$

$$|M_a, M_b \rangle_{\text{odd}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |M_a(1)M_b(2) \rangle - |M_b(1)M_a(2) \rangle \}, \quad (3.11)$$

первая комбинация — симметрична по перестановке электронов, $P_L = 1$, вторая — антисимметрична, $P_L = -1$.

Выписываем в матрицу (3.3) все возможные состояния $|M_a, M_b \rangle$, так, что на главной диагонали и ниже ее — симметричные по перестановке электронов, выше этой диагонали — антисимметричные. Из правил о сложении двух моментов следует, что состояние с $M_a = L_a$ и $M_b = L_b$ симметрично и соответствует максимальному суммарному моменту $L_{a+b} = L_a + L_b$, с проекцией, равной $M_{a+b} = L_{a+b}$. И значит, две ячейки в углах таблицы с $|M_{a+b}| = L_{a+b}$ соответствуют этому суммарному моменту. Этому суммарному моменту должны соответствовать $2(L_a + L_b) + 1$ состояний с различными проекциями, но все эти состояния должны иметь одну четность — такую же, как и у двух из них, то есть они симметричны. Условно припишем этому состоянию все ячейки, соединенные сплошной синей линией. В действительности, конечно, все состояния одной четности, расположенные на линии, перпендикулярной главной диагонали, перемешаны.

В оставшейся части таблицы состояния с $|M_a + M_b| = L_a + L_b - 1$ соответствуют моменту $L_a + L_b - 1$, которое поэтому является антисимметричным. Этому суммарному моменту должны соответствовать $2(L_a + L_b - 1) + 1$ состояний с различными проекциями, но все эти состояния должны иметь одну четность — такую же, как и у двух из них, то есть они антисимметричны.

Повторяем эту процедуру несколько раз, как показано на рисунке (3.3), и получаем, что состояния с четными моментами $L_a + L_b$ (4,2,0) — симметричны по перестановкам, а состояния с нечетными моментами $L_a + L_b$ (3,1) — антисимметричны.

Обобщаем полученный результат: при сложении двух атомных состояний с моментами L_a и L_b получаются состояния с суммарными моментами от $|L_a - L_b|$ до $L_a + L_b$, причем состояния с моментом $L_a + L_b, L_a + L_b - 2, L_a + L_b - 4, \dots$ — симметричны по перестановкам, $P_L = 1$, а моментами $L_a + L_b - 1, L_a + L_b - 3, \dots$ — антисимметричны по перестановкам, $P_L = -1$.

Этот результат можно получить и по-другому, он следует из свойств коэффициентов Клебша-Гордана (В.4)

$$C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J, M} = (-1)^{j_1 + j_2 - J} C_{j_2, m_2, j_1, m_1}^{J, M}.$$

Как видим, если $J = j_1 + j_2 - 2n$, где n — любое целое, то коэффициент не меняется при перестановке электронов, то есть замене 1 на 2 и наоборот, и значит, все эти состояния — симметричны. А если $J = j_1 + j_2 - 2n - 1$, то коэффициент умножается на (-1) при перестановке электронов, и поэтому все эти состояния — антисимметричны.

2	4	3	2	1	0
1	3	2	1	0	-1
0	2	1	0	-1	-2
-1	1	0	-1	-2	-3
-2	0	-1	-2	-3	-4
	2	1	0	-1	-2

Рис. 3.3. Сложение моментов двух d -электронов. Синим показаны симметричные состояния, красным — антисимметричные. Сплошная синяя линия — состояния с суммарным моментом 4, сплошная красная линия — состояния с суммарным моментом 3, прерывная синяя линия — с моментом 2, прерывная красная линия — с моментом 1.

3.2.3 Примеры определения возможных термов при заданной электронной конфигурации

Сначала рассмотрим конфигурации nl^k , состоящие из эквивалентных электронов.

Для них все возможные термы можно получить, используя правила сложения моментов и принцип Паули. Объяснить это проще всего на конкретных примерах. Для краткости, мы не будем с этой главе указывать значения J , а будем писать термы в виде ^{2S+1}L .

Атом He($1s^2$): в этом случае $S = 0$ и $L = 0$, и поэтому возможен только терм 1S . Перестановочная четность обеспечивается спиновой волновой функцией, $(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$.

Атом Na($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$): в этом случае $S = 1/2$ и $L = 0$, и поэтому возможен только терм 2S .

Атом F($1s^2 2s^2 2p^5$): в этом случае считается, что в полностью заполненной p -оболочке из шести электронов летает еще положительно заряженная "дырка" то есть положительно заряженный электрон. В результате термы оболочки с пятью электронами совпадают с термами оболочки с одним электроном. Для одного электрона $S = 1/2$ и $L = 1$, и поэтому возможен только терм 2P .

Два эквивалентных p -электрона

Атом O($1s^2 2s^2 2p^4$): считаем, что в этом случае во внешней p -оболочке находятся два эквивалентных положительно заряженных электрона. Два эквивалентных p -электрона создают 6 термов, см. (3.9). Эти термы собраны в таблице 3.5, где для каждого значения S и L приведены P_S и P_L — перестановочные четности волновых функций, то есть четности относительно перестановки электронов (перестановочная

четность ⁸). Там же для наглядности приведены волновые функции, чтобы перестановочная четность стала очевидной. Перестановочная четность полной волновой функции равна $P_L P_S$ и по принципу Паули должна равняться -1 . В таблице 3.5 зачеркнуты термы, для которых $P_L P_S = 1$, не удовлетворяющие принципу Паули. Осталось только три: 3P , 1D и 1S .

Правильность этого результата можно проверить, в частности, так. Имеется 6 состояний и два эквивалентных электрона. Согласно комбинаторике, их можно разместить $6!/2!(6-2)! = 15$ способами. Значит, три найденных термина должны содержать 15 состояний. Проверяем: 9, 5 и 1 для 3P , 1D и 1S , соответственно.

			$S (L = 0)$	$P (L = 1)$	$D (L = 2)$	L
			$ 22 \rangle, \dots -2 -2 \rangle$	в.ф.
			$P_L = 1$	$P_L = -1$	$P_L = 1$	п. четность
$S = 0$	$\alpha\beta - \beta\alpha$	$P_S = -1$	1S	3P	1D	
$S = 1$	$\alpha\alpha, \beta\beta, \alpha\beta + \beta\alpha$	$P_S = 1$	3S	3P	3D	
спин	в.ф.	п. четность				

Таблица 3.5: Атом кислорода

Три эквивалентных p -электрона

Наконец, самый трудный случай, атом $N(1s^2 2s^2 2p^3)$, у которого во внешней p -оболочке находятся три эквивалентных электрона. В принципе, возможны следующие термы:

$${}^2P \otimes {}^2P \otimes {}^2P \rightarrow {}^{2,2,4}(S \oplus {}^3P \oplus {}^2D \oplus F), \quad (3.12)$$

то есть $(2+2+4)(1+9+10+7) = 2^3 \cdot 3^3 = 216$ состояний. И все они были бы возможны, если бы мы искали термы атома с тремя неэквивалентными p -электронами. Но для трех эквивалентных p -электронов нужно учесть принцип Паули. Согласно комбинаторике, должно остаться только $6!/3!(6-3)! = 20$ состояний. Легко проверить, что здесь не годится вышеприведенный подход, использованный для двух электронов.

Приходится применять более громоздкий и ненаглядный подход (см. стр. 42 [14]), более удобный подход описан в следующей главе.

Обозначим доступные состояния номерами от 1 до 6:

	1	2	3	4	5	6
$M_L =$	+1	0	-1	+1	0	-1
$M_S =$	1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	-1/2

Выписывем все 20 комбинаций этих номеров: ${}^{***}123(0,3/2)$, ${}^*124(2,1/2)$, ${}^*125(1,1/2)$, ${}^*126(0,1/2)$, $134(1,1/2)$, ${}^{***}135(0,1/2)$, ${}^*136(-1,1/2)$, ${}^*145(2,-1/2)$, $146(1,-1/2)$, ${}^*156(0,-1/2)$, $234(0,1/2)$, $235(-1,1/2)$, ${}^*236(-2,1/2)$, ${}^*245(1,-1/2)$, ${}^{***}246(0,-1/2)$, $256(-1,-1/2)$, $345(0,-1/2)$, ${}^*346(-1,-1/2)$, ${}^*356(-2,-1/2)$ и ${}^{***}456(0,-3/2)$. Здесь в скобках указаны суммарные проекции (M_L, M_S).

Есть две комбинации с $M_L = 2$: 124 и 145, и две комбинации с $M_L = -2$: 236 и 356, обе пары различаются знаком у спина. Все 4 состояния, очевидно, принадлежат терму 2D . Этому же терму должны также принадлежать, $M_L = 1, M_S = \pm 1/2$ (125 и 245), $M_L = -1, M_S = \pm 1$ (136 и 346) и $M_L = 0, M_S = \pm 1$ (126 и 156). Все состояния термина 2D отметим звездочками.

Есть комбинации с $M_S = \pm 3/2$: 123 и 456, в обоих случаях $M_L = 0$. Оба состояния, очевидно, принадлежат терму 4S . К ним надо добавить какие-нибудь состояния с $M_S = \pm 1/2, M_L = 0$: 135 и 246. Все состояния термина 4S отметим тремя звездочками.

⁸Не путать с четностью при инверсии!

Конф.	Термы	Стат. вес
s	2S	2
s^2	1S	1
p, p^5	${}^2P^o$	6
p^2, p^4	${}^1(S, D), {}^3P$	15
p^3	${}^2(P, D^o), {}^4S^o$	20
d, d^9	2D	10
d^2, d^8	${}^1(S, D, G), {}^3(P, F)$	45
d^3, d^7	${}^2(P, 2 \cdot D, F, G, H), {}^4(P, F)$	120
d^4, d^6	${}^1(2 \cdot S, 2 \cdot D, F, 2 \cdot G, I), {}^3(4 \cdot P, D, 2 \cdot F, G, H), {}^5D$	210
d^5	${}^2(S, P, 3 \cdot D, 2 \cdot F, 2 \cdot G, H, I), {}^4(P, D, F, G), {}^6S$	252
f, f^{13}	${}^2F^o$	14
f^2, f^{12}	${}^1(S, D, G, I), {}^3(P, F, H)$	91
f^3, f^{11}	${}^1(P, 2 \cdot D, 2 \cdot F, 2 \cdot G, 2 \cdot H, I, K, L^o), {}^4(S, D, F, G, I^o)$	364

Таблица 3.6: Атомные термы, получающиеся из конфигураций с эквивалентными электронами.[14]

Остались две комбинации с $M_L = 1$: 134 и 146, и две комбинации с $M_L = -1$: 235 и 256, обе пары различаются знаком у спина. К ним надо добавить, очевидно, два оставшихся состояния с $M_L = 0$: 234 и 245. Все 6 принадлежат терму 2P .

Итак, атом азота имеет термы ${}^2D, {}^2P$ и 4S .

В таблице 3.6 приведены наиболее часто встречающиеся атомные термы, получающиеся из конфигураций с эквивалентными электронами.

3.2.4 Общий метод нахождения термов атомной конфигурации

Излагаем кратко общий метод нахождения термов атомной конфигурации. Метод состоит в следующем:

1) Рисуем схемы Юнга. Каждая схема состоит из двух строк, верхняя не короче нижней, количество ячеек равно количеству электронов. Смысл схемы: каждый столбец соответствует паре электронов с суммарным спином ноль. Пусть в верхней строчке N_α , а в нижней — N_β ячеек. Тогда схеме соответствует спин $S = (N_\alpha - N_\beta)/2$. (Вообще-то этот шаг можно не делать, а сразу перейти к следующему шагу.)

2) Для каждой схемы Юнга строим сопряженные ей схемы Вейла⁹. Схема Вейла получается из схемы Юнга транспонированием: строки и столбцы меняются местами. Каждой строчке схемы Вейла соответствует молекулярная орбиталь.

3) Заполняем схемы Вейла целыми проекциями орбитального момента, от $+L$ до $-L$, причем: в каждой строчке проекции могут только убывать, но могут повторяться, а в каждом столбце проекции могут только убывать, не повторяясь. Надо разместить все электроны, и полностью заполнить схему. Если участвуют неэквивалентные электроны, то надо оставить только такие схемы Вейла, в которых электроны каждой оболочки встречаются ровно столько раз, сколько их должно быть по конфигурации, и при этом проекции этих электронов должны быть возможны.

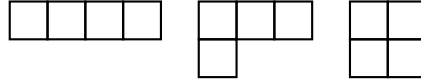
Если же среди состояний есть некоторые с одинаковыми проекциями, то лучше всего — пронумеровать состояния, например, в порядке убывания проекции, и расставлять номера состояний, а не проекции.

4) Для каждой заполненной схемы Вейла считаем сумму проекций и получаем суммарную проекцию. Если же использовались не проекции, а номера состояний, то сначала вспомнить, какому номеру какая проекция соответствовала. Выбираем из набора получившихся проекций последовательности $-L', -L'+1, -L'+2, \dots, L'$. Каждая такая проекция соответствует терму ${}^{2S+1}L'$. Затем выбираем последовательность из оставшихся суммарных проекций. В результате, когда все проекции закончатся, получится набор термов, соответствующих данному у спину.

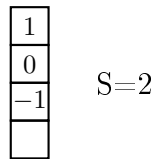
⁹Weyl

5) Повторяем эту процедуру для следующей схемы Вейла, получившиеся термы добавляем к уже найденным. И так пока не кончатся все схемы Вейла.

Пример 1, конфигурация p^4 . Мы знаем, что она эквивалентна конфигурации p^2 , но почему бы это не проверить? Возможны три схемы Юнга:

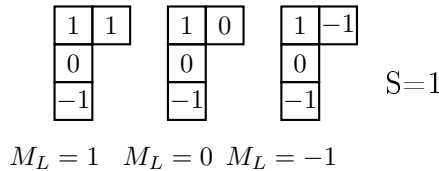


Проекции возможно только три: $-1, 0, 1$. Возьмем первую схему Юнга, транспонируем ее и пробуем заполнить этими проекциями:



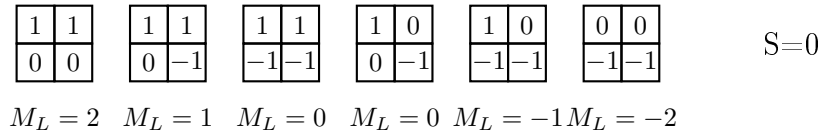
как видим, не получается — нижняя ячейка остается пустой. И значит, спин $S = 2$ невозможен.

Возьмем вторую схему Вейла со спином $S = 1$. Заполняем ее числами $-1, 0, 1$:



Получилось три возможности, с суммарными проекциями $1, 0, -1$. Они, очевидно, соответствуют терму 3P .

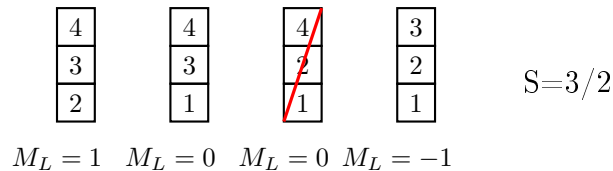
Возьмем третью схему Вейла со спином $S = 0$. Заполняем ее числами $-1, 0, 1$:



Получилось 6 возможностей, с суммарными проекциями $2, 1, 0, 0, -1, -2$. Последовательность $2, 1, 0, -1, -2$ очевидно соответствуют терму 1D . А оставшаяся проекция 0 соответствует терму 1S .

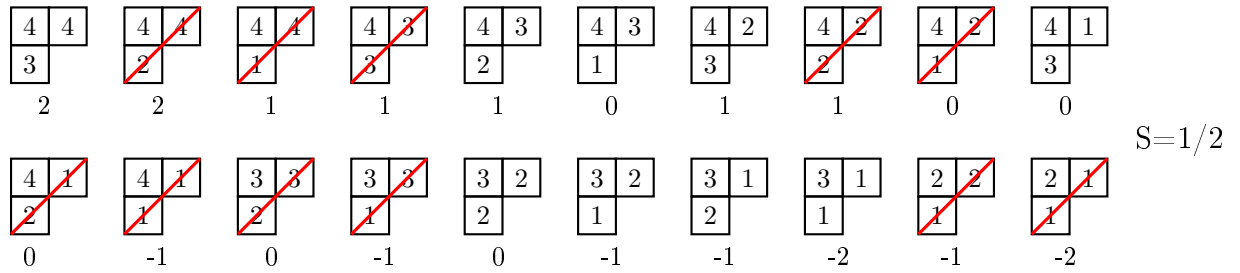
Итак, конфигурация p^4 состоит из термов $^1S, ^3P$ и 1D . Что, естественно, совпадает с уже полученным результатом для конфигурации p^2 .

Пример 2, конфигурация $(n_1s)^1, (n_2p)^2$. Возможны только две схемы Юнга, с $S = 3/2$ и $S = 1/2$. Возможны проекции $+1, 0, 0, -1$, которые мы обозначим номерами $4, 3, 2, 1$. При этом номер 3 будем считать вкладом от электрона с (n_1s) . Возьмем первую схему Юнга, транспонируем ее и заполняем этими номерами:



По правилам, цифра 3 должна встретиться ровно 1 раз. И значит, третья схема невозможна, она перечеркнута красным. Последовательность $M_L = 1, 0, -1$ очевидно соответствуют терму 4P .

Возьмем вторую схему Вейла и заполним ее номерами:



Получилось 20 возможностей, суммарные проекции показаны в нижней строчке. Вычеркиваем все (показано красным), где цифра 3 встретилась больше или меньше одного раза. После вычеркивания осталась последовательность 2, 1, 0, -1, -2, которая, очевидно, соответствует терму 2D , последовательность 1, 0, -1, то есть терм 2P , и терм 2S .

Итак, конфигурация $(n_1s)^1, (n_2p)^2$ состоит из термов ${}^2S, {}^2P, {}^4P$ и 2D .

Этот метод взят из работы [64]. Еще более простой способ описан в работе [65], но он основан на неочевидных правилах, которые пришлось бы запоминать без понимания.

3.2.5 * Генеалогические схемы

Если сверх заполненных оболочек находится три и более электронов (и эту ситуацию нельзя свести к одно- или двух-электронной задаче путем введения положительно заряженных "дырок"), то задания полных моментов уже недостаточно для полной характеристики системы. Чаще всего нас интересует внешний "оптический" электрон, а все остальное называется атомным остатком (atomic core) Тогда терм записывается так:

$$\tilde{l}_1^{-1} \tilde{l}_2^{-1} ({}^{2\tilde{S}+1}\tilde{L}) l^1 ({}^{2S+1}L)$$

здесь тильдой отмечены все числа, относящиеся к атомному остатку, L и S — суммарные числа, а l — орбиталь, занятая оптическим электроном. Например, если у конфигурации spd оптическим электроном является d -электрон, то возможно 9 термов:

$$sp {}^1P d {}^2P, \quad sp {}^1P d {}^2D, \quad sp {}^1P d {}^2F, \\ sp {}^3P d {}^2P, \quad sp {}^2,4P d {}^2D, \quad sp {}^2,4P d {}^2F.$$

Для получения этого списка мы сначала нашли все возможные термы конфигурации sp , а потом добавили к получившимся двум термам ${}^{1,3}P$ еще один d -электрон.

3.3 * Водородоподобные атомы

3.3.1 * Атомные энергии

Энергии уровней водородоподобных атомов (например, щелочных элементов) даются той же формулой, что и энергии атомов водорода, только главное квантовое число n заменяется на n_* :

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{1}{2n_*^2(1 + m_e/M)}, \quad (3.13)$$

где m_e и M — массы электрона и ядра, соответственно, $n_* \equiv n - \Delta l$, где Δl — поправка Ридберга, не зависящая от n и которая всегда положительна. Например, для Na она равна $\Delta l \approx 1.36$ для $ln = 03, 04, 05$. $\Delta l \approx 0.87$ для $ln = 13, 14, 15$ и $\Delta l \approx 0.12$ для $ln = 23, 24$.

Тонкая структура, водородоподобного атома возникает в результате сложения двух слагаемых. Первое — это спин-орбитальное взаимодействие:

$$\hat{V}_{so} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\frac{\boldsymbol{\mu}}{c} \cdot [\boldsymbol{\mathcal{E}} \times \mathbf{v}] = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}{r} = \alpha^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1)(l+1/2)} \frac{Z^4}{n^3} Ry, \quad (3.14)$$

где спиновый магнитный момент электрона $\boldsymbol{\mu} = \frac{e\hbar}{m_e c} \mathbf{s}$, электрическое поле выражено через градиент потенциала, $-e\mathcal{E} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{Ze^2}{r^3} \mathbf{r}$, вращательный момент электрона выражен через его радиус-вектор и скорость, $[\mathbf{r} \times \mathbf{v}] = \hbar \mathbf{l} / m_e$, произведение $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ выражено так же, как и при получении правила Ланде (3.4–3.7), а выражение для $\langle 1/r^2 \rangle$ взято из (3.19).

Второе — это релятивистская поправка,

$$\hat{V}_{rel} = -\frac{p^4}{8m_e^3 c^2} = -\frac{(E-U)^2}{2m_e c^2} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(E^2 + \frac{2EZe^2}{r} + \frac{Z^2 e^4}{r^2} \right).$$

Эта поправка приводит к сдвигу уровня

$$\langle nl | \hat{V}_{rel} | nl \rangle = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(E_n^2 + 2E_n Z e^2 \langle r^{-1} \rangle + Z^2 e^4 \langle r^{-2} \rangle \right) = -\alpha^2 \left(\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}, \quad (3.15)$$

здесь выражения для $\langle 1/r \rangle$ и $\langle 1/r^2 \rangle$ взяты из (3.18) и (3.19), соответственно.

Складывая (3.14) и (3.15), окончательно получаем выражение для тонкого (спин-орбитального) расщепления водородоподобного атома:

$$\Delta E_{nl} = \langle nl | \hat{V}_{so} + \hat{V}_{rel} | nl \rangle = \alpha^2 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right) \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}. \quad (3.16)$$

Отношения тонких расщеплений, например, в атоме кислорода:¹⁰

$$\frac{E(^1S) - E(^1D)}{E(^1D) - E(^3P)} = \frac{3}{2}. \quad (3.17)$$

Например, для атомов C($2p^2$), Si($3p^2$) и Ge($2p^2$) это отношение равно 1.13, 1.48 и 1.50, соответственно. Эти отклонения от $3/2$ — очень важное свидетельство нарушения "однокофигурационного" приближения. Например, в атоме углерода, очевидно, к конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$ примешивается конфигурация $1s^2 2p^4$ (смешиваются только конфигурации одной четности). В результате терм 1S "приподнимается", чем и объясняется отклонение от значения $3/2$ в меньшую сторону.

3.3.2 * Радиальные функции атома водорода

Введенные в (3.1) радиальные функции атома водорода $R_{nl}(r)$ ортонормированы и ортогональны только для разных l , то есть $\int R_{nl} R_{n'l} r^2 dr = 1$ и $\int R_{nl} R_{n'l} r^2 dr = 0$, если $n \neq n'$ и $l = l'$. Для справок, некоторые радиальные функции $R_{nl}(r)$ атома водорода приведены в таблице 3.7. [66].

Полезно помнить, то функция $R_{nl}(r)$ обращается в ноль $(n-l)$ раз (не считая нуля при $r=0$), то есть состоит из полинома степени $(n-l-1)$, умноженного на e^{-Zr/na_0} .

И еще для справок, некоторые средние величины $\langle f \rangle = \int f(r) R_{nl}^2 r^2 dr$ для атома водорода в атомной системе единиц:¹¹

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= [3n^2 - l(l+1)]/2, \\ \langle r^2 \rangle &= n^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]/2, \\ \langle 1/r \rangle &= 1/n^2, \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\langle 1/r^2 \rangle = 1/n^3 (l+1/2). \quad (3.19)$$

¹⁰Задачник Елютина и Кривченко, [32] стр. 250., а также в [14].

¹¹Величины $\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$ и некоторые другие для разных атомов есть, например, в [36]. Другие похожие величины для атома водорода приведены в книге [66].

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$n = 1$	$2e^{-\rho}$			
$n = 2$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \rho/2) e^{-\rho/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$		
$n = 3$	$\frac{2}{3\sqrt{3}} (1 - 2\rho/3 + 2\rho^2/27) e^{-\rho/3}$	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \rho(1 - \rho/6) e^{-\rho/3}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/3}$	
$n = 4$	$\frac{1}{4}(1 - 3\rho/4 + \rho^2/8 - \rho^3/192) e^{-\rho/4}$	$\frac{\sqrt{5/3}}{16}(1 - \rho/4 + \rho^2/80 - e^{-\rho/4} \rho)$	$\frac{\rho^2}{64\sqrt{5}}(1 - \rho/12) e^{-\rho/4}$	$\frac{\rho^3}{768\sqrt{35}} e^{-\rho/4}$

Таблица 3.7: Радиальные функции $R_{nl}(r)$ водородоподобного атома в атомных единицах, $\rho = Zr/a_0$, где $a_0 = \hbar^2/2m_e^2 = 0.529 \text{ \AA}$ — боровский радиус, и Z — заряд ядра. Опушен общий для всех множитель $Z^{1/2} a_0^{-3/2}$. Атомные энергии вычисляются по формуле $E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{me^4}{\hbar^2}$.

nl	l'	$n' = 1$	$n' = 2$	$n' = 3$	$n' = 4$	$n' = 5$	$n' = 6$	$n' = 7$	$n' = 8$	Все ^a	Сумма ^b
1s	p	—	1.666	0.267	0.093	0.044	0.024	0.015	0.010	2.151	3
2s	p	—	27.00	9.18	1.64	0.60	0.29	0.17	0.10	39.30	42
2p	s	1.67	27	0.88	0.15	0.052	0.025	0.014	0.009	29.82	30
	d	—	—	22.52	2.92	0.95	0.41	0.24	0.15	27.62	30
3s	p	—	0.9	162	29.9	5.1	1.9	0.9	0.5	202.56	207
3p	s	0.3	9.2	162	6.0	0.9	0.33	0.16	0.09	179.18	180
	d	—	—	101.2	57.2	8.8	3.0	1.4	0.8	174.54	180
3d	p	—	22.5	101.2	1.7	0.23	0.08	0.03	0.02	125.88	126
	f	—	—	—	104.6	11.0	3.2	1.4	0.8	122.85	126
4s	p	—	0.15	6.0	540.0	72.6	11.9	5.7	2.1	642.7	648
4p	s	0.09	1.66	29.8	540.0	21.2	2.9	1.4	0.6	598.7	600
	d	—	—	1.7	432.0	121.9	19.3	7.7	3.2	591.7	600
4d	p	—	2.9	57.0	432.0	9.3	1.3	0.5	0.2	503.50	504
	f	—	—	—	252.0	197.8	26.9	8.6	3.9	496.0	504
4f	d	—	—	104.7	252.0	2.75	0.32	0.08	0.04	359.95	360
	g	—	—	—	—	314.0	27.6	7.3	3.0	356.4	360

^a Сумма всех переходов во все дискретные уровни.

^b Сумма всех переходов в дискретные уровни и в непрерывный спектр.

Таблица 3.8: Квадраты радиальных интегралов для дипольного момента перехода $nl \rightarrow n'l'$ в атоме водорода (3.20), в боровских радиусах.

Вероятность E1-перехода в водородоподобном атоме пропорциональна интегралу

$$[h]R_{nl}^{n'l'} \equiv \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3 dr. \quad (3.20)$$

Важные правила для вычисления этого интеграла:[66]

$$\sum_{n'} (R_{nl}^{n'l-1})^2 = \sum_{n'} (R_{nl}^{n'l+1})^2 = \langle r_{nl}^2 \rangle = \int R_{nl} r^2 R_{n'l'} r^2 dr. \quad (3.21)$$

$$\sum_{n'} (R_{nl}^{n'l-1})^2 = \sum_{n'} (R_{nl}^{n'l+1})^2 = \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \quad (3.22)$$

$$R_{nl}^{n'l-1} = R_{nl-1}^{nl} = \frac{3}{2} n \sqrt{n^2 - l^2}, \quad (3.23)$$

$$\sum_{n' \neq n} (R_{nl}^{n'l-1})^2 = \frac{n^2}{4} [n^2 - 1 + 3(l-1)^2], \quad (3.24)$$

$$\sum_{n' \neq n} (R_{nl}^{n'l+1})^2 = \frac{n^2}{4} [n^2 - 1 + 3(l+2)^2], \quad (3.25)$$

здесь все длины даны в боровских радиусах. При этом выражение (3.21) справедливо для любого водородоподобного атома, а все остальные — только для атома водорода. Заметим, что последние два выражения получаются вычитанием выражения (3.23) из выражений (3.22).

Теоретические вопросы для экзамена

3.1. Электронная конфигурация и атомный терм. Четность атомной конфигурации. Как найти все термы при данной электронной конфигурации, содержащей и эквивалентные, и неэквивалентные электроны.

3.2. Порядок заполнения атомных орбиталей. Оба правила Гунда. Правило Ленца. Правила сложения моментов в спектроскопических обозначениях.

Задачи к главе 3

Звездочками и красным цветом отмечены задачи для домашней работы. Синим — задачи с приведенными в разделе 12.1 решениями.

3.1 *Какие термы возможны, а какие — нет: $^{10}D_{6,5}$, 5S_1 , $^2D_{7/2}$, 0P_1 , $^3H(2P_{1/2})$, $^1P^o$?

3.2 Доказать, что "центр тяжести" спин-орбитального мультиплетта

$$\langle E_{SLJ} \rangle = \frac{\sum_J (2J+1) E_{SLJ}}{\sum_J (2J+1)}$$

совпадает с нерасщепленным термом.

3.3 * Какие термы возможны для двух эквивалентных d -электронов и одного p -электрона (конфигурация $nd^2 n'p^1$)?

3.4 Какие термы возможны для трех эквивалентных d -электронов (конфигурация nd^3)?

3.5 Используя таблицы Вейла, найти основное состояние атома с конфигурацией $(n_1f)^6 (n_2d)^1$. (Задача из [64].)

3.6 Используя таблицы Вейла, выяснить, какие возможны термы для электронной конфигурации f^5 ?

Для справки:

S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

- 3.7 *Используя таблицы Вейла, выяснить, какие возможны термы с максимальным орбитальным моментом и со спином $S = 1/2$, если электронная конфигурация f^5 .

Для справки:

S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

- 3.8 Используя таблицы Вейла, выяснить, какие возможны термы с максимальным орбитальным моментом и со спином $S = 3/2$, если электронная конфигурация f^5 ?
- 3.9 Какие термы возможны со спином $S = 5/2$, если электронная конфигурация f^5 ?
- 3.10 Для конфигурации np^3 найти отношение $\frac{E(^2P) - E(^2D)}{E(^2D) - E(^4S)}$.
- 3.11 Доказать, что постоянная спин-орбитального взаимодействия A из выражения (3.4) одинакова для конфигураций $sp^3\ ^3P_J^o$ и $pp^3\ ^3P_J$.

Тема 4

Неприводимые тензорные операторы

Омск — это Вольтск, деленный на Амперск.

4.1 Основные понятия и три основные теоремы

4.1.1 Теорема Вигнера–Эккарта

Решение конкретных задач дает конкретные правила отбора, но обобщать их бывает трудно. Настоящим источником правил отбора, а заодно и важным орудием для расчета матричных элементов является теорема Вигнера–Эккарта.¹ Эта теорема относится к НТО — неприводимым тензорным операторам.²

Неприводимый тензорный оператор. По определению, неприводимый тензорный оператор порядка k — это набор из $(2k + 1)$ операторов $T_q^{(k)}$ ($q = -k, \dots, k$), преобразующихся при вращении системы координат по формуле

$$RT_q^{(k)}R^{-1} = \sum_{\tilde{q}=-k}^k T_{\tilde{q}}^{(k)}R_{\tilde{q}q}^{(k)}. \quad (4.1)$$

То есть, $T_q^{(k)}$ — совокупность операторов, линейно преобразующихся друг через друга при вращении. Можно, для надобностей данного курса, дать еще более конкретное определение: НТО $T_q^{(k)}$ преобразуется при вращении так же, как шаровая функция Y_{kq} .

Например, скалярный оператор — это НТО порядка 0. Вектор \vec{V} — это НТО порядка 1 со стандартными компонентами, см. (5.4):

$$T_1^{(1)} = V_1 = -(V_x + iV_y)/\sqrt{2}, \quad T_0^{(1)} = V_0 = V_z, \quad T_{-1}^{(1)} = V_{-1} = (V_x - iV_y)/\sqrt{2}. \quad (4.2)$$

Естественно, НТО порядка 1 является любой оператор момента $T_q^{(k)} = J_q$.

Неприводимость означает, что нельзя выбрать какие-нибудь компоненты из $T_q^{(k)}$, которые бы при вращении не смешивались с остальными компонентами.

Теорема Вигнера–Эккарта используется для вычисления матричных элементов:

$$\langle \tau', J', M' | T_q^{(k)} | \tau, J, M \rangle = (-1)^{J'-M'} \langle \tau', J' || T^{(k)} || \tau, J \rangle \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

здесь τ и τ' — прочие квантовые числа, кроме J и M_J . Смысл теоремы: матричные элементы любого НТО зависят от магнитных квантовых чисел как произведение 3j-символа на "приведенный матричный элемент" (ПМЭ) — эта величина обозначается как матричный элемент с двойными вертикальными

¹Wigner–Eckart.

²Spherical tensor operators.

разделителями. В данном курсе мы будем называть эту теорему **первое правило вычисления матричных элементов**.

4.1.2 Правило сумм по магнитным числам

Суммирование по магнитным числам производится с помощью правила сумм (В.6):

$$\sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & p \\ m_1 & m_2 & q \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{2p+1}, \quad (4.4)$$

где $|q| \leq p$. Это правило мы будем называть "свертка по магнитным числам", или же, **второе правило вычисления матричных элементов**.

4.1.3 Третье правило вычисления матричных элементов

Если вектора \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2 складываются в вектор \mathbf{J} ($\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \mathbf{J}$), и требуется вычислить ПМЭ от оператора, действующего только на координаты вектора \mathbf{j}_1 , то решение имеет вид (подробнее см. (В.76)):

$$\begin{aligned} & \langle j'_1, j'_2, J' || T^{k_1}(\mathbf{A}_1) || j_1, j_2, J \rangle = \\ & = \delta_{j_2, j'_2} (-1)^{J+j'_1+k_1+j'_2} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} j_1 & J & j'_2 \\ J' & j'_1 & k_1 \end{Bmatrix} \langle j'_1 || T^{k_1}(\mathbf{A}_1) || j_1 \rangle. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Это правило мы будем называть **третье правило вычисления матричных элементов**.

Это название означает, что в большинстве спектроскопических задач требуется последовательно применить, "первое правило вычисления матричных элементов" (4.3), потом — "третье правило вычисления матричных элементов" (4.4), и потом (иногда — несколько раз) — "третье правило вычисления матричных элементов".

Нередко применение этого правила приводит к ПМЭ вида $\langle J' || J || J \rangle$, который равен

$$\langle J' || J || J \rangle = \delta_{J, J'} \sqrt{J(J+1)(2J+1)}, \quad (4.6)$$

см. задачу 1.

4.2 Примеры использования алгебры НТО

4.2.1 Приведенный матричный элемент и сила линии

Пусть мы хотим вычислить время жизни атома для электродипольных (E1) или магнитодипольных переходов (M1). Направление электрического вектора световой волны \mathbf{E} в случае E1 и магнитного вектора \mathbf{B} в случае M1 считаем осью z . Искомая величина — это дипольный момент перехода, и он пропорционален сумме, которая называется "силой линии":

$$S_{JJ'} = 3 \sum_{M'_J = -J'}^{J'} \sum_{M_J = -J}^J |\langle \tau', J', M'_J | \cos \theta | \tau, J, M_J \rangle|^2, \quad (4.7)$$

где θ — угол направлением дипольного момента, см. (5.3), и осью z . Здесь производится усреднение по магнитным подуровням верхнего и нижнего состояний, а символами τ и τ' , как и раньше, обозначены все остальные квантовые числа. Множитель 3 учитывает то обстоятельство, что электрический вектор может быть направлен вдоль любой из трех осей. Мы же хотим решить задачу для одной оси, а остальные две оси учесть умножением на 3, потому что все оси равноправны. Учтем, что $\cos \theta = \sqrt{4\pi/3} Y_{10}$, и получаем

$$S_{JJ'} = 3 \frac{4\pi}{3} \sum_{M_J, M'_J} |\langle \tau, J', M'_J | Y_{10} | \tau, J, M_J \rangle|^2. \quad (4.8)$$

Используем теорему Вигнера-Эккарта (4.3) и **второе правило вычисления матричных элементов** (4.4), и получаем:

$$S_{JJ'} = 3 \underbrace{\sum_{M_J, M_{J'}} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix}^2}_{=-1/3} \left| \langle \tau', J' \| \underbrace{\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y^{(1)}}_{=\bar{r}/|r|} \| \tau, J \rangle \right|^2. \quad (4.9)$$

Как видим, сила линии совпадает с приведенным матричным элементом оператора $\sqrt{4\pi/3} Y^{(1)}$ — то есть просто единичного вектора.

4.2.2 М1-переходы между СТВ-компонентами спин-орбитального расщепления ${}^2P_{1/2}$ – ${}^2P_{3/2}$

Задача. Состояния тонкой структуры атома брома ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ расщеплены на сверхтонкие подуровни вследствие взаимодействия со спином ядра ($I = 3/2$). Требуется найти относительные сечения линий поглощения ${}^2P_{3/2}, F \rightarrow {}^2P_{1/2}, F'$.

Решение.

Как будет показано в следующей главе, оператор, вызывающий магнитнодипольные переходы, пропорционален оператору проекции спина S_z на лабораторно-фиксированную ось, вдоль которой направлено магнитное поле световой волны. И значит, нам требуется вычислить матричный элемент $(S_z)_{FF'} \equiv \langle L', S', J', I, F', M'_F | T_0^1(\mathbf{S}) | L, S, J, I, F, M_F \rangle$. Согласно теореме Вигнера-Эккарта

$$(S_z)_{FF'} = \langle f | S_z | i \rangle = (-1)^{F'-M'_F} \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M'_F & 0 & M_F \end{pmatrix} \langle L', S', J', I, F' | T^1(\mathbf{S}) | L, S, J, I, F \rangle, \quad (4.10)$$

но спин связан с другими моментами, подразумевается такая схема сложения моментов $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$ и $\mathbf{J} + \mathbf{I} = \mathbf{F}$. Используем цепочку преобразований:

$$\begin{aligned} \langle J', I', F' | T^1(S) | J, I, F \rangle &= \delta_{I, I'} (-1)^{F+J'+I'+1} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \\ &\quad \left\{ \begin{matrix} J & F & I' \\ F' & J' & 1 \end{matrix} \right\} \langle J' | T^1(S) | J \rangle, \\ \langle S', L', J' | T^1(S) | S, L, J \rangle &= \delta_{L, L'} (-1)^{J+S'+L'+1} \\ &\quad \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \left\{ \begin{matrix} S & J & L' \\ J' & S' & 1 \end{matrix} \right\} \langle S' | T^1(S) | S \rangle, \\ \langle S' | T^1(S) | S \rangle &= \delta_{S, S'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

и собираем результат:

$$\begin{aligned} (S_z)_{FF'} &= (-1)^{F'-M'_F+F+J'+I+J+S'+L'} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)(2J'+1)(2J+1)S(S+1)(2S+1)} \\ &\quad \delta_{S, S'} \delta_{L, L'} \delta_{I, I'} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & 0 & M'_F \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} J & F & I' \\ F' & J' & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & J & L' \\ J' & S' & 1 \end{matrix} \right\} \\ &= (-1)^{F'-M'_F+F+1} \sqrt{12(2F+1)(2F'+1)} \\ &\quad \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & 0 & M'_F \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 3/2 & F & 3/2 \\ F' & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 3/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\} \end{aligned}$$

В последней формуле учтено, что $S = 1/2$, $I = 3/2$, $L = 1$, $J = 3/2$, $J' = 1/2$. Наконец, просуммируем вероятности, используя соотношение (B.6):³

³...а также см. Варшавич, стр. 282: $\left\{ \begin{matrix} 1/2 & 3/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\} = -1/3$

$$\sum (F, F') \equiv \sum_{M_F, M'_F} |M_{M2}|^2 = (4/9)(2F+1)(2F'+1) \left\{ \begin{matrix} 3/2 & F & 3/2 \\ F' & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\}^2$$

Приведем явный выражение для стоящего здесь 6j-символа, см. (B.19-B.25):

$$\left\{ \begin{matrix} F & 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & F' & 1 \end{matrix} \right\} = \begin{cases} (-1)^{1+F} (1/20) \sqrt{(5+F)(4-F)}, & \text{если } F' = 2, \\ (-1)^{1+F} (1/20) \sqrt{(4+F)(3-F)}, & \text{если } F' = 1, \end{cases} \quad (4.12)$$

Получаем окончательный ответ:

$$\sum (F, F') \equiv \sum_{M_F, M'_F} |M_{M2}|^2 = (2F+1)/900 \begin{cases} 5(5+F)(4-F), & \text{если } F' = 2, \\ 3(4+F)(3-F), & \text{если } F' = 1, \end{cases} \quad (4.13)$$

Проверяем численно:

$$\sum_{F'} \sum (F, F') = [(2F+1)/900][5 \cdot 7 \cdot 2 + 3 \cdot 5 \cdot 2] = (2F+1)/9.$$

Теперь проверим результат, используя правило сумм (B.17):

$$\begin{aligned} \sum_{F'} \sum_{M_F, M'_F} |(S_z)_{FF'}|^2 &= (4/9)(2F+1) \sum_{F'} (2F'+1) \left\{ \begin{matrix} 3/2 & F & 3/2 \\ F' & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\}^2 = (2F+1)/9, \\ \sum_{F, F'} \sum_{M_F, M'_F} |(S_z)_{FF'}|^2 &= \sum_{F=0}^3 (2F+1)/9 = 16/9. \end{aligned}$$

Если же населенность основного состояния $J = 3/2$ считать равным единице, то сумма квадратов матричных элементов для всех переходов $3/2 \rightarrow 1/2$ окажется равной $1/9$.

4.3 * Доказательство теоремы Вигнера -Эккарта

Пусть нам требуется вычислить матричный элемент

$$\langle \tau, J, M | T_q^{(k)} | \tau', J', M' \rangle, \quad (4.14)$$

где τ и τ' — все не имеющие отношения к оператору T и вектору \mathbf{J} квантовые числа, с помощью которых мы различаем состояния с одинаковыми J или M .

Если мы повернем лабораторную систему координат, этот матричный элемент не изменится. Но мы знаем, что при повороте системы координат на углы Эйлера ($\omega \equiv (\varphi, \theta, \chi)$) волновая функция, собственная для оператора момента \mathbf{j} , преобразуется по правилу

$$\hat{R}(\omega) |j, m \rangle = \sum_{m'} D_{m', m}^j(\omega) |j, m' \rangle.$$

Оператор $T^{(k)}$, какого бы порядка он не был, преобразуется так же.

Приравниваем матричный элемент (4.14) ему же, вычисленному в повернутой системе координат:

$$\langle \tau, J, M | T_q^{(k)} | \tau', J', M' \rangle = \sum_{n, n', p} D_{n, m}^{J*}(\omega) D_{p, q}^k(\omega) D_{n', m'}^{J'}(\omega) \langle \tau, J, n | T_p^{(k)} | \tau', J', n' \rangle.$$

Результат не может зависеть от углов Эйлера ω , проинтегрируем это равенство по этим углам, поделим обе части равенства на $8\pi^2$, и получаем, с учетом выражения (В.63) для интеграла от трех функций Вигнера,

$$\begin{aligned} \langle \tau, J, M | T_q^{(k)} | \tau', J', M' \rangle &= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \times \\ &\times \underbrace{\left[\sum_{nn'p} (-1)^{n-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -n & p & n' \end{pmatrix} \langle \tau, J, n | T_p^{(k)} | \tau', J', n' \rangle \right]}_{\langle \tau, J || T^{(k)} || \tau', J' \rangle}. \end{aligned}$$

Выражение в квадратных скобках и есть "приведенный матричный элемент" — величина, не зависящая от проекций M и M' .

Задачи к главе 4

Звездочками и красным цветом отмечены задачи для домашней работы. Синим — задачи с приведенными в разделе 12.1 решениями.

4.1 *Доказать, что

$$\langle j_1 || \mathbf{j} || j_1' \rangle = \delta_{j,j'} \sqrt{j(j+1)(2j+1)}. \quad (4.15)$$

(То есть найти приведенный матричный элемент для оператора момента J .)

4.2 Найти приведенный матричный элемент для неприводимого тензорного оператора второго порядка $\langle j, \tau | T^{(2)} | j' \tau' \rangle$.

Тема 5

Атомная спектроскопия

Любая ошибка, которая может вкрасться в любой расчет, вкрадется в него.

"Развитая мэрфология"

5.1 Обозначения

5.1.1 Начальное и конечное состояния

В спектроскопии принято конечное состояние f обозначать одним штрихом, начальное i — либо двумя штрихами, либо без штрихов. При этом не важно, выше или ниже по энергии находится конечное состояние относительно начального.

В данной книге переходы пишутся в виде $i \rightarrow f$, частоту (и все другие параметры) перехода в виде $\omega_{if} = \omega_f - \omega_i$, но матричный элемент перехода — в виде $\langle f | \hat{V} | i \rangle$.

Символом Δ всегда обозначается "конечное минус начальное". Например, $\Delta J = J' - J$.

Квадрат матричного элемента от вектора вычисляется так:

$$|\langle f | \mathbf{A} | i \rangle|^2 = |\langle f | \vec{A} | i \rangle|^2 = \sum_q |\langle f | A_q | i \rangle|^2,$$

где A_q — декартовы ($q = x, y, z$) или сферические ($q = -1, 0, +1$) компоненты вектора, см. раздел 5.1.3.

5.1.2 Усреднение по магнитным подуровням

Пусть нам нужно вычислить вероятность $P(J \rightarrow J')$ однофотонного перехода в атоме из состояния J в состояние J' . Эта вероятность получается в результате усреднения вероятностей $P(J, M_J \rightarrow J', M'_J)$ переходов между магнитными подуровнями J, M_J и J', M'_J :

$$P(J \rightarrow J') = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J, M'_J} P(J, M_J \rightarrow J', M'_J), \quad (5.1)$$

при этом множитель $(2J+1)^{-1}$ — это населенность каждого M_J -подуровня. Этот множитель нужен для того, чтобы считать вероятность нахождения атома в состоянии с моментом J равна единице.

Важное следствие выражения (5.1):

$$\frac{P(J \rightarrow J')}{P(J' \rightarrow J)} = \frac{2J'+1}{2J+1}. \quad (5.2)$$

Это равенство можно понимать так: оптические переходы стараются выравнять населенности состояний, между которыми происходит переход. Например, если $J > J'$, то $P(J \rightarrow J') < P(J' \rightarrow J)$, вследствие

чего населенности состояний с J и J' оказываются равными. Слово "населенность" означает отношение $N_J/(2J+1)$, где N_J — количество атомов в состоянии с моментом J . Другими словами, "населенность" — это количество атомов на каждом магнитном M_J -подуровне.

5.1.3 Сферические компоненты вектора

Пусть мы хотим вычислить сечение поглощения или время жизни атома для электродипольных (E1) переходов в атоме или молекуле. Для простоты обозначений считаем, что у нас есть только один электрон, и поэтому оператор дипольного момента равен $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$, где r — расстояние от электрона до ядра. Пусть ось квантования z — это лабораторно-фиксированная ось, направленная вдоль магнитного поля (если имеется). Декартовы проекции дипольного момента выражаются через сферические функции $Y_{1m}(\theta, \varphi)$, см. (B.33) и (B.34), с помощью подходящей матрицы:¹

$$\frac{1}{er} \begin{pmatrix} d_x \\ d_y \\ d_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta \cos\varphi \\ \sin\theta \sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix} = \underbrace{\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ i/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\equiv \mathcal{M}} \begin{pmatrix} Y_{11} \\ Y_{1-1} \\ Y_{10} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

где θ и φ — сферические углы, отсчитываемые от оси z . Домножаем это выражение слева на матрицу, обратную вышевведенной, и получаем "сферические компоненты дипольного момента" :

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_{-1} \\ d_0 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\equiv \mathcal{M}^{-1}} \begin{pmatrix} d_x \\ d_y \\ d_z \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} er \begin{pmatrix} Y_{11} \\ Y_{1-1} \\ Y_{10} \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

И аналогичным образом вводятся сферические компоненты электрического поля \mathcal{E} световой волны.

Оператором возмущения, вызывающим электродипольный оптический переход, является взаимодействие электрического поля \mathcal{E} с дипольным моментом молекулы \mathbf{d} , равное $\mathcal{E} \cdot \mathbf{d}$. Это взаимодействие можно записать и через декартовы, и через сферические компоненты

$$\mathcal{E} \cdot \mathbf{d} = \mathcal{E}_x d_x + \mathcal{E}_y d_y + \mathcal{E}_z d_z = \mathcal{E}_0 d_0 + \mathcal{E}_1 d_1 + i\mathcal{E}_{-1} d_{-1}, \quad (5.5)$$

как это легко проверить, используя выражения (5.4) для сферических компонент.

Для магнитнодипольных переходов (M1) вывод аналогичен, только вместо дипольного момента атома d — магнитный момент μ , а вместо электрического поля световой волны \mathcal{E} — магнитное поле \mathcal{B} .

Что касается электроквадрупольных переходов, то оператор взаимодействия со светом тоже записывается через сферические компоненты вектора \mathcal{E} и сферические компоненты тензора квадрупольного момента Q , см. задачу 5.25.

5.2 Примеры "точно" решаемых задач

5.2.1 E1-переходы одного электрона поверх заполненных оболочек

Будем для простоты и наглядности рассматривать переход между конфигурациями, которые отличаются только положением одного неэквивалентного электрона. Будем также считать, что все прочие электроны находятся на полностью заполненных оболочках. Другими словами, электрон из состояния $|i \dots\rangle = |n, L, M_L, S, M_S\rangle$ переходит в состояние $\langle f \dots| = \langle n', L', M'_L, S, M_S|$, причем главные квантовые числа атома n, L, M_L, L' и M'_L совпадают с квантовыми числами этого электрона n', l, m_l, l' и

¹Если бы вместо функции $Y_{1,-1}$ использовалась функция $iY_{1,-1}$, то эта матрица была бы унитарной.

m'_l . Вычисляем матричные элементы перехода для какой-нибудь сферической компоненты дипольного момента $d_m = \sqrt{4\pi/3} e r Y_{1m}$:

$$\begin{aligned} |\langle f \dots | d_m | i \dots \rangle|^2 &= \delta_{s,s'} \delta_{m_s, m'_s} \frac{4\pi e^2}{3} r_{nl, n'l'}^2 |\langle Y_{l', m_l} | Y_{1, \tilde{m}} | Y_{l, m_l} \rangle|^2 = \\ &= \delta_{s,s'} \delta_{m_s, m'_s} e^2 r_{nl, n'l'}^2 (2l+1)(2l'+1) \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m & \tilde{m} & m' \end{pmatrix}^2 = \quad (5.6) \\ &= \delta_{s,s'} \delta_{m_s, m'_s} e^2 r_{nl, n'l'}^2 l_{max} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m & \tilde{m} & m' \end{pmatrix}^2. \end{aligned}$$

где $r_{nl, n'l'}^2 \equiv |\langle R_{n'l'} | r | R_{nl} \rangle|^2$, а l_{max} — максимальное из чисел l и l' . Здесь для вычисления интеграла от трех шаровых функций мы использовали формулу (B.31), а для вычисления 3j-символа $\begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ — формулу (B.12).

Правила отбора.

Одно правило отбора получается сразу: $l' = l \pm 1$, что следует из "неравенства треугольника" для 3j-символов ($l-1 \leq l' \leq l+1$), и из условия о том, что сумма $(l+1+l')$ должна быть четной. В принципе, даже если бы не было второго соображения, для получения этого правила отбора пришлось бы использовать понятие о четности функций Y_{lm} .

Если нет магнитного поля, то ось квантования z обычно направлена вдоль вектора \mathcal{E} , и поэтому остается только слагаемое, пропорциональное $\langle f | d_z | i \rangle \sim \langle f | Y_{10} | i \rangle$. И поэтому правило отбора, как следует из последнего 3j-символа в (5.6), имеет вид $m' = m$.

Но если вектор волны \mathcal{E} перпендикулярен оси z , и направлен вдоль оси x , то $\langle f | d_x | i \rangle \sim \langle f | (Y_{11} - Y_{1-1})/2 | i \rangle$, и поэтому правило отбора, как следует из последнего 3j-символа (5.6), меняется: $m' = m \pm 1$.

Зависящий от проекций дипольный момент перехода.

Получаем результат, полезный, если есть внешнее магнитное поле и мы можем различать состояния с разными магнитными числами m :

$$|\langle f \dots | \mathbf{d} | i \dots \rangle|^2 = \begin{cases} |\langle f \dots | d_z | i \dots \rangle|^2 = \Gamma \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix}^2, & \text{если } \mathcal{E} \parallel z, \\ |\langle f \dots | d_x | i \dots \rangle|^2 = \frac{\Gamma}{2} \left[\begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m & 1 & m' \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m & -1 & m' \end{pmatrix}^2 \right], & \text{если } \mathcal{E} \perp z. \end{cases} \quad (5.7)$$

где $\Gamma \equiv \delta_{s,s'} \delta_{m_s, m'_s} e^2 r_{nl, n'l'}^2 l_{max}$.

Независящий от проекций дипольный момент перехода.

Если нас не интересуют магнитные числа, то можно эти выражения нужно просуммировать по числам m и m' . Результат уже не будет зависеть от того, как направлен вектор \mathcal{E} относительно оси z :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2l_i+1} \sum_{m, m'} |\langle f \dots | \mathbf{d} | i \dots \rangle|^2 &= \frac{1}{2l_i+1} \sum_{m, m', k} |\langle f \dots | d_k | i \dots \rangle|^2 = \\ &= \frac{\Gamma}{2l_i+1} \underbrace{\sum_{m, m', k} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m & k & m' \end{pmatrix}^2}_{=S_{l'}} = \frac{\Gamma}{2l_i+1} = \frac{l_{max}}{2l_i+1} e^2 r_{nl, n'l'}^2, \quad (5.8) \end{aligned}$$

здесь 3j-символы были просуммированы с помощью правила сумм (B.6), см. также второе правило вычисления матричных элементов (4.4). Множитель $(2l_i+1)^{-1}$ подразумевает, что населенность исходного состояния равна 1.

Полностью аналитическим это решение не является — все равно надо численно вычислять интеграл $r_{nl, n'l'}^2$. Его, кстати, сейчас вычисляют с высокой точностью с помощью квантовохимических программ.

Итак, в частном случае одноэлектронного атома мы установили правила отбора и нашли выражения для вероятностей переходов между магнитными подуровнями.

5.2.2 М1-переходы одного электрона поверх заполненных оболочек

Для наглядности, мы будем решать конкретную задачу: найти время жизни возбужденного состояния атома иода ${}^2P_{1/2}$, которое распадается вследствие перехода в основное состояние ${}^2P_{3/2}$, длина волны излучения $\lambda = 1.315$ мкм. Это очень важный переход, на нем работает иод-кислородный лазер,² который является самым эффективным химическим лазером нашего времени.

Решение. Оператор взаимодействия магнитного поля³ \mathcal{B} с электроном имеет вид (1.33):

$$\hat{V}_{M1} = \underbrace{-\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})}_{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathcal{B}, \quad (5.9)$$

где $\boldsymbol{\mu}$ — магнитный момент атома. Согласно (2.6), интенсивность М1-перехода пропорциональна квадрату матричного элемента перехода этого оператора:

$$|\langle f | \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 = \mu_B^2 |\langle J', M'_J | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | J, M_J \rangle|^2 = \mu_B^2 |\langle J', M'_J | \mathbf{S} | J, M_J \rangle|^2. \quad (5.10)$$

где в нашем случае $J' = 3/2$ и $J = 1/2$. Мы здесь учли, что обе волновые функции являются собственными для оператора полного электронного момента $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$; а поскольку у нас $J' \neq J$, то $\langle J' | \mathbf{J} | J \rangle = 0$. Мы получили очень важное правило: магнитнодипольные переходы вызываются оператором спина.

Согласно теореме Вигнера-Эккарта,

$$\langle f | S_m | i \rangle = \langle J', M'_J | \hat{S}_m | J, M_J \rangle = (-1)^{J'-M'} \underbrace{\langle \tau', J' \| S^{(1)} \| \tau, J \rangle}_{\equiv R} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & m & M \end{pmatrix}. \quad (5.11)$$

Множитель R , ПМЭ, вычисляем с помощью **третьего правила вычисления матричных элементов** (4.5):⁴

$$\begin{aligned} R &= \langle \tau', S', L', J' \| S^{(1)} \| \tau, S, L, J \rangle = \\ &= (-1)^{J+L'+1+S'} \delta_{L,L'} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} S & J & L' \\ J' & S' & 1 \end{Bmatrix} \underbrace{\langle S' \| S^{k_1} \| S \rangle}_{=\delta_{S,S'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)}, \text{см. (4.6)}} = \\ &= -\sqrt{8} \underbrace{\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ 3/2 & 1/2 & 1 \end{Bmatrix}}_{=-1/3, \text{см. (B.20)}} \sqrt{3/2} = \frac{2}{\sqrt{3}}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Усредняем по магнитным квантовым числам обоих состояний квадрат матричного элемента, используя (5.11), (5.12) и **второе правило вычисления матричных элементов** (4.4)

$$\frac{1}{2J+1} \underbrace{\sum_{M_J, M'_J} |\langle J', M'_J | \mathbf{S} | J, M_J \rangle|^2}_{=S_{J,J'} |S|} = \frac{R^2}{2J+1} = \frac{4}{3(2J+1)} = \frac{2}{3}. \quad (5.13)$$

Для сравнения, в задаче 5.8 этот же результат получен без использования теоремы Вигнера-Эккарта. Заметим, что вычисленная здесь сумма — это, с точностью до множителя $|S| = 1/2$, введенная выражением (4.7) сила линии. Другими словами, сила линии равна $S_{J,J'} = 4/3$.

²Chemical oxygen iodine laser, COIL. Используется в американской программе бортового лазера ABL (AirBorne Laser), то есть лазер устанавливается на самолет. В 2010 году этот лазер сбил баллистическую ракету с дистанции 80 км.

³Здесь и дальше я везде говорю "магнитное поле", имея ввиду "магнитная индукция", что неправильно, но подчеркивает аналогию с электрическим полем. Но символ я использую для магнитной индукции, B , что правильно.

⁴Выражения для 3j- и 6j-символов лучше всего брать в интернете, используя какой-нибудь калькулятор.

Окончательный результат. Получено, что для перехода ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ усредненный квадрат матричного элемента магнитного момента равен

$$\mu_{if}^2 = |\langle f|\boldsymbol{\mu}|i\rangle|^2 = \mu_B^2 |\langle f|\mathbf{S}|i\rangle|^2 = \frac{2}{3}\mu_B^2, \quad (5.14)$$

причем вероятность найти систему в исходном состоянии равна единице, это свойство обеспечивается множителем $1/(2J+1)$ в выражении (5.13).

Подставляем (5.14) в (2.7), используем значения атомных единиц и величину спин-орбитального расщепления в атоме иода⁵, и получаем скорость распада возбужденного состояния атома иода вследствие спонтанного магнитнодипольного перехода:

$$A_{M_1}(\text{I}({}^2P_{1/2})) = \frac{1}{3} \alpha^5 \left(\frac{\omega_{if}}{\omega_a} \right)^3 \frac{2}{3} \omega_a = 7.92 \text{ с}^{-1}. \quad (5.15)$$

Обратная величина равна 0.126 с — это "время жизни" возбужденного атома иода.

5.2.3 Переходы между конфигурациями ql и ql'

Вычислим вероятность электродипольного перехода между конфигурациями ql и ql' . Например, между двумя возбужденными конфигурациями атома бериллия:

$$\text{Be}(1s^2 2s 2p \rightarrow 1s^2 2s 3d).$$

Все прочие электроны находятся на полностью заполненных оболочках и ни на что не влияют. Предполагается также LS -связь, то есть электронные спины слабо взаимодействуют с орбитальным моментом и поэтому состояния можно характеризовать суммарным спином S и орбитальным моментом L .

Спиновые волновые функции двух электронов в случае имеют вид:

$$|S, M_S \rangle = \begin{cases} \mathcal{S}^- = (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)/\sqrt{2}, & \text{если } S = 0 \text{ (антисимметрична)} \quad M_S = 0, \\ \mathcal{S}^+ = \alpha_1\alpha_2, \beta_1\beta_2, (\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)/\sqrt{2}, & \text{если } S = 1 \text{ (симметрична)} \quad M_S = +1, -1, 0, \end{cases} \quad (5.16)$$

здесь и дальше здесь индексы 1 и 2 относятся к первому и второму электрону, α и β — спиновые состояния с проекциями $M_S = 1/2$ и $M_S = -1/2$, соответственно. Спиновая волновая функция в случае $S = 0$ антисимметрична по перестановке электронов, и поэтому пространственные волновые функции должны быть симметричны. И наоборот. И поэтому полные волновые функции начального (i) и конечного (f) состояний имеют вид:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= \mathcal{S}^\pm \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |q_1 l_2 \rangle \mp |l_1 q_2 \rangle \}, \\ \langle f| &= \mathcal{S}^\pm \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle q_1 l'_2 | \mp \langle l'_1 q_2 | \}, \end{aligned}$$

где верхний знак соответствует спину $S = 1$, нижний — спину $S = 0$, а q_i, l_i и l'_i — одноэлектронные волновые функции i -го электрона. Вычисляем матричный элемент электродипольного перехода, вызываемого оператором дипольного момента $\vec{d} = \vec{d}_1 + \vec{d}_2$:

$$\begin{aligned} |\langle f|\vec{d}_1 + \vec{d}_2|i\rangle|^2 &= \delta_{S,S'} \frac{1}{4} |\{ \langle q_1 l'_2 | \mp \langle l'_1 q_2 | \} \vec{d}_1 + \vec{d}_2 \{ |q_1 l_2 \rangle \mp |l_1 q_2 \rangle \}|^2 = \\ &= \delta_{S,S'} \frac{1}{4} | \langle l'_1 | \vec{d}_1 | l_1 \rangle + \langle l'_2 | \vec{d}_2 | l_2 \rangle |^2 = \delta_{S,S'} |\langle l' | \vec{d} | l \rangle|^2. \end{aligned}$$

Задача, как мы видим, свелась к уже решенной про один электрон на внешней оболочке. При этом спин и его проекция при переходе не меняются, $\Delta S = 0$ и $\Delta M_S = 0$.

⁵ $\hbar\omega_a = 27.21$ эВ, $\alpha = 1/137.0$, $\omega_a = 2.418 \times 10^{-17}$ с и $\hbar\omega_{if} = 7605$ см⁻¹ = 0.9429 эВ

5.2.4 Переходы между многоэлектронными конфигурациями

Иногда можно свести переходы между сложными конфигурациями к уже рассмотренным случаям. Например, переход в атоме калия

$$K(1s^2 2s^2 2p^6 3s \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^5 3s^2),$$

это одноэлектронный переход положительно заряженной "дырки" с орбитали $3s$ на орбиталь $2p$, при этом электронное облако состоит из четырех заполненных оболочек $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

5.3 Строгие правила отбора в атомных спектрах

5.3.1 Строгие правила отбора для электродипольных переходов

Наверное, первым по важности является **правило отбора по инверсионной четности**. Вероятность перехода $i \rightarrow f$ зависит от квадрата матричного элемента r_{if} , где оператором является вектор \vec{r} :

$$r_{if} = \iiint \Psi_f(x, y, z)^* \vec{r} \Psi_i(x, y, z) dx dy dz, \quad (5.17)$$

где $\vec{r} = x$, или y , или z . Подинтегральное выражение не может менять знак при инверсии координат, $\hat{P}(x, y, z) = (-x, -y, -z)$. Здесь и дальше \hat{P} — оператор инверсионной инверсии. Волновые функции систем, имеющих центр инверсии (например, атомы), под действием этого оператора умножаются либо на $+1$ либо на -1 , это свойство иногда называется P -четность. Если бы подинтегральное выражение меняло бы знак при инверсии, это бы означало, что для каждого маленького объема $dV(x, y, z)$, интеграл по которому равен dr_{if} , существует такой же объем $dV(-x, -y, -z)$, интеграл по которому равен $-dr_{if}$. И значит, интеграл по всему пространству равен нулю.

Поскольку оператор дипольного момента \vec{r} меняет знак при инверсии декартовых координат, $\hat{P}\vec{r} = -\vec{r}$, то волновые функции $\Psi_i(x, y, z)$ и $\Psi_f(x, y, z)$ должны иметь противоположные инверсионные четности. Другими словами, E1 переходы происходят только между состояниями с разными инверсионными четностями.

Инверсионная четность атомного состояния P находится из электронной конфигурации как произведение четностей входящих в конфигурацию орбиталей:

$$P = (-1)^{l_1+l_2+l_3+\dots+l_n}, \quad (5.18)$$

где n — количество электронов, l_i — орбитальный момент i -й орбитали, $(-1)^{l_i}$ — четность i -й орбитали.

Другие строгие **правила отбора по квантовым числам J и M_J** можно получить из теоремы Вигнера-Эккарта. В этом случае в выражении (4.3) вместо НТО T_q^k подразумеваются сферические компоненты вектора дипольного момента. Отличие от вышеприведенного вывода правил отбора состоит в том, что мы не делали никаких предположений о связи спина с орбитальным моментом и о структуре термов верхнего и нижнего электронных состояний. Правила отбора даются свойствами 3j-символа $\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}$, входящего в выражение (4.3):

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta M_J = 0, \text{ если } \mathcal{E} \parallel z, \quad \Delta M_J = \pm 1, \text{ если } \mathcal{E} \perp z.$$

Очевидно также, что $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -M & q & M' \end{pmatrix} = 0$, и поэтому переход $J = 0 \rightarrow J' = 0$ тоже невозможен.

Эти правила отбора по квантовым числам полного момента атома можно интерпретировать так: фотон имеет момент, равный единице, и поэтому поглощение или испускание фотона, по закону сохранения момента, может изменять полный момент системы (и его проекцию) не более чем на единицу.

Итак, для E1-переходов есть 3 строгих правила отбора: по четности, по квантовым числам J и M_J .

5.3.2 Строгие правила отбора для магнитнодипольных переходов

Если в случае E1-электродипольных переходов оператор возмущения — это оператор дипольного момента, НТО первого порядка, действующий на \mathbf{L} , то в случае M1-переходов оператор возмущения — это оператор спина, см. (5.10), тоже НТО первого порядка, и действует только на \mathbf{S} .

В этом случае **правило отбора по инверсионной четности** выводится аналогично E1-переходам, и состоит в том, что, поскольку оператор спина \hat{S} не меняет знак при инверсии декартовых координат, то волновые функции $\Psi_i(x, y, z)$ и $\Psi_f(x, y, z)$ должны иметь одинаковые инверсионные четности. Другими словами, M1-переходы происходят только между состояниями с одинаковыми инверсионными четностями.

Возможная интерпретация этого правила состоит в том, что M1-переходы — это взаимодействие магнитного момента системы с магнитным полем световой волны, а магнитный момент пропорционален вращательному моменту (будем считать, что внутри электрона тоже вращается какой-то заряд...), который равен $M = m\vec{v} \times \vec{r}$. Как видим, вращательный момент не меняет направления при инверсии координат, $\hat{P}\vec{M} = \vec{M}$.⁶

Другие строгие **правила отбора по квантовым числам J и M_J** получаются из теоремы Вигнера-Эккарта. Согласно этой теореме, см. также (5.11),

$$\langle f | S_M | i \rangle = \langle J', M'_J, \tau' | S_M | J, M_J, \tau \rangle = (-1)^{J-M} \langle \tau, J \| S^{(1)} \| \tau', J' \rangle \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & M_S & M'_J \end{pmatrix},$$

и из свойств $3j$ -символа получаются правила, практически совпадающие уже полученными для E1-переходов, $\Delta J = 0, \pm 1, M'_J - M_J = 0$, если $\mathbf{B} \parallel z$, и $M'_J - M_J = \pm 1$, если $\mathbf{B} \perp z$, где z — ось квантования, направленная вдоль магнитного поля световой волны.

5.3.3 Строгие правила отбора для электроквадрольных переходов

В этом случае оператор возмущения — это квадрупольный оператор, НТО второго порядка, компоненты которого пропорциональны $r_i r_j$, где $r_1 = x, r_2 = y, r_3 = z$.

В этом случае **правило отбора по инверсионной четности** состоит в том, что, поскольку выражения $r_i r_j$ не меняют знак при инверсии координат, то волновые функции $\Psi_i(x, y, z)$ и $\Psi_f(x, y, z)$ должны иметь одинаковые инверсионные четности. Другими словами, E2-переходы происходят только между состояниями с одинаковыми инверсионными четностями.

Другие строгие **правила отбора по квантовым числам J и M_J** получаются из теоремы Вигнера-Эккарта. Вероятность перехода пропорциональна матричным элементам вида

$$\langle J', M'_J, \tau' | T_q^2 | J, M_J, \tau \rangle = (-1)^{J-M} \langle \tau, J \| T^{(2)} \| \tau', J' \rangle \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix},$$

и из свойств $3j$ -символа получаются правила $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, M'_J + q = M_J$.

Правила отбора для E1-, M1-, и E2- переходов собраны в таблице 5.1.

5.4 Нестрогие правила отбора

5.4.1 Правила отбора в случае LS-связи для E1-переходов

Правила отбора по спину.

В случае LS-связи вектора спины электронов складываются в суммарный спин \mathbf{S} , а орбитальные моменты складываются в суммарный момент \mathbf{L} . В результате полная волновая функция есть произведение спиновой части на пространственную. Оператор возмущения, вызывающий E1-переходы — дипольный

⁶Такие вектора называются псевдовекторами, или же аксиальными, для них $\hat{P}\vec{A} = \vec{A}$. При этом вектора вроде вектора скорости или дипольного момента называются истинными или же полярными, для них $\hat{P}\vec{A} = -\vec{A}$.

	E1 электро-дипольный	M1 магнитно-дипольный	E2 электро-квадрупольный
строгие правила	$\Delta J = 0, \pm 1$ (0 ↔ 0)	$\Delta J = 0, \pm 1$ (0 ↔ 0)	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ (0 ↔ 0, 1, 1/2 ↔ 1/2)
	$\Delta M_J = 0, \pm 1$ четность: $P \rightarrow -P$	$\Delta M_J = 0, \pm 1$ четность: $P \rightarrow P$	$\Delta M_J = 0, \pm 1, \pm 2$ четность: $P \rightarrow P$
одна конфигурация	1-эл. "прыжок" $\Delta l = \pm 1$	Эл. не "прыгает" ^{a)} $\Delta l = 0, \Delta n = 0$	"Прыгает" или 0, или 1 эл. $\Delta l = 0, \pm 2$
LS-связь	$\Delta S = 0,$ $\Delta L = 0^*, \pm 1$ (0 ↔ 0)	$\Delta S = 0,$ $\Delta L = 0$	$\Delta S = 0,$ $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ (0 ↔ 0, 1)
все остальные случаи	если $\Delta S = \pm 1,$ то $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$	если $\Delta S = 0, \pm 1,$ то $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$	если $\Delta S = \pm 1,$ то $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ (0 ↔ 0)

* Только если 2 оптических электронов.

а) Происходит переворот электронного спина, $\Delta M_S = \pm 1$.

Таблица 5.1: Правила отбора

момент, сферические компоненты которого пропорциональны Y_{1m} — действует только на пространственные координаты, от которых зависит \mathbf{L} , и которых нет в \mathbf{S} :

$$\langle f|\vec{d}|i \rangle = \langle S', M'_S, L', M'_L | \vec{d} | S, M_S, L, M_L \rangle = \underbrace{\langle S', M'_S | S, M_S \rangle}_{\delta_{S,S'} \delta_{M_S, M'_S}} \langle L', M'_L | \vec{d} | L, M_L \rangle .$$

И поэтому автоматически получаются правила отбора по спину: $\Delta S = 0$ и $\Delta M_S = 0$.

Правила отбора по орбитальным квантовым числам.

Используя правило вычисления ПМЭ (4.5), вычисляем усредненный по проекциям и направлениям дипольного момента квадрат матричного элемента дипольного момента:

$$\sum_{M_J, M'_J, q} |\langle f|\mathbf{d}_q|i \rangle|^2 = e^2 \underbrace{|\langle L, S, J | \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y^1(\Omega) | L', S', J' \rangle|^2}_{=S_{JJ'}} |r_{L,L'}|^2, \tag{5.19}$$

$$S_{JJ'} = \delta_{S,S'} \delta_{M_S, M'_S} (-1)^{J'+L+1+S} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} L' & J' & S \\ J & L & 1 \end{Bmatrix} \langle L | \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y^1(\Omega) | L' \rangle,$$

$$r_{L,L'} = \langle R_{L'} | r | R_L \rangle .$$

Одно из свойств симметрии $6j$ -символов состоит в том, что четыре комбинации его компонент, (L', J', S) , $(L', L, 1)$, $(J, J', 1)$ и (J, L, S) должны удовлетворять неравенству треугольника, см. (B.14) и рисунок 5.1. Каждой такой комбинации соответствует плоскость тетраэдра на рисунке. Два из этих неравенств тривиальны, они соответствуют суммам $\vec{S} + \vec{L} = \vec{J}$ и $\vec{S} + \vec{L}' = \vec{J}'$. Но другие два неравенства соответствуют суммам $\vec{J} + \vec{k} = \vec{J}'$ и $\vec{L} + \vec{k} = \vec{L}'$, где \vec{k} — момент фотона, $|k| = 1$. Из последних двух неравенств, учитывая еще и правила $\Delta S = 0$ и $\Delta M_S = 0$, получаем правила отбора для случая LS-связи:

$$\Delta L = \Delta J = \pm 1; \quad \Delta M_L = \Delta M_J = 0, \pm 1.$$

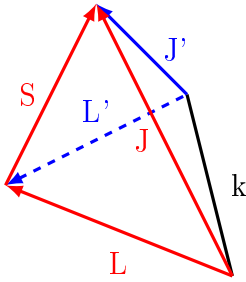


Рис. 5.1. Каждая из четырех плоскостей этого тетраэдра соответствует сложению двух векторов и поэтому образующие плоскость вектора должны удовлетворять неравенству треугольника. Здесь k — момент фотона, равный единице.

Правила отбора в случае нарушения LS -связи. Весьма распространенной является ситуация, когда приближение LS -связи верно только приблизительно. Это приводит к разным последствиям.

Например, одно из следствий нарушения приближения LS -связи состоит в том, что смешиваются синглетные и триплетные термы.

Например, для сильной линии в спектре атомов ртути $Hg(^3P_1 \rightarrow ^1S_0)$ получается $\Delta S = 1$. Аналогичная ситуация, например, в атомах Zn и Cd . И хотя указанная линия довольно сильна, она все равно гораздо слабее линии $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$, для которой $\Delta S = 0$.⁷ Смешивание термов 1P_1 и 3P_1 записывается, например, так:

$$^3P_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + \beta^2}} (^3\tilde{P}_1 + \beta^1\tilde{P}_1), \quad (5.20)$$

где тильдой обозначены термы, неискаженные перемешиванием состояний с разным спином. Параметр β обычно мал, но благодаря ему становятся возможны синглет-триплетные переходы, их называют **интеркомбинационными**. Такое смешивание приводит к тому, что интенсивность наблюдаемого перехода $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ равна $\beta^2/(1 + \beta^2)$ от интенсивности перехода $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$.

5.4.2 Правила отбора в случае LS -связи для $M1$ -переходов

Правила отбора по орбитальным квантовым числам.

$M1$ -переходы отличаются от $E1$ -переходов тем, что первые вызываются оператором \hat{S} , а вторые — оператором \vec{r} . Вычисляем матричные элементы перехода:

$$\langle f|S_q|i \rangle = \langle n', S', M'_S, L', M'_L|S_q|n, S, M_S, L, M_L \rangle = \underbrace{\langle n', L', M'_L|n, L, M_L \rangle}_{=\delta_{n,n'}\delta_{L,L'}\delta_{M_L,M'_L}} \underbrace{\langle S', M'_S|S_q|S, M_S \rangle}_{=\delta_{S,S'}\delta_{q+M_S,M'_S}}$$

из чего сразу же получаются правила отбора по орбитальному моменту: $\Delta L = 0$ и $\Delta M_L = 0$, по спину: $\Delta S = 0$ и $\Delta M_S = 0, \pm 1$, и по всем остальным квантовым числам: $\Delta n = 0$.

И в заключение: в учебниках есть задача о вероятности $M1$ -перехода между термами 1^2S и 2^2S атома водорода. Согласно правилу $\Delta n = 0$ этот переход запрещен, но, в релятивистском подходе, если использовать полное уравнение Дирака, становится возможен, хотя и очень маловероятным ($A = 5.6 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, см. стр. 229[20]). Мы релятивистский подход рассматривать не будем.

5.4.3 Одноконфигурационное приближение: "прыжок" электрона

Оператор дипольного момента — это сумма по всем электронам $\mathbf{d} = e \sum_i \mathbf{r}_i$, и каждое слагаемое действует только на один электрон. Может ли оператор \mathbf{d} вызывать переход сразу двух (или даже больше) электронов? Например, переход между конфигурациями $2s^2 \rightarrow 3s2p$, когда два электрона "прыгают" (то есть меняют орбитали) одновременно.

В одноконфигурационном приближении подразумевается, что начальное и конечное состояния $|i \rangle$ и $\langle f|$ описываются одной электронной конфигурацией, то есть это —одноконфигурационные состояния. Рассмотрим, для наглядности, случай двух электронов, относящиеся к которым величины обозначены

⁷Зато линии $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ $^3P_2 \rightarrow ^1S_0$ практически отсутствуют, потому что они противоречат строгим правилам отбора.

индексами 1 и 2. Очень сильно упрощая, влияние всех остальных электронов будем считать просто силовым полем, то есть учитывать не будем. Волновые функции начального и конечного состояния имеют вид: $|i\rangle = |i_1, j_2\rangle$ и $\langle f| = \langle k_1, l_2|$, где состояния i, j, k и l — одноэлектронные. Вычисляем матричный элемент перехода:

$$|\langle f|\mathbf{d}|i\rangle|^2 = |\langle k_1, l_2|\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2|i_1, j_2\rangle|^2 = |\langle k_1|\mathbf{d}_1|i_1\rangle\langle l_2|j_2\rangle + \langle l_2|\mathbf{d}_2|j_2\rangle\langle k_1|i_1\rangle|^2. \quad (5.21)$$

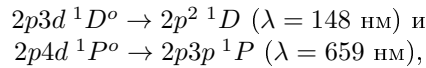
Как видим, что если $l \neq j$ и $k \neq i$, то матричный элемент равен нулю. Значит, для существования перехода необходимо, чтобы только один электрон менял орбиталь, а другой при этом обязан оставаться на своем месте. Например, переход между конфигурациями $2s^2 \rightarrow 3s2p$ невозможен — два электрона "прыгают" одновременно. Этот пример легко обобщается на любое количество электронов.[29]

Конечно, если, например, два электрона в начальном и конечном состояниях были эквивалентными, то волновые функции этих состояний немного усложнятся, $|i\rangle = (|i_1, j_2\rangle \pm |j_1, i_2\rangle)/\sqrt{2}$ и $\langle f| = (\langle k_1, l_2|\pm \langle l_1, k_2|)/\sqrt{2}$, где состояния i, j, k и l — одноэлектронные, но вывод останется тем же самым: чтобы матричный элемент был ненулевым, требуется $l \neq i, j, k \neq i, j$.

И значит, в LS -приближении и при участии одноконфигурационных состояний электродипольный переход — это "прыжок" только одного "оптического" электрона с одной орбитали на другую. И значит, электронная конфигурация изменяется только на одну орбиталь одного электрона.

Правила отбора в случае нарушения одноконфигурационного приближения. Вышеприведенное рассуждение подразумевает, что конечное и начальное состояние описываются одной электронной конфигурацией. Но бывают ситуации, когда состояние является смесью различных конфигураций. В результате возможен одновременный переход двух электронов, "двухэлектронный прыжок". И в этом случае может оказаться, что $\Delta L = 0$.

Например, в атоме углерода, см. таблицу 5.2, наблюдаются переходы



то есть четность меняется, но $\Delta L = 0$.

конфигурация	четность	термы
$2p^2$	$P = +1$	$^1(S + P + D)$
$2p3p$	$P = +1$	$^{1,3}(S + P + D)$
$2pnd$	$P = -1$	$^{1,3}(P^o + D^o + F^o)$

Таблица 5.2: между четными и нечетными термами углерода возможны $\Delta L = 0$ переходы.

Как мы уже обсуждали, отклонение от соотношения (3.17) связано в атомах углерода со значительным вкладом конфигурации $1s^2 2p^4$ к основной конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$. Как показывают вычисления (стр. 87 [9]), пренебрежение этим вкладом приводит к ошибке в 50 % при расчете интенсивностей переходов типа $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2$. Это означает, что учитывать многоконфигурационность надо даже для очень легких атомов, а не только для тяжелых.

Но есть и хорошая новость: даже если в переходе участвуют многоконфигурационные состояния, есть полезное правило: переход с $\Delta L = 0$ невозможен, если хоть один из двух участвующих в переходе электронов находится в s -состоянии.

5.5 Примеры конкретных вычислений

5.5.1 Интенсивности мультиплетов

Используя (5.19), вычислим относительные вероятности переходов между компонентами тонкой структуры перехода $^2P \leftrightarrow ^2D$, результат представлен в таблице 5.3. Из этой таблицы напрашиваются три правила.

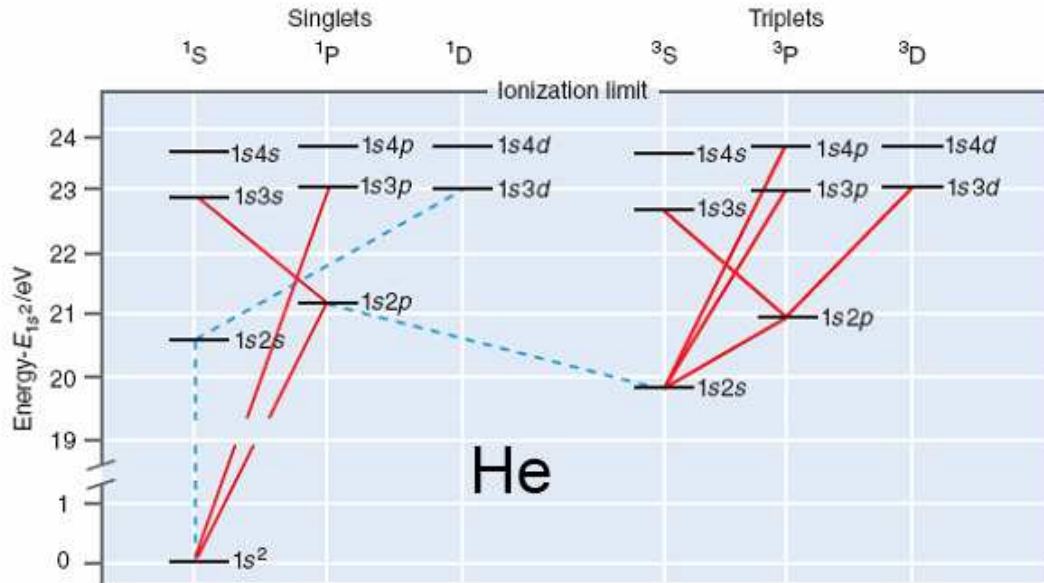


Рис. 5.2. Термы и переходы в атоме He. Красным показаны разрешенные электродипольные переходы.

		${}^2D_{3/2}$	${}^2D_{5/2}$
	$2J + 1$	4	6
${}^2P_{1/2}$	2	5	0
${}^2P_{3/2}$	4	1	9

Таблица 5.3: Относительные вероятности переходов между компонентами тонкой структуры для группы переходов ${}^2P \leftrightarrow {}^2D$. Переход с $\Delta J = 2$ запрещен.

Правило 1: Сумма C_1 всех переходов из данного L_1, J_1 во все другие L', J' и сумма C_2 всех переходов из данного L_2, J_2 во все другие L'', J'' соотносятся как $C_1/C_2 = (2J_1 + 1)/(2J_2 + 1)$. В данном случае: $5/(1 + 9) = 2/4$, $(5 + 1)/9 = 4/6$.

Правило 2: Наиболее сильные компоненты соответствуют наибольшему J .

Правило 3: Наиболее сильные компоненты соответствуют $\Delta J = \Delta L$.

Правило 1 можно доказать, используя (5.19). Просуммируем силы линий, относящихся к одному мультиплету, то есть к переходу между L и L' :

$$\begin{aligned} \sum_{J, J'} S_{JJ'} &= \sum_{J, J'} |\langle L, S, J | \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y^1(\mathbf{\Omega}) | L', S, J' \rangle|^2 = \sum_{J, J'} (2J + 1)(2J' + 1) \left\{ \begin{matrix} L' & J' & S \\ J & L & 1 \end{matrix} \right\}^2 \mathcal{L} = \\ &= \mathcal{L} \sum_J (2J + 1) \left[\sum_{J'} (2J' + 1) \left\{ \begin{matrix} L' & J' & S \\ J & L & 1 \end{matrix} \right\}^2 \right] = \mathcal{L} \sum_J \frac{2J + 1}{2L + 1} = \mathcal{L} (2S + 1), \end{aligned} \tag{5.22}$$

здесь $\mathcal{L} \equiv |\langle L | \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y^1(\mathbf{\Omega}) | L' \rangle|^2$, а для вычисления выражения в квадратных скобках использовалось одно из правил Рака-Эллиота (B.17). Как видим, сумма интенсивностей переходов, исходящих с данного J , пропорциональна $2J + 1$, что и требовалось доказать. Правило 2 очевидно следует из правила 1.

Смысл этих правил состоит в следующем. Пусть взаимодействие спина с орбитальным моментом мало или отсутствует. Пусть вероятность уйти из состояния ${}^2P_{1/2}$ велика, а из состояния ${}^2P_{3/2}$ — равна нулю. В результате через некоторое время невозбужденными останутся только состояния ${}^2P_{3/2}$ — в

которых спин направлен вдоль вектора \mathbf{L} ($\mathbf{S} \uparrow \mathbf{L}$), а состояний ${}^2P_{1/2}$ — в которых спин направлен навстречу вектору \mathbf{L} ($\mathbf{S} \downarrow \mathbf{L}$), не останется, они все окажутся возбужденными. Получается противоречие: по условию, взаимодействия спина с орбитальным моментом нет. И значит, фотовозбуждение никак не может быть процессом, меняющим пропорции между количествами атомов с $\mathbf{S} \uparrow \mathbf{L}$ и $\mathbf{S} \downarrow \mathbf{L}$. А оно меняет.

Получается, что скорость фотовозбуждения состояний 2P_J должна быть пропорциональна $2J + 1$, только в этом случае этот процесс не будет избирательным по отношению к тому, как направлен спин относительно вектора \mathbf{L} .

Что касается относительных вероятностей образования атомов (например, в состояниях ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$, см. таблицу 5.3), то полностью аналогичное рассуждение дает аналогичный результат: фотовозбуждения состояний 2L_J должна быть пропорциональна $2J + 1$, в противном случае возникнет предпочтительное направление вектора \mathbf{S} относительно вектора \mathbf{L} .

Правило 3 можно объяснить так: переходы с $\Delta J \neq \Delta L$ меняют направление вектора \mathbf{S} относительно вектора \mathbf{L} , что маловероятно, потому что электрическое поле световой волны со спином напрямую не взаимодействует.

5.5.2 * Переходы между сложными конфигурациями

Данный курс — это только введение в атомную спектроскопию, поэтому рассматриваются только наиболее примитивные случаи. Приведем решения без доказательства более сложных задач, просто для расширения кругозора. Пусть мы рассматриваем электрический переход порядка k между двумя конфигурациями $l_1^{N_1} l_2 \rightarrow l_1^{N_1} l_3$, между конкретными термами:

$$l_1^{N_1} [L_1, S_1] l_2 [J] \rightarrow l_1^{N_1} [L'_1, S'_1] l_3 [J'].$$

Здесь имеется ввиду, что N_1 эквивалентных электронов ядра, находящихся на оболочке l_1 в начальном состоянии имеют спин S_1 и момент L_1 , а после перехода эти же электроны имеют уже спин S'_1 и момент L'_1 . При этом внешний электрон перешел с орбитали l_2 на орбиталь l_3 . При этом суммарный момент вначале был равен J , а после перехода стал равен J' . А поскольку в задаче подразумевается LS -связь, то до перехода атом имел спин $S_1 + s = S$ и момент $L_1 + l_2 = L$, а после перехода спин стал $S'_1 + s = S'$ и момент $L'_1 + l_3 = L'$. Например, переход в атоме кислорода:

$$2p^4 [{}^1S], 3p [{}^2P] \rightarrow 2p^4 [{}^1D], 3s [{}^2D],$$

где внутренние 4 электрона перестроились ${}^1S \rightarrow {}^1D$, внешний электрон перешел $3p \rightarrow 3s$, и все это соответствует переходу между термами ${}^2P \rightarrow {}^2D$. Итого: $l_1 = p$, $N_1 = 4$, $L_1 = 0$, $S_1 = 0$, $l_2 = 1$, $L = 1$, $S = 1/2$, $L'_1 = 2$, $S'_1 = 0$, $l_3 = 0$, $L = 2$ и $S' = 1/2$.

Решение:

$$Q = (-1)^{L_1 + S + l_3 + J'} \delta_{S, S'} \sqrt{(2L + 1)(2L' + 1)(2J + 1)(2J' + 1)} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & L & L_1 \\ L' & l_3 & k \end{Bmatrix},$$

Проверим, что будет, если $L_1 = S_1 = L'_1 = S'_1 = 0$ и $k = 1$. В этом случае

$$\begin{Bmatrix} l_2 & L & 0 \\ L' & l_3 & 1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} l_2 & l_2 & 0 \\ l_3 & l_3 & 1 \end{Bmatrix} = (-1)^{1+l_2+l_3} / \sqrt{(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)},$$

и поэтому

$$Q = (-1)^{S+J'+1+l_2} \sqrt{(2J + 1)(2J' + 1)} \begin{Bmatrix} l_2 & J & S \\ J' & l_3 & 1 \end{Bmatrix},$$

что совпадает с выражением для мультипольной силы линии (??).

5.5.3 Газовые атомные лазеры

На рисунке 5.3 изображено несколько самых низкорасположенных термов атома натрия, это часть очень подробной схемы на стр. 140 справочника Радцига-Смирнова[36]. Волнистыми стрелками изображены переходы, на которых получена лазерная генерация.[38] Точно такой же лазер работает на атомах калия. Это импульсный лазер, где с помощью импульсного разряда возбуждается смесь, в которой 0.002 Торр натрия и 5 Тррр Н₂. В результате лавинной ионизации плотность тока может достигать 300 А/см², после окончания разряда начинаются рекомбинационные процессы, или процессы передачи энергии, в результате которых возникает лазерная генерация.

На следующем рисунке 5.4 изображено несколько самых низкорасположенных термов иона Cd⁺, это часть подробной схемы на стр. 78 справочника по лазерам [38]. Показаны переходы, на которых работает непрерывный He-Cd лазер (самые распространенные —0.3250 и 0.4416 мкм). Ионы Cd⁺ получают либо ионизацией Пеннинга⁸ в нагретых парах: He* +Cd → He +Cd* + +e, этот процесс почти резонансный по энергии, либо рентгеновской фотоионизацией атомов кадмия в основном состоянии с конфигурацией 4d¹⁰5s². Аналогичный лазер работает на парах цинка с излучением на длинах волн 0.5894 и 0.7478 мкм и на парах селена с излучением 19 линий в диапазоне 0.49–0.64 мкм. В действительности на ионах Cd⁺ получено существенно больше лазерный линий, но они соответствуют, например, переходам 4d¹⁰ 4f ²F_{5/2,7/2}^o → 4d⁹ 5d ²D_{3/2,5/2} и 4d¹⁰ 5p' ⁴F_{5/2,7/2}^o → 4d⁹ 5d ²D_{3/2,5/2}, которые лежат выше по энергии чем изображенные на нашем рисунке.

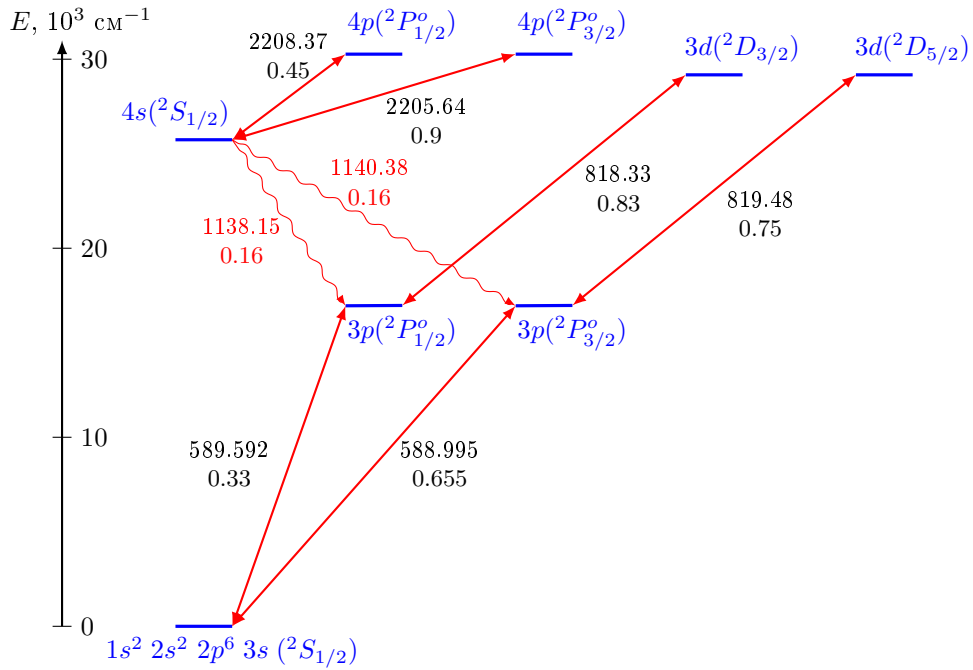


Рис. 5.3. Термы атома натрия. Для переходов указаны длины волн в нм и силы осцилляторов.

⁸Penning.

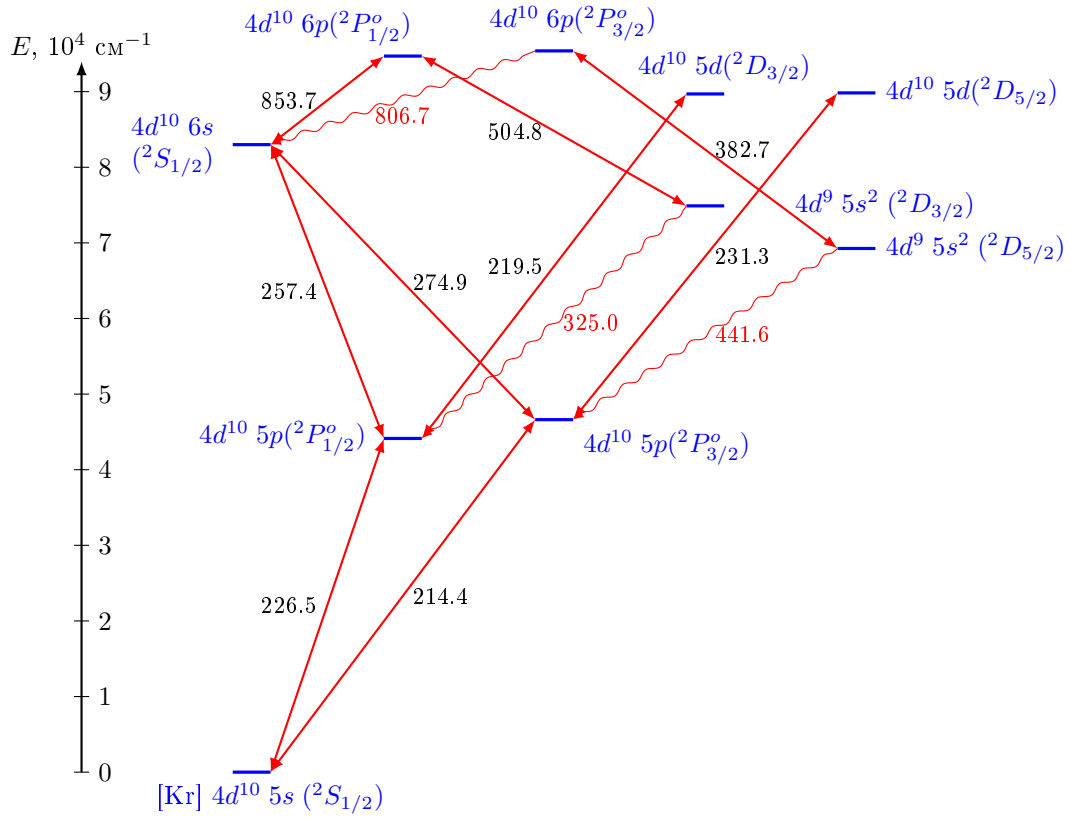


Рис. 5.4. Термы иона Cd^+ . Для переходов указаны длины волн в нм.

5.6 Взаимодействие с магнитным полем

5.6.1 Эффект Зеемана, g-фактор Ландэ

Собственные векторы $|JJ_z(LS)\rangle$ гамильтониана \hat{H}_0 описывают уровни тонкой структуры термина в отсутствие магнитного поля. В магнитном поле уровни тонкой структуры расщепляются (эффект Зеемана). При этом в слабом поле можно пренебречь смешиванием уровней тонкой структуры под действием магнитного поля. Магнитное поле называется слабым, если энергия взаимодействия атома с полем мала по сравнению с расщеплением уровней тонкой структуры термина:

$$\mu_B \mathcal{B} \ll |E_J - E_{J-1}|, \quad (5.23)$$

где E_J — энергия мультиплетного уровня с моментом J . Направляя ось z вдоль \mathcal{B} , для оператора взаимодействия атома с магнитным полем получаем:

$$\hat{V}_Z = -\mu_B \mathcal{B} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z).$$

Этот оператор можно записать двумя способами, через магнитный момент атома μ_J и через g-фактор, g_J :

$$\hat{V}_Z = \mu_J \cdot \mathcal{B} = -\mu_B g_J \mathbf{J} \cdot \mathcal{B},$$

Магнитный момент атома μ_J можно вычислить из чисто геометрических соображений:

$$\mu_J = \mu_L \cos(L, J) + \mu_S \cos(S, J) = -\mu_B \sqrt{J(J+1)} g_J,$$

где

$$\begin{aligned}\mu_L &= -\mu_B \sqrt{L(L+1)}, \\ \mu_S &= -2\mu_B \sqrt{S(S+1)}, \\ \cos(L, J) &= \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{L(L+1)}}, \\ \cos(S, J) &= \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}}.\end{aligned}$$

Последние две формулы — это школьная теорема косинусов.⁹ Собираем все эти формулы вместе:

$$\begin{aligned}g_J &= -\mu_J/\mu_B \sqrt{J(J+1)} = -[\mu_L \cos(L, J) + \mu_S \cos(S, J)]/\mu_B \sqrt{J(J+1)} = \\ &= [\sqrt{L(L+1)} \cos(L, J) + 2\sqrt{S(S+1)} \cos(S, J)]/\sqrt{J(J+1)} = \\ &= \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} + 2 \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \\ &= 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.\end{aligned}\tag{5.24}$$

Это и есть g-фактор Ландэ.

5.6.2 Сильное поле (эффект Пашена–Бака)

Рассмотрим теперь случай сильного поля, когда

$$\mu_B \mathcal{B} \gg |E_J - E_{J-1}|,$$

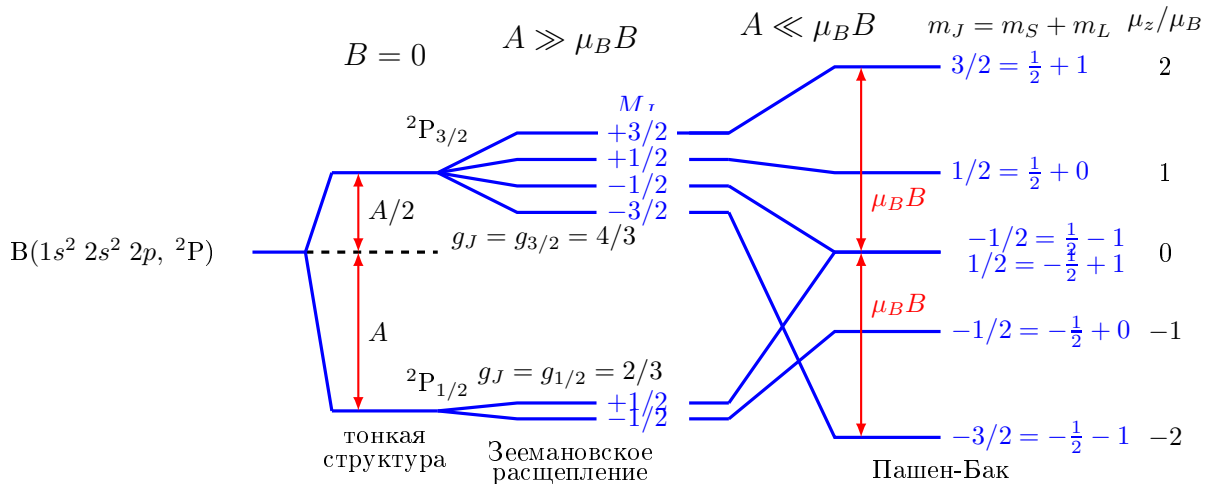
то есть взаимодействие атома с полем существенно больше спин-орбитального взаимодействия \hat{V}_{so} . Тогда в гамильтониане атома оператором \hat{V}_{so} можно пренебречь, он имеет вид:

$$\langle L_z S_z | \hat{V} | L'_z S'_z \rangle = -\mu_B \mathcal{B} \langle L_z S_z | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | L'_z S'_z \rangle = -\mu_B \mathcal{B} (L_z + 2S_z) \delta_{L_z, L'_z} \delta_{S_z, S'_z}.$$

Поэтому каждое состояние $|L_z S_z \rangle$ сдвигается на энергию:

$$\Delta E_{L_z S_z} = -\mu_B \mathcal{B} (L_z + 2S_z)$$

Таким образом, в сильном магнитном поле интервалы между расщепленными подуровнями одинаковы и равны $\mu_B \mathcal{B}$ (эффект Пашена–Бака).



⁹Если $\vec{a} + \vec{b} = \vec{c}$, то $c^2 = a^2 + b^2 + 2ab \cos(\hat{ab})$.

Рис. 5.5. Расщепления в атоме бора (В, или Al, или Ga...) в слабом и сильном магнитных полях.

Расщепления атомного термина 2P (например, атома бора) в слабом и в сильном магнитных полях показаны на рис. 5.5. Верхнее состояние с моментом $J = 3/2$ расщепляется в слабом магнитном поле на 4 компоненты, нижнее состояние с моментом $J = 1/2$ расщепляется на 2 компоненты. Но в сильном поле все подуровни выстраиваются на (почти) равные расстояния друг от друга, и эти расстояния равны $\mu_B \mathcal{B}$. На рисунке A — это постоянная тонкой структуры, введенная выражением (3.4). Для случая слабых магнитных полей указаны значения g -факторов, вычисленных по формуле (5.24).

Вычислим например энергии состояний с $M_J = 1/2$, используя гамильтониан, содержащий взаимодействие с внешним магнитным полем и спин-орбитальное взаимодействие:

$$\hat{H} = AS \cdot \mathbf{L} - \mu_B \mathcal{B}(L_Z + 2S_z).$$

Диагональные элементы первого оператора вычисляем по формуле (3.7) и равны $A/2$ и $-A/2$ для $J = 3/2$ и $J = 1/2$, соответственно; диагональные элементы второго оператора вычислены в задаче про фактор Ландэ см. (5.24), и равны $g_J \mu_B \mathcal{B} M_J$; внедиагональные элементы второго оператора вычислены в задаче про магнитнодипольные M1-переходы и равны $-(\sqrt{2}/3)\mu_B \mathcal{B}$ для $M_J = \pm 1/2$, см. таблицу 12.7. Окончательный вид гамильтониана — это матрица 5.4.

J	M_J	$3/2$				$1/2$	
		$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$	$1/2$	$-1/2$
$3/2$	$+3/2$	$A/2 + 2\varepsilon$					
	$+1/2$		$A/2 + 2\varepsilon/3$			$\sqrt{2}\varepsilon/3$	
	$-1/2$			$A/2 - 2\varepsilon/3$			$\sqrt{2}\varepsilon/3$
	$-3/2$				$A/2 - 2\varepsilon$		
$1/2$	$+1/2$		$\sqrt{2}\varepsilon/3$			$-A + \varepsilon/3$	
	$-1/2$			$\sqrt{2}\varepsilon/3$			$-A - \varepsilon/3$

Таблица 5.4: Гамильтониан атома В(2P), см. рис. (5.5). Указаны только ненулевые элементы. $\varepsilon \equiv \mu_B \mathcal{B}$.

Находим собственные значения этой матрицы — это и будут энергии шести энергетических уровней. Матрица блочно-диагональна, $(1 \times 1) + (1 \times 1) + (2 \times 2) + (2 \times 2)$, два собственных значения для $M_J = \pm 3/2$ получаются сразу,

$$E_{\pm 3/2} = \frac{A}{2} \pm 2\varepsilon,$$

а собственные значения для $M_J = \pm 1/2$ получаются в результате диагонализации матриц 2×2 ,

$$H_{\pm} = \begin{pmatrix} A/2 \pm 2\varepsilon/3 & -\sqrt{2}\varepsilon/3 \\ -\sqrt{2}\varepsilon/3 & -A \pm \varepsilon/3 \end{pmatrix},$$

здесь знаки \pm соответствуют $M_J = \pm 1/2$. Диагонализация — это нахождение собственных значений и собственных векторов. Для нахождения собственных значений нужно записать определитель $H_{\pm} - E_{M_J}$ и найти E_{M_J} , при которых он равен нулю. Решение квадратного уравнения, например, для $M_J = 1/2$ имеет вид:

$$E_{1/2,a,b} = \frac{2\varepsilon - A}{4} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{6} + \frac{3}{4}A\right)^2 + \frac{2}{9}\varepsilon^2},$$

здесь индекс a соответствует знаку "+" а индекс b — знаку "-". В приближении Папена-Бака можно пренебречь слагаемыми, пропорциональными A , и получится

$$\begin{aligned} E_{1/2,a,b} &= (1/2 \pm 1/2)\varepsilon, \\ E_{-1/2,a,b} &= (-1/2 \pm 1/2)\varepsilon, \end{aligned}$$

как это и показано на рисунке (5.5).

5.7 ** Атомный анализ

Из книги про Роберта Вуда [67] "В этом университетском пансионе уже давно среди жильцов-студентов ходило страшное подозрение, что утреннее жаркое готовится из остатков вчерашнего обеда, собранных с тарелок.

Подозрение было очень естественное, так как жареное мясо на завтрак всегда следовало за бифштексом в предыдущий день. Но как доказать это? Вуд почесал в затылке и сказал:

«Я думаю, что мне удастся это доказать при помощи... бунзеновской горелки и спектроскопа». Он знал, что хлористый литий — совершенно безопасное вещество, вполне похожее на обыкновенную соль и видом и вкусом. Он также знал, что спектроскоп дает возможность открыть мельчайшие следы лития в любом материале, если его сжечь в бесцветном пламени. Литий дает известную красную спектральную линию. Так был задуман адский заговор против хозяйки пансиона, и когда на следующий день студентам был подан на обед бифштекс, Роб оставил на своей тарелке несколько больших и заманчивых обрезков, посыпанных хлористым литием. На следующее утро частички завтрака были спрятаны в карман, отнесены в лабораторию и подвергнуты сожжению перед щелью спектроскопа. Предательская красная линия лития появилась — слабая, но ясно видимая. Слава этой истории следовала за Вудом в течение всей его карьеры, и теперь есть несколько международных вариантов ее."

В той же книге про Роберта Вуда есть история о том, как Вуд в 1931 году открыл потерянный секрет пурпурного золота царя Тутанхамона. Он не только открыл этот древний секрет, но и сумел повторить, с помощью самых простых технических средств, которые вполне могли быть известны мастерам три тысячи лет назад, все прекрасные тона окраски золота, меняющиеся от розового цвета зари к красному, пурпурному и до фиолетового.

Для спектроскопии в этой истории интересен лишь способ, которым Вуд определял состав египетского золота, не разрушая его — ведь после опытов это золото надо было отдать обратно в Каирский музей. Исследуемый образец он поместил между двумя электродами из чистого золота и фотографировал спектр очень короткого искрового разряда. В спектре были обнаружены линии железа, серы и мышьяка — это и был ключ к древнему секрету.

5.8 ** Ридберговские атомы

Текст из [68], а также из Википедии. **Ридберговские атомы** (названы в честь Й. Р. Ридберга) — водородоподобные атомы и атомы щелочных металлов, у которых внешний электрон находится в высоковозбуждённом состоянии (вплоть до уровней $n \sim 1000$). Для перевода атома из основного в возбуждённое состояние его облучают резонансным лазерным светом или иницируют радиочастотный разряд. Размер ридберговского атома может превышать размер находящегося в основном состоянии того же самого атома почти в 10^6 раз для $n = 1000$, см. таблицу 5.5.

Главное квантовое число, n	$n = 2$	$n = 1000$
Энергия связи электрона в атоме (потенциал ионизации), эВ	≈ 5	10^{-5}
Размер атома (радиус орбиты электрона), м	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^{-4}$
Период обращения электрона по орбите, с	$\sim 10^{-16}$	$\sim 10^{-7}$
Естественное время жизни, с	$\sim 10^{-8}$	~ 1

Таблица 5.5: Параметры первого возбуждённого, $n = 2$, и ридберговского, $n = 1000$, состояний атома водорода.

Дипольная блокада ридберговских атомов

При возбуждении атомов из основного состояния в ридберговское происходит интересное явление, получившее название «дипольная блокада».

В разреженном атомном паре расстояние между атомами, находящимися в основном состоянии, велико, и взаимодействия между атомами практически нет. Однако, при возбуждении атомов в ридбергов-

ское состояние их радиус орбиты увеличивается в n^2 и достигает величины порядка 1 мкм. В результате атомы «сближаются», взаимодействие между ними значительно увеличивается, что вызывает смещение энергии состояний атомов. К чему это приводит? Предположим, что слабым импульсом света удалось возбудить только один атом из основного в ридберговское состояние. Попытка заселить тот же уровень другим атомом из-за «дипольной блокады» становится заведомо невозможной.

Когерентное управление дипольной блокадой ридберговских атомов лазерным светом делает их перспективным кандидатом для практической реализации квантового компьютера.

Сильно взаимодействующие ридберговские атомы характеризуются квантовым критическим поведением, что обеспечивает фундаментальный научный интерес к ним независимо от приложений.

Из нескольких состояний с большими n можно составить волновой пакет, который будет более-менее локализован в пространстве. Если при этом большим будет и орбитальное квантовое число, то мы получим почти классическую картинку: локализованное электронное облако вращается вокруг ядра на большом расстоянии от него. Если орбитальный момент мал, то движение такого волнового пакета будет квази-одномерным: электронное облако будет удаляться от ядра и снова приближаться к нему. Это аналог сильно вытянутой эллиптической орбиты в классической механике при движении вокруг Солнца.

По одной из гипотез, из ридберговского вещества состоит шаровая молния.

Радиоастрономия.

Первые экспериментальные данные по ридберговским атомам в радиоастрономии были получены в 1964 году Р. С. Сороченко и др. (ФИАН) на 22-метровом зеркальном радиотелескопе, созданном для исследования излучения космических объектов в сантиметровом диапазоне частот. При ориентации телескопа на туманность Омега в спектре радиоизлучения, идущего от этой туманности, была обнаружена линия излучения на длине волны $\lambda \approx 3.4$ см. Эта длина волны соответствует переходу между ридберговскими состояниями $n' = 91$ и $n = 90$ в спектре атома водорода.

На данный момент времени величина $n = 732$ является предельной для ридберговских атомов, обнаруженных в космическом пространстве.

5.9 ** Космологическое красное смещение

Скорость дальних галактик относительно Земли определяют по наблюдаемой длине волны λ_{far} каких-нибудь спектральных линий излучения. Например, на переходе $2p \rightarrow 1s$ в атоме водорода, она называется Лайман Альфа и обозначается L_α . Для этого вычисляется отношение $z \equiv (\lambda_0 - \lambda_{far})/\lambda_{far}$, где λ_0 — длина волны, измеренная в лаборатории на Земле. Оно и называется красным смещением.

Важно понимать, что на величину λ_{far} влияют две причины: продольный эффект Доплера, $z_D = (1 + v_x/c)(1 + v^2/c^2)^{-1/2} - 1$, где v_x и v — компонента скорости и полная скорость наблюдаемой галактики относительно Земли, и гравитационное красное смещение, $z_G \approx (G_0 - G_{far})/c^2$, где G_0 и G_{far} — гравитационные потенциалы в лаборатории на Земле и на наблюдаемой планете, соответственно. Гравитационное красное смещение можно интерпретировать как пролет света через расширяющееся пространство.

Наконец, надо знать, что для расширения Вселенной нет ограничения по скорости, оно может происходить быстрее скорости света. Так, радиус видимой Вселенной составляет ≥ 39 млрд. световых лет, а возраст видимой Вселенной — только ≈ 14 млрд. лет. Среди обнаруженных галактик до 2014 года, самая дальняя от нас, галактика z8_GND_5296, находится на расстоянии ≈ 30 млрд. световых лет от Земли.[69] Ее возраст — около 700 млн. лет после Большого взрыва, красное смещение равно 7.51.

Интересно, что галактики младше 1 млрд. лет зарегистрировать трудно, потому что чем они моложе, тем слабее у них линия Лайман Альфа. Возможное объяснение этого факта состоит в том, что в первые сотни миллионов лет после Большого взрыва Вселенная содержала много нейтрального атомарного водорода, который впоследствии стал ионизоваться. И поэтому мы не можем увидеть молодые галактики — из-за поглощения их излучения нейтральным атомарным водородом.

Теоретические вопросы для экзамена

5.1. Вычисление дипольного момента перехода для расчета вероятности спонтанного распада вследствие электродипольных переходов в атоме с одним электроном поверх заполненных оболочек. Например, для переходов $s \rightarrow p$.

5.2. Вычисление дипольного момента перехода для расчета вероятности спонтанного распада для магнитодипольных переходов между атомными уровнями тонкой структуры ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$.

5.3. Теорема Вигнера-Эккарта. Правила отбора для E1, E2, M1- переходов между в атомах. Оптический электрон. Нарушение одноконфигурационного приближения. Правила отбора в случае нарушения $L - S$ связи.

5.4. Теорема Вигнера-Эккарта и **третье правило вычисления матричных элементов**. Электродипольные переходы между мультиплетами в атоме: относительные интенсивности мультиплетов.

Задачи к главе 5

Звездочками и красным цветом отмечены задачи для домашней работы. Синим — задачи с приведенными в разделе 12.1 решениями.

5.1 Вычислить вероятность спонтанного перехода $2p \rightarrow 1s$ в атоме водорода. ¹⁰

5.2 Тензор квадрупольного момента Q равен

$$Q_{ik} = Q_{ki} = 3x_i x_k - r^2 \delta_{ik}, \quad (5.25)$$

где $i, k = x, y, z$. Выразить компоненты этого тензора через шаровые функции. Сколько независимых компонент остается у тензора при аксиально-симметричном распределении заряда?

5.3 Для электрона, движущегося в сферически симметричном поле и находящегося в состоянии $|l, m_l\rangle$, вычислить квадрупольный момент Q . Считать, что $\langle r^2 \rangle$ — известно.

5.4 *Как изменится спектр поглощения атома водорода вблизи перехода $1s^1[{}^2S] \rightarrow 2p^1[{}^2P]$, если включить внешнее постоянное электрическое поле \mathcal{E} , а излучение спектрометра а) неполяризовано, б) поляризовано вдоль \mathcal{E} , в) поляризовано перпендикулярно \mathcal{E} ? Смещения в спектре линейны по \mathcal{E} ? Состояния с $n > 2$ не учитывать.

5.5 * Как изменяется частота перехода между состояниями ${}^1S - {}^1D$ в ряду N^-, O, F^+ ? Пусть частоты этих трех переходов известны и равны ω_N, ω_O и ω_F . Найти отношение времен спонтанного распада возбужденного состояния 1S для этих трех атомов. Переходы ${}^1S - {}^3P$ не учитывать.

5.6 Вследствие взаимодействия спинов электрона и ядра ($I = 1/2$) основное состояние атома водорода расщеплено на два: $F = 1$ (верхнее) и $F = 0$ (нижнее). $\Delta E(1 - 0) = h\nu$, $\nu = 1420$ МГц ($\lambda = 21$ см). Сколько лет живут атомы в состоянии $F = 1$?

5.7 В атоме лития основное состояние X: ${}^2S_{1/2}$, а первые два возбужденных, A1 и A2: ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$, частоты перехода в которые равны ω_1 и ω_2 , соответственно. Найти отношения:

1) сечений поглощения $\sigma_{X \rightarrow A1}$ и $\sigma_{X \rightarrow A2}$.

2) интенсивностей линий испускания $I_{A1 \rightarrow X}$ и $I_{A2 \rightarrow X}$.

3) времен жизни возбужденных состояний $\tau_{A1 \rightarrow X}$ и $\tau_{A2 \rightarrow X}$.

Для спонтанных распадов $A1, A2 \rightarrow X$ населенности возбужденных состояний считать равными.

5.8 Найти силу линии $S_{J, J'} = (1/|S|) \sum_{M_J, M_J', q} \langle J', M_J' | S_q | J, M_J \rangle$ магнитодипольного перехода между состояниями тонкой структуры атома фтора ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, не используя теорему Вигнера-Эккарта.

¹⁰Частота этого перехода в водороде известна с точностью до 1.8×10^{-14} — не зря водородный мазер считается стандартом частоты.

- 5.9 Состояния тонкой структуры атома брома ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ расщеплены на сверхтонкие подуровни вследствие взаимодействия со спином ядра ($I = 3/2$). Найти относительные интенсивности линий поглощения ${}^2P_{1/2}, F' \leftarrow {}^2P_{3/2}, F$.¹¹
- 5.10 У атома кислорода есть три состояния тонкой структуры: 3P_0 , 3P_1 и 3P_2 . Сравнить интенсивности магнитнодипольных переходов ${}^3P_2 \leftarrow {}^3P_1$ и ${}^3P_1 \leftarrow {}^3P_0$. Разность населенностей не учитывать.
- 5.11 * Вывести выражение для g-фактора Ландэ (5.24), используя теорему Вигнера-Экарта.
- 5.12 Оценить вероятность спонтанного двухфотонного электродипольного (2E1) перехода $2s \rightarrow 1s$ в атоме водорода. Что быстрее: M1-переход ($A_{M1} = 5.6 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) или 2E1 ?
- 5.13 В разделе 5.6.2 рассмотрена задача про расщепление в магнитном поле уровней атома, имеющего терм 2P . Найти матричные элементы для всех M1-переходов вдоль оси z . Как зависит интенсивность таких переходов от магнитного поля?
- 5.14 * На рис. 5.4 изображены термы иона Cd^+ . В приближении LS -связи найти относительные интенсивности шести вынужденных E1-переходов из возбужденных состояний $4d^{10}5p [{}^2P_{1/2}^o]$ и $4d^{10}5p [{}^2P_{3/2}^o]$ в вышележащие состояния $4d^{10}6s [{}^2S_{1/2}]$, $4d^95s^2 [{}^2D_{3/2}]$ и $4d^95s^2 [{}^2D_{5/2}]$. Населенности исходных двух состояний считать равными. Радиальные интегралы $\langle R'(r)|r|R(r) \rangle$ считать равными для всех шести переходов. (Это совершенно неверно, но нам сейчас это неважно.)
- 5.15 * Найти относительные интенсивности спонтанных M1-переходов $n, S, L, J \rightarrow n', S', L', J'$ в приближении LS -связи. Частота перехода равна ω .
- 5.16 Найти сечение поглощения поляризованного лазерного излучения в максимуме Доплеровски-уширенной спектральной линии ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ атома иода ($\lambda = 1.315 \text{ мкм}$, сверхтонкой структурой пренебречь.) Зависит ли это сечение от величины тонкого расщепления?
- 5.17 На рисунке 5.3 показаны термы атома натрия, там же даны длины волн и силы осцилляторов для конкретных переходов. Рассчитать силы осцилляторов самостоятельно, сравнить с представленными на рисунке. Использовать приближение LS -связи, натрий считать атомом водорода. (Сила осциллятора для перехода $i \rightarrow f$ — это безразмерная величина, пропорциональная $\omega_{if} |\langle i|\mathbf{r}|f \rangle|^2$. Считать, что сумма всех сил осциллятора для переходов, идущих вверх, равна единице.) Радиальные интегралы взять такие же, как в атоме водорода.
- 5.18 Рассчитать вероятность E1-распада состояния $2S$ атома He^+ в нижележащее состояние $2P$. Лэмбовское расщепление между ними равно $h\nu$, $\nu = 14.040 \text{ ГГц}$ (см. раздел 3.3.1).

¹¹Лазер, работающий на этом переходе в атомах брома, получается несколькими способами. Простейший из них — фотолиз молекул I_2 , при фотодиссоциации которых образуется инверсия населенности на переходе тонкой структуры в атомах брома.

Тема 6

Электронные конфигурации и термы двухатомных молекул

8. Если Вы еще не научились, не говоря ни о чем, достаточно быстро углубляться в дебри своей науки, то этот совет для Вас. Постарайтесь большую часть лекции потратить на объяснение элементарных, заранее известных практически всем студентам вещей. На остальное, по возможности, не обращайтесь внимания. Это создает иллюзию полной понятности, которую рекомендуется развешивать на экзамене. Можно чередовать "понятное" и непонятное чтение лекций. Комбинированное использование этого и предыдущих методов иногда способно творить чудеса.

"Руководство по чтению лекций", А.И.Храбров

6.1 Разделение электронных, колебательных и вращательных движений

6.1.1 Иерархия состояний по величине кванта

Энергия молекулы — это сумма:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}},$$

где $E_{\text{эл}}$ — энергия движения электронов относительно ядер; $E_{\text{кол}}$ — энергия колебаний ядер (в результате которых периодически изменяется относительное положение ядер); $E_{\text{вращ}}$ — энергия вращения ядер (в результате которых периодически изменяется ориентация молекулы в пространстве). В этой формуле не учтена энергия поступательного движения центра масс молекул.

Электронные, колебательные и вращательные степени свободы обычно обозначают буквами E, V, R, происходящими от Electrical, Vibrational, Rotational. Иногда используются слова, образованные смешением этих трех. В частности, на русском языке это часто неключие переводы английских аббревиатур. Например, в слово "ровибронный" (rovibronical) — это аббревиатура rotational + vibrational + electrical. Существует также слово "вибронный" (vibronical). А вот сокращению rovibrational русского эквивалента нет, поэтому переводится как "колебательно-вращательный".

Эти три вида энергий квантуется, то есть им соответствует набор дискретных уровней. Для большинства молекул вращательные кванты E_R , то есть разности энергий между вращательными уровнями, гораздо меньше колебательных квантов E_V , которые, в свою очередь, гораздо меньше электронных квантов E_E :

$$E_E \gg E_V \gg E_R. \quad (6.1)$$

Или, конкретнее,

$$E_E : E_V : E_R \sim 1 : \sqrt{m_e/M} : m_e/M, \quad (6.2)$$

где m_e и M — массы электронов и ядер, соответственно.

Для электронной энергии часто рисуют не уровень энергии, а зависимость электронной энергии от межъядерного расстояния $E_{эл}(r)$. Эту зависимость часто называют термом. В результате слово терм в спектроскопии двухатомных молекул имеет два смысла — 1) это зависимость $E_{эл}(r)$, и 2) это описание электронного состояния, в котором заданы суммарные электронные моменты (или их проекции). Заметим, что в атомной спектроскопии слово "терм" имело только второй смысл. А в спектроскопии многоатомных молекул, наряду с термом в первом смысле, есть еще и поверхности потенциальной энергии: зависимости электронной энергии от двух (или больше) координат (обычно это межъядерные расстояния или углы между химическими связями).

На рис. 6.1 схематически представлены электронные термы и колебательно-вращательные уровни энергии двухатомной молекулы. По смыслу, соотношения (6.1) связаны с тем, что затратнее всего изменить электронные движения, гораздо легче — слегка изменять длины химических связей, и уж совсем легко просто крутить молекулы в пространстве, ничего не меняя внутри молекулы.

Разделить эти три движения строго нельзя. Например, при колебаниях меняются длины связей, и значит, меняются моменты инерции молекулы. В результате возникает колебательно-вращательное взаимодействие.

Важное математическое следствие соотношения (6.1) состоит в том, что оно позволяет разделить электронные, колебательные, и вращательные движения, и в результате волновая функция молекулы есть произведение трех множителей, зависящих от электронных, колебательных и вращательных координат, соответственно. Это дает нам возможность изучать электронную, колебательную и вращательную спектроскопию почти независимо друг от друга.

Во многих случаях соотношения (6.1) нарушаются, и тогда разделение переменных становится затруднительным. Например, если величина колебательного кванта сопоставима с энергией вращательного кванта (= для "нежестких" молекул), то разделение внутренних движений на колебания и вращения невозможно. Например, фрагмент $-CH_3$, "подвешенный" к подходящему атому, имеет торсионные колебания, которые могут быть очень маленькими по энергии (несколько cm^{-1}). Или же радикал CH_2 , у которого даже возбуждение одного деформационного колебания на один квант приводит к очень существенному изменению угла $H-C-H$, что очень затрудняет разделение E -, V - и R -координат.

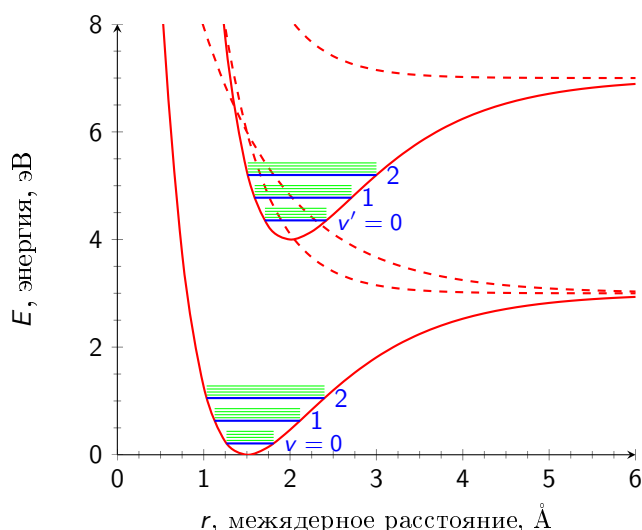


Рис. 6.1. Качественное рассмотрение поверхности потенциальной энергии: существует иерархия состояний по величине кванта, см. (6.1). Красными кривыми показаны электронные термы (сплошными — связанные состояния, пунктирными — разрыхляющие), синие и зеленые уровни показывают энергию колебательных и вращательных состояний, соответственно.

6.1.2 Два подуровня Шредингера - электронное и ядерное

или, что такое приближение Борна-Оппенгеймера.¹

¹М. Born, R. Oppenheimer, 1927.

Приближение Борна-Оппенгеймера (Б.-О., \equiv адиабатическое приближение) состоит в том, что решение уравнения Шредингера для молекулы решается в два этапа: расписав уравнение и разделив все движения, мы получим два подуравнения Шредингера — электронное и ядерное.² Первое уравнение зависит от ядерных координат параметрически, т.е. решается при фиксированном расположении ядер. Радиус векторы электронов обозначим $\mathbf{r} = r_1^{\vec{}}, r_2^{\vec{}}, \dots, r_k^{\vec{}}$, радиус-векторы ядер — $\mathbf{R} = R_1, R_2, \dots, R_N$. Уравнение Шредингера³ имеет вид:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{1\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \hat{H}_2(\mathbf{R})) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) &= E \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}), \\ \hat{H}_{1\mathbf{R}}(\mathbf{r}) &= \hat{T}_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ \hat{H}_2(\mathbf{R}) &= \hat{T}_n(\mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (6.3)$$

здесь $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ и $\Psi(\mathbf{R})$ — электронные и ядерные волновые функции; $\hat{T}_e(\mathbf{R})$ и $\hat{T}_e(\mathbf{r})$ — это операторы кинетической энергии ядер и электронов, соответственно, а $V_{ee}(\mathbf{r})$, $V_{nn}(\mathbf{R})$ и $V_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ — кулоновская энергия взаимодействия между электронами, между ядрами, и между электронами и ядрами, соответственно:

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^K \frac{\Delta_{r_i}}{m_i}, \quad \hat{T}_n(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_{R_i}}{M_i}, \quad (6.4)$$

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i,j=1(i<j)}^k \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad V_{nn}(\mathbf{r}) = \sum_{i,j=1(i<j)}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}. \quad (6.5)$$

Естественно, что, $\hat{T}_n(\mathbf{R})$ и $\hat{T}_e(\mathbf{r})$ — дифференциальные операторы, их нельзя переставлять с функциями, зависящими от координат \mathbf{R} и \mathbf{r} , соответственно. В выражении (6.3) мы представили полную волновую функцию как произведение электронный и ядерной волновых функций. Это верно не всегда, но мы сейчас на этом не останавливаемся. Начинаем преобразования:

$$\Psi(\mathbf{R})\hat{H}_{1\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\hat{H}_2(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}) = E \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}),$$

Мы здесь уже использовали приближение Б.-О.:

$$\hat{H}_2(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \hat{H}_2(\mathbf{R}), \quad (6.6)$$

получаем

$$\hat{H}_{1\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = [\hat{T}_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_1(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}), \quad (6.7)$$

$$[\hat{H}_2(\mathbf{R}) + E_1(\mathbf{R})] \Psi(\mathbf{R}) = [\hat{T}_n(\mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R}) + E_1(\mathbf{R})] \Psi(\mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{R}). \quad (6.8)$$

Решив первое из этих уравнений, получаем электронные волновые функции и собственные энергии $E_1(\mathbf{R})$, которые при решении второго уравнения играют роль поля потенциальной энергии (ППЭ). Т.о., электроны создают ППЭ, в котором движутся ядра. В результате легкая подсистема параметрически зависит от расположения тяжелой подсистемы. Я же буду почти весь курс рассказывать о решении второго, ядерного уравнения Шредингера (6.8).

1) В основе приближения Б.-О. лежит тот факт, что ядра существенно тяжелее электронов, потому и скорости у них значительно меньше электронных (см. раздел А.4).

2) С математической точки зрения, приближение Б.-О. пренебрегает производными от электронных функций по ядерным переменным. Т.е., "нормальная" электронная волновая функция — это медленно меняющаяся функция ядерных координат.

3) Критерий применимости приближения Б.-О.: расстояние между энергиями электронных уровней значительно больше, чем между колебательными уровнями. Этот критерий нарушается, например, при наличии вырожденных или почти вырожденных электронных состояний.

²И кстати, должен сразу заметить, здесь и далее речь пойдет только о нерелятивистской теории, в которой все атомы, молекулы, ядра, электроны и т.п. движутся со скоростями много меньшими скорости света.

³Ф. Банкер и др. называют его "ровибронным" = rotational + vibrational + electronical.

На основании приближения Б.-О. при решении спектроскопических задач обычно делаются следующие приближения:

1. Задачу о движении электронов можно решать при фиксированном положении ядер.
2. Задачу о движении ядер можно решать для усредненного распределения электронов.
3. Задачу о вращении молекулы можно решать для среднего (эффективного) расстояния между ядрами.

6.1.3 * Нарушения приближения Борна-Оппенгеймера

Например, (безызлучательные переходы между электронными состояниями, процессы переноса заряда, фотоиндуцированный мономолекулярный распад.⁴

Очень кратко скажу о том, какие операторы обычно нарушают приближение Б.-О.⁵ Их три ([27], стр 324.):

$$\begin{aligned}\hat{T}_n(\mathbf{R}) &= -\frac{1}{2M_i} \sum_{i=1}^N \hat{P}_i^2, \\ \hat{T}_{er}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha \hat{L}_\beta + \hat{L}_\alpha \hat{J}_\beta), \\ \hat{T}_{ev}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \mu_{\alpha\beta} (\hat{p}_\alpha \hat{L}_\beta + \hat{L}_\alpha \hat{p}_\beta),\end{aligned}\tag{6.9}$$

здесь первый оператор мы уже обсуждали — это кинетическая энергия ядер (6.4), его участие в нарушении приближения Б.-О. (6.6) очевидно. Происхождение двух последних я пока объяснять не буду — они возникают, если не пользоваться предположением о том, что полная волновая функция состоит из произведения электронных и ядерной волновых функций. Здесь \hat{P} — оператор импульса, а \hat{J} , \hat{L} и \hat{p} — операторы момента импульса: полного (но без учета ядер), электронного (без учета спина), и вращательного (существует у молекул с дважды вырожденными колебаниями).

Но и это еще не все. В случае же Гунда (а) возникают еще слагаемые, содержащие произведения типа $\hat{J}_i \hat{S}_j$, $\hat{p}_i \hat{S}_j$ и $\hat{L}_i \hat{S}_j$.⁶

6.2 Конфигурации и термы двухатомных молекул

6.2.1 Молекулярные орбитали и конфигурации

Молекулярные орбитали обычно моделируют линейной комбинацией атомных орбиталей. Схематическое изображение самых распространенных атомных орбиталей представлено на рисунке 6.2.

⁴В литературе сказано — еще изомеризация многоатомных молекул. А я сомневаюсь, что это так — ведь это всего лишь неадиабатический переход?

⁵Операторы, вызывающие расщепления, называются "операторы неадиабатичности".

⁶Хороший пример учета всех операторов для молекулы HCl приведен в [70].

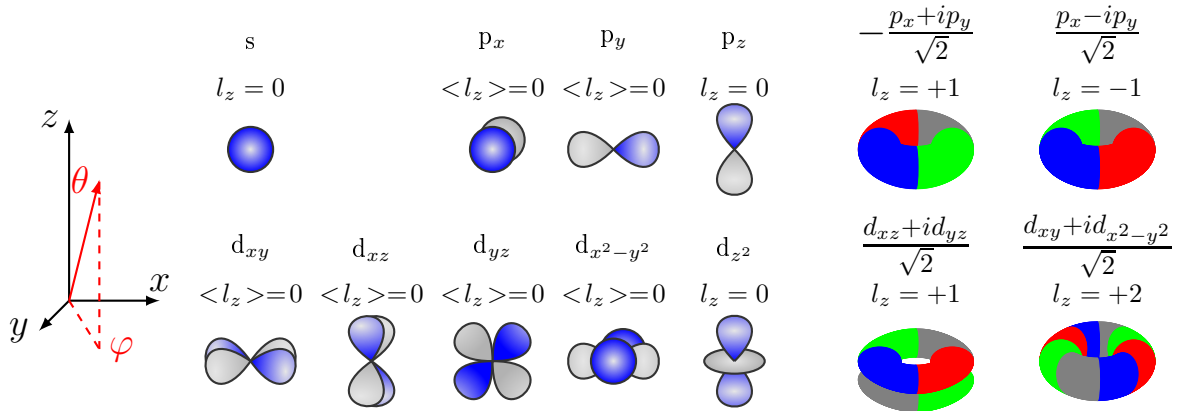


Рис. 6.2. На этом рисунке серым и синим обозначены две части волновой функции, где преобладает ее действительная часть, при этом серый/синий $=\text{Re}(\varphi) > 0/\text{Re}(\varphi) < 0$. Красным и зеленым обозначены две части волновой функции, где преобладает ее мнимая часть, и эти части имеют разные знаки, $\text{Im}(\varphi) > 0$ и $\text{Im}(\varphi) < 0$.

Схематическое изображение самых распространенных молекулярных орбиталей представлено на рисунке 6.3. Молекулярные орбитали, как следует из рисунка, бывают $s\sigma$, $s\sigma^*$, $p\sigma$, $p\sigma^*$, $s\delta$, $p\delta$, $d\delta^*$ и т.д. Эти символы означают симметрию и происхождение орбитали.

Орбитали, где атомные волновые функции перекрываются частями с одинаковым знаком, вызывают притяжение между атомами, и поэтому называются притягивающими, или связывающими (bound, attractive). Орбитали, где атомные волновые функции перекрываются частями с разными знаками, вызывают отталкивание атомов друг от друга, и поэтому называются отталкивательными, или разрыхляющими (repulsive). Разрыхляющие орбитали обозначены звездочкой.

Символы σ , π , δ , φ ,... обозначают проекцию орбитального момента на ось молекулы: 0, 1, 2, 3,..., соответственно.

Молекулярные орбитали для каждого электрона можно для наглядности выразить так:

$$\varphi = R_{l,n}(r_a)Y_{a,l,m}(\theta_a, \varphi_a) + R_{l',n'}(r_b)Y_{b,l',m'}(\theta_b, \varphi_b), \quad (6.10)$$

здесь атомы слева и справа обозначены индексами a и b , соответственно. Напомним, что в шаровых функциях переменные разделяются, $Y_{l,m}(\theta, \varphi) \sim P_{l,m}(\theta)e^{im\varphi}$. Здесь и дальше предполагается, что ось квантования z всегда направлена вдоль оси молекулы. Поскольку оператор проекции орбитального момента на ось молекулы имеет вид

$$\hat{l}_z = (-i)[\mathbf{r} \times \nabla]_z = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) = (-i\hbar)\frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (6.11)$$

то $\varphi_a = \varphi_b$, и поэтому, если $m = m'$, волновая функция (6.10) является собственной для \hat{l}_z . Реальная волновая функция электрона в двухцентровом поле сложнее (6.10), но ее зависимость от угла φ все равно такая же, $e^{im\varphi}$.

Две линейные комбинации $p_x \pm ip_y \sim Y_{1,\pm 1}$ имеют проекции $l_z = \pm 1$; линейные комбинации $d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$ имеют проекции $l_z = \pm 2$; линейные комбинации $d_{zx} \pm id_{yz}$ имеют проекции $l_z = \pm 1$:

$$\begin{aligned} d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2} + d_{-2}) \sim (x^2 - y^2)/r^2, \\ d_{xy} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+2} - d_{-2}) \sim xy/r^2, \\ d_{yz} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+1} + d_{-1}) \sim yz/r^2, \\ d_{zx} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+1} - d_{-1}) \sim zx/r^2. \end{aligned}$$

Поэтому рисование молекулярных π -орбиталей на рисунке 6.3 в виде комбинаций p_x, p_y конечно неверно, потому что для этих функций средняя z -проекция равна нулю. Такая же ситуация с $d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}$ и d_{zx} орбиталями — они действительны, их легко рисовать.

Да и по смыслу очевидно, что момент вдоль оси z должны иметь такие состояния, у которых электрон имеет возможность свободно летать по кругу вокруг этой оси. То есть они должны иметь форму тора, а не гантели.

На рисунке 6.3 изображены все возможные молекулярные орбитали, собранные из взаимодействующих между собой атомных орбиталей s, p и d . Все остальные комбинации, $s - p_{x,y}, s, p_z - d_{xz,yz,xy,x^2-y^2}, p_{x,y} - d_{xy,x^2-y^2,z^2}$, не взаимодействуют, как это можно увидеть из их симметрии.

Буквы s, p, \dots в обозначениях молекулярных орбиталей часто не пишут. Например, если орбиталь имеет смешанный $s-p, p-d, \dots$ и т.д. характер. В этом случае часто пишут номер орбитали данной симметрии, начиная с самой низкой по энергии.

Электронная конфигурация молекулы, например, иона Be_2^- , можно записать как $(1s\sigma)^2 (1s\sigma^*)^2 (2s\sigma)^2 (2p\sigma)^1$. Или же так: $(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^1$.

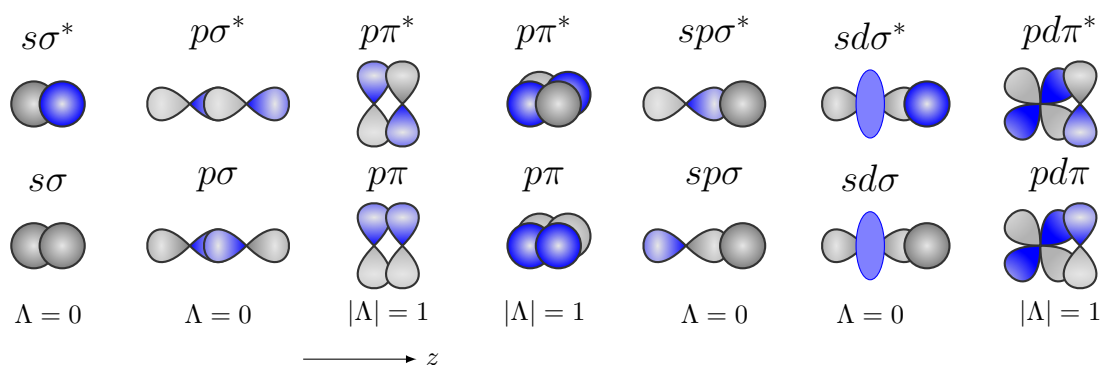


Рис. 6.3. На этом рисунке серым и синим обозначены части волновой функции, имеющих разные знаки. Все π орбитали имеют проекции на ось z , равные $\Lambda = \pm 1$, все σ орбитали имеют проекции $\Lambda = 0$. На рисунке π - и δ -орбитали для наглядности изображены как комбинации действительных атомных орбиталей, p_x, p_y и d_{xz} . На самом деле, чтобы иметь проекции $\Lambda = 0, \pm 1$, нужно брать комплексные комбинации, вроде $(p_x + ip_y)_a + (p_x + ip_y)_b$ и $(p_x - ip_y)_a + (p_x - ip_y)_b$, потому что они имеют проекции $\Lambda = 1$ и $\Lambda = -1$, соответственно. Но это трудно нарисовать.

6.2.2 Молекулярные термы

Как и в атомах, в молекулах тоже есть термы. Слово "терм" применительно к молекулам имеет два смысла. Во-первых, это состояние электронной системы, имеющее определенную электронную конфигурацию, симметрию (по отношению к операциям отражения, инверсии, и т.д.), и квантовые числа. Во-вторых, это зависимость электронной энергии двухатомной молекулы от межъядерного расстояния.

Так же как в атоме, в молекуле есть суммарный электронный орбитальный момент \mathbf{L} , суммарный спин \mathbf{S} и полный угловой момент электронной оболочки $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Из-за симметрии молекулы сохраняются, во-первых, проекция \mathbf{J} на ось молекулы, которая обозначается символом Ω , и, если спин-орбитальное взаимодействие мало, проекция \mathbf{L} на ось молекулы, которая обозначается символом Λ .⁷ В результате, в случае маленького спин-орбитального взаимодействия, набор чисел Ω, S и Λ задает терм (состояние с определенной энергией) двухатомной молекулы, который описывается символом:

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega}. \tag{6.12}$$

Для обозначения состояний с проекцией Λ использует те же греческие буквы, что и для молекулярных орбиталей ($\sigma - \pi - \delta - \varphi - \gamma - \psi$, только не маленькие, а заглавные: $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$ и Ψ означает, что $|\Lambda|$ равен 0, 1, 2, 3, 4 и 5, соответственно. Число Ω меняется от $|\Lambda - S|$ до $|\Lambda + S|$.

⁷ В некоторых книгах символом Λ обозначается модуль проекции, это всегда положительное число. Но у нас оно может иметь оба знака.

Каждое состояние с $\Lambda \neq 0$ дважды вырождено, потому что возможны две проекции, $\pm\Lambda$. Но есть исключение: если $\Lambda = 0$, то есть только одна проекция. В результате каждый терм ${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ вырожден $2(2S+1)$ раз, но терм ${}^{2S+1}\Sigma$ — только $(2S+1)$ раз.

Часто терм задают только двумя квантовыми числами Λ и S , и тогда он описывается тем же символом, но без нижнего индекса, ${}^{2S+1}L$. Такая запись означает, как правило, что расщепление терма ${}^{2S+1}L$ на уровни тонкой структуры (так называются группы состояний с разными Ω , принадлежащие терму ${}^{2S+1}\Lambda$), мало по сравнению с энергией перехода в состояния других термов.

Но Гамильтониан молекулы имеет еще одну симметрию: он не меняется при отражении в любой плоскости, содержащей ядра. Математически это означает замену, например, $x \rightarrow -x$, у всех координат электронов. Но оператор такого отражения не коммутирует с оператором проекции орбитального момента (6.11): при отражении в плоскости zy координата x меняет свой знак, а y — нет. Поэтому термы нельзя одновременно характеризовать четностью при отражении $x \rightarrow -x$ и величиной Λ .

Но есть исключение — это термы с $\Lambda = 0$, то есть Σ термы. Двукратное отражение — это тождественное преобразование, и поэтому вследствие однократного отражения волновая функция может умножиться либо на $+1$, либо на -1 . Не меняющие знака при отражении $x \rightarrow -x$ термы обозначаются Σ^+ , меняющие — Σ^- . Знак состояния Σ^{\pm} совпадает со знаком выражения $(-1)^{L_a+L_b}P_aP_b$, где P и L — четность и момент атомного состояния, см. раздел 3.1.6.[22] Эта формула получается из рассмотрения далеко расположенных атомов, когда можно выяснить симметрию каждого из них, а потом перемножить их симметрии.

А симметрия одного атома относительно отражения в плоскости устанавливается так: отражение в плоскости считаем комбинацией инверсии и поворота на 180° , инверсия дает множитель P , поворот — множитель $(-1)^L$. Это следует из того, что инверсия — это смена знаков у всех трех декартовых координат, поворот — это смена знаков у двух декартовых координат, и значит, инверсия + поворот — это смена одного знака, то есть инверсия относительно плоскости. Заметим, что поворот на 180° вокруг оси, перпендикулярной оси квантования, эквивалентен замене $(\theta \rightarrow 180^\circ - \theta)$, $(\varphi \rightarrow 180^\circ - \varphi)$. При этом, как можно проверить, шаровые функции $Y_{L,0}$ умножаются на $(-1)^L$. А вообще-то это доказывается в общем виде, без ссылок на шаровые функции.[22]

Симметрия при отражениях есть также у термов с $\Lambda \neq 0$, но $\Omega = 0$. В этом случае тоже есть термы с $\Omega = 0^+, 0^-$.

Если имеется гомоядерная молекула, то есть если ее ядра имеют одинаковый заряд, то Гамильтониан молекулы имеет еще одну симметрию: он не меняется при инверсии координат всех электронов относительно центра молекулы.⁸ Не меняющие знака при такой инверсии термы обозначаются индексом g , меняющие — u .⁹

Правило для нахождения N_g и N_u — количества симметричных и антисимметричных термов с данными L , Λ и S состоит в следующем:[22]

$$\begin{array}{llll}
 \text{если } \Lambda = 2n + 1, & \text{то;} & N(\Lambda_g) = N(\Lambda_u), & \\
 \Lambda = 2n & \text{и } S = 2m, \text{то;} & N(\Lambda_g) = N(\Lambda_u) + 1, & \\
 \Lambda = 2n & \text{и } S = 2m + 1, \text{то;} & N(\Lambda_u) = N(\Lambda_g) + 1, & (6.13) \\
 \Lambda = 0 & \text{и } S = 2m, \text{то;} & N(\Sigma_g^+) = N(\Sigma_u^-) + 1 = 2L + 1, & \\
 \Lambda = 0 & \text{и } S = 2m + 1, \text{то;} & N(\Sigma_u^+) = N(\Sigma_g^-) + 1 = 2L + 1, &
 \end{array}$$

где $L_1 = L_2 = L$, $N(\Lambda_{g,u}^{\pm})$ — количество состояний данной симметрии, а записи вида $\Lambda = 2n$ и $S = 2m + 1$ надо читать как "лямбда четно" и "спин нечетен". К тому же $N(\Lambda_g) + N(\Lambda_u) = 2L + 1$.

Итак, в общем виде в случае маленького спин-орбитального взаимодействия, терм двухатомной молекулы записывается так:

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega,(g/u)}^{(\pm)}. \quad (6.14)$$

⁸Не путать с инверсией всех координат молекулы!

⁹gerade — четный, ungerade — нечетный (нем.).

Неэквивалентные эл.		Эквивалентные эл.		Смешанные конф.	
конф.	термы	конф.	термы	конф.	термы
σ	$2\Sigma^+$	σ^2	$1\Sigma^+$	$\pi^2\sigma$	$2\Sigma^\pm + 2\Delta + 4\Sigma^-$
π	2Π	π^2	$1\Sigma^+ + 3\Sigma^- + 1\Delta$	$\pi^2\pi$	$2,4\Pi_r + 2,2\Pi_i + 2\Phi_r$
$\sigma\sigma$	$1,3\Sigma^+$	π^3	$2\Pi_i$	$\pi^2\delta$	$2\Sigma^\pm + 2,4\Delta_r + 2\Delta_i + 2\Gamma_r$
$\sigma\pi$	$1,3\Pi$	π^4	$1\Sigma^+$	$\pi^2\sigma\sigma$	$1,3\Sigma^\pm + 3,5\Sigma^- + 1,3\Delta$
$\sigma\delta$	$1,3\Delta$	δ^2	$1\Sigma^+ + 3\Sigma^- + 1\Gamma$	$\pi^2\sigma\pi$	$3\cdot^1\Pi + 3,3(\Pi_r + \Pi_i) + 5\Pi_r + 1,3\Phi_r$
$\pi\pi$	$1,3(\Sigma^\pm + \Delta)$	δ^3	$2\Delta_i$	$\pi^2\sigma\delta$	$1,3(\Sigma^\pm + \Gamma) + 1,1,3,3,3,5\Delta$
$\pi\delta$	$1,3(\Pi + \Phi)$	δ^4	$1\Sigma^+$	$\pi^2\pi\pi$	$3\cdot^1\Sigma^\pm + 4\cdot^1\Delta + 5\cdot^3\Delta + 1,3\Gamma +$ $+ 4\cdot^3\Sigma^\pm + 5(\Sigma^\pm + \Delta)$
$\delta\delta$	$1,3(\Sigma^\pm + \Gamma)$			$\pi^2\pi^2$	$1,1,1,3,5\Sigma^+ + 1,3,3\Sigma^- + 2\cdot^1,3\Delta + 1\Gamma$
$\sigma\sigma\sigma$	$2,2,4\Sigma^+$			$\pi^3\sigma$	$1\Pi + 3\Pi_i$
$\sigma\sigma\pi$	$2,2,4\Pi$			$\pi^3\pi$	$1,3(\Sigma^\pm + \Delta)$
$\sigma\sigma\delta$	$2,2,4\Delta$			$\pi^3\delta$	$1,3(\Pi + \Phi)$
$\sigma\pi\pi$	$2,2,4(\Sigma^\pm + \Delta)$			$\pi^3\pi^2$	$2(\Pi_i + \Pi_r + \Pi + \Phi_i) + 4\Pi_i$
$\sigma\pi\delta$	$2,2,4(\Pi + \Phi)$			$\pi^3\pi^3$	$1,3\Sigma^\pm + 1\Delta + 3\Delta_i$
$\pi\pi\pi$	$2,2,4(3\cdot\Pi + \Phi)$			$\pi^3\pi^2\sigma$	$3\cdot^1\Pi + 1\Phi + 2\cdot^3(\Pi + \Pi_r) + 3\Phi_i + 5\Pi_i$
$\pi\pi\delta$	$2,2,4(\Sigma^\pm + 2\cdot\Delta + \Gamma)$			$\pi^3\pi^3\sigma$	$2(2\cdot\Sigma^\pm + \Delta + \Delta_i) + 4(\Sigma^\pm + \Delta_i)$

Таблица 6.1: Термы эквивалентных, неэквивалентных и смешанных электронных конфигураций. Нормальные и обращенные мультиплеты обозначаются символами r и i , соответственно. Списано со стр. 245,246[5]. Как объясняется в тексте, в таблице предполагаются одинаковые четности атомов, и поэтому к знакам \pm у Σ -состояний во второй и третьей колонках надо относиться с осторожностью.

Например, $3\Sigma_g^-$ означает гомоядерную молекулу, проекцию $L = 0$, спин $S = 1$, антисимметричность при отражении в плоскости и симметричность при отражении координат электронов.

В принципе, в гомоядерной молекуле есть еще симметрия относительно отражения электронных координат относительно плоскости, рассекающей ось молекулы пополам. Но рассматривать эту симметрию бессмысленно, потому что это отражение является комбинацией инверсии и поворота на 180° вокруг оси молекулы, а эти виды симметрии уже используются.

6.2.3 Правило Гунда для двухатомных молекул

Как утверждает Герцберг, см. стр. 245[5], атомное правило Гунда хорошо работает и для двухатомных молекул: ниже всех располагается терм, имеющий максимально возможный S и (при заданном S) максимально возможную проекцию $|\Lambda|$. Разумеется, речь идет о мультиплетах, то есть о состояниях, "собранных" из одних и тех же молекулярных орбиталей, и к тому же только о связанных состояниях.

С именем Гунда связано еще одна классификация. Случаи Гунда a и b в двухатомных молекулах — это когда спин-орбитальное взаимодействие существенно больше и существенно меньше вращательного кванта. Есть еще промежуточные случаи, c и d . Подробнее эти случаи будут рассмотрены в разделе "Вращательная спектроскопия двухатомных молекул".

6.2.4 Симметрия молекулярных конфигураций и термов

Симметрия молекулярной конфигурации — это ее суммарный спин, проекции Ω и Λ , и, в некоторых случаях, симметрии \pm и g/u . Эта симметрия устанавливается перемножением симметрий всех элек-

		Λ			
		Σ	Π	Δ	Φ
Λ'	Σ	Σ	Π	Δ	Φ
	Π	Π	Σ ⁺ ⊕ Σ ⁻ ⊕ Δ	Π ⊕ Φ	Δ ⊕ Γ
	Δ	Δ	Π ⊕ Φ	Σ ⁺ ⊕ Σ ⁻ ⊕ Γ	Π ⊕ Ψ
	Φ	Φ	Δ ⊕ Ψ	Π ⊕ Γ	

 Таблица 6.2: Таблица умножения молекулярных термов $\Lambda \otimes \Lambda'$

тронов, входящих в молекулу. Для этого надо использовать таблицу умножения молекулярных термов 6.2, в которой обозначения для термов Σ , Π , Δ ,... заменяются на обозначения для орбиталей σ , π , δ ,... Некоторые такие умножения приведены в таблице 6.1.

Индексы у термов перемножаются по следующим правилам:

$$gg = uu = g, \quad gu = ug = u, \quad (6.15)$$

$$++ = -- = +, \quad +- = -+ = -. \quad (6.16)$$

Естественно, полностью заполненные оболочки никакого вклада в симметрию молекулы не дают, она определяется только внешними электронами.

Если же электроны частично заполняют вырожденные оболочки, то есть имеются эквивалентные электроны, то по принципу Паули часть конфигураций окажется невозможной. Разрешенные термы в некоторых типичных случаях приведены в таблице 6.1.

Продemonстрируем, как получена эта таблица.

1) Например, три неэквивалентных электрона, последняя строчка:

$$\pi \times \pi \times \delta = (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta) \times \delta = 2 \cdot \Delta + (\Delta \times \delta) = 2 \cdot \Delta + \Sigma^+ + \Sigma^- + \Gamma.$$

Добавляем мультиплетности трех спинов, (2,2,4) и вуаля, последняя строчка получена.

2) Рассмотрение эквивалентных электронов — более трудная задача. Рассмотрим например, два эквивалентных электрона π^2 . Согласно вышеизложенным правилам, без учета принципа Паули возможны состояния $^{1,3}(\Sigma^\pm + \Delta)$. Очевидно, что в состоянии Δ моменты параллельны, и поэтому орбитальная волновая функция симметрична к перестановке электронов. И значит, принцип Паули допускает только терм $^1\Delta$.

Осталось выяснить, какие из четырех термов ($^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$ и $^3\Sigma^-$) разрешены, а какие — нет. Если атомы немного развести, то их угловые зависимости их волновых функций можно записать через шаровые функции:

$$\Phi_{a,b} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{a,1,1}(\theta_a, \varphi_a) Y_{b,1,-1}(\theta_b, \varphi_b) \pm Y_{a,1,-1}(\theta_a, \varphi_a) Y_{b,1,1}(\theta_b, \varphi_b)],$$

здесь знаки "плюс" и "минус" соответствуют символам a и b и спинам $S = 0$ и $S = 1$, соответственно. Радиальные части волновых функций опущены для краткости.

Но вот вопрос, какая из них Σ^+ , а какая Σ^- ? Как уже обсуждалось раньше, симметрия атома относительно отражения в плоскости xz — это симметрия относительно инверсии P и преобразования, $\sigma_{xz} = PR_y$, где

$$\hat{R}_y = \theta \rightarrow 180^\circ - \theta, \varphi \rightarrow 180^\circ - \varphi,$$

то есть поворота на 180° вокруг оси y , перпендикулярной оси квантования z . Согласно (B.34), $Y_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$. Легко проверить, что эта функция в результате преобразования углов меняется так:

$$\hat{R}_y Y_{1\pm 1} = Y_{1\mp 1}.$$

Другими словами, отражение в этой плоскости — это просто смена знаков у проекций. Это легко себе представить так: в плоскости лежит ось, вокруг которой что-то вращается. Зеркальное отражение (в этой плоскости) этого что-то вращается в противоположную сторону. Будем считать, что произведение четностей обоих атомов $P_a P_b$ — чётно, хотя это ниоткуда не следует!

И значит, принцип Паули разрешает только два состояния из четырех:

$$\begin{aligned} {}^1\Sigma^+ &= {}^1\Phi_a \sim {}^1(Y_{a,1,1}Y_{b,1,-1} + Y_{a,1,-1}Y_{b,1,1}), \\ {}^3\Sigma^- &= {}^3\Phi_b \sim {}^3(Y_{a,1,1}Y_{b,1,-1} - Y_{a,1,-1}Y_{b,1,1}). \end{aligned}$$

Подчеркнем, что этот результат получен в странном предположении, что $P_a P_b = 1$. Например, при сближении атомов $O(^3P)$ и $Cl(^2P)$ это не так.

3) Наконец, последняя колонка таблицы 6.1 получается умножением элементов из первых двух. Это легко проверить.

6.2.5 Две молекулярные орбитали, $1S\sigma$ и $1S\sigma^*$, молекулы H_2

Рассмотрим молекулу H_2 , см. рис. 6.4. Будем обсуждать только молекулярные термы, состоящие

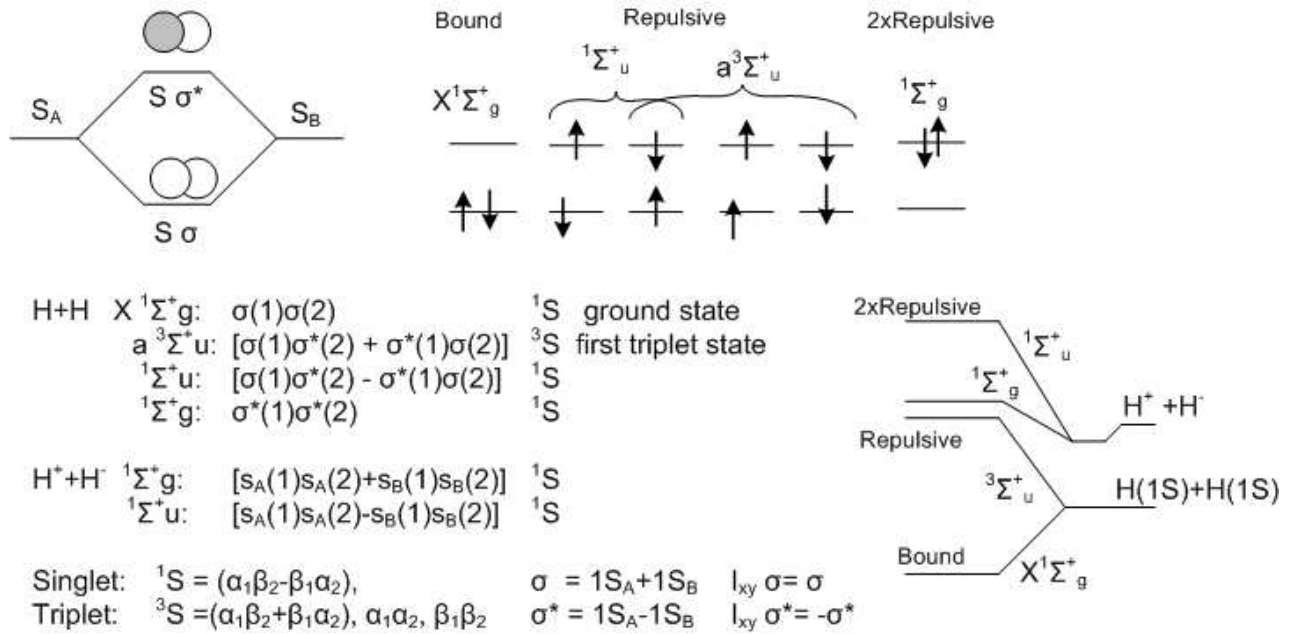


Рис. 6.4. Обсуждение молекулярных орбиталей водорода $1S\sigma$ и $1S\sigma^*$.

из $1S$ атомных орбиталей. И тогда есть только две молекулярные орбитали, σ и σ^* . А заполнить их электронами можно 6-ю способами: $\sigma^2[{}^1\Sigma]$, $\sigma^{*2}[{}^1\Sigma]$, $\sigma^1\sigma^{*1}[{}^1\Sigma]$, и $\sigma^1\sigma^{*1}[{}^3\Sigma]$ (А если б не принцип Паули, таких способов было бы 12.) В принципе, есть 4 электронных состояния, но два состояния с конфигурацией $\sigma^1\sigma^{*1}$ должны быть очень близки по энергии, ведь нет никакого спин-орбитально взаимодействия, потому-что из 1S атомных орбиталей нельзя сделать что-нибудь, имеющее ненулевой орбитальный момент.

Очевидно, что если растаскивать атомы водорода, то возможны продукты распада: $H+H$ и $H^+ + H^-$. Итак, есть 3 (или, может быть, 4) молекулярных состояния, два канала распада, можно нарисовать корреляционную диаграмму.

Но совершенно неожиданно очень низким по энергии оказался терм $F^1\Sigma_g^+$, который соответствует дважды возбужденной конфигурации (два возбужденных электрона на $2P\pi$ -орбитали).

Рассмотрим природу всех этих термов. Состояния E и C являются ридберговскими (внутри — орбиталь $1S\sigma$, снаружи — орбитали $2S$ или $2P$) и поэтому их термы с огромной точностью совпадают. Состояние B принципиально не может быть ридберговским (см. его структуру — электрон "засунут" между ядрами), и поэтому является валентным. Это видно, в частности, по межядерному расстоянию и величине колебательного кванта. Наконец, тем более не может быть ридберговским состояние F , у которого "снаружи" два эквивалентных электрона.

Важный факт: вопреки нашим представлениям, орбиталь $2p\sigma$ в молекулах водорода и гелия не σ_g , а σ_u !

6.2.7 Расположение орбиталей в молекулах.

На рис. 6.7 показано, что относительное расположение молекулярных термов $p\sigma$, $p\pi$, $p\pi^*$ и $p\sigma^*$ зависит от того, сколько электронов в сумме у двух атомов находятся на внешних P -орбиталях. Если меньше половины (< 6), то орбиталь $p\sigma$ выше орбитали $P\pi$, а если больше половины (> 6), то наоборот. Для гомоядерных молекул это означает, что молекулярные термы в атомах в левой и правой половинах таблицы Менделеева, от лития до азота и от кислорода и дальше — расположены по-разному.

И более того — для обычно связывающая орбиталь $p\sigma$ может стать разрыхляющей.¹¹ Это происходит вследствие взаимодействия (взаимного "расталкивания") с нижерасположенной орбиталью $2S\sigma$, имеющей ту же симметрию. На рисунке 6.5 показаны термы иона Li_2^+ , рассчитанные в работе [71]. Электрону, занимающему орбитали $p\sigma$, $p\pi$, $p\pi^*$ и $p\sigma^*$, на рисунке соответствуют термы $2^2\Sigma_g^+$, $1^2\Pi_u$, $1^2\Pi_g$ и $2^2\Sigma_u^+$, соответственно. Как видно, все молекулярные орбитали, образованные P -электронами, являются разрыхляющими, за исключением очень слабосвязывающей $P\sigma$. И, более того, разрыхляющая орбиталь $2S\sigma^*$ в точке равновесия оказалась выше $p\pi$!

Мы обычно говорим, что сначала мы строим молекулярные орбитали, а потом "насыщаем" на них электроны. В результате основное состояние молекулы соответствует самому низкому по энергии расположению электронов. Но, как видим, эта картинка сильно упрощена — взаимное расположение орбиталей зависит от числа электронов.

¹¹Рис. 8.18, стр. 263.[1]

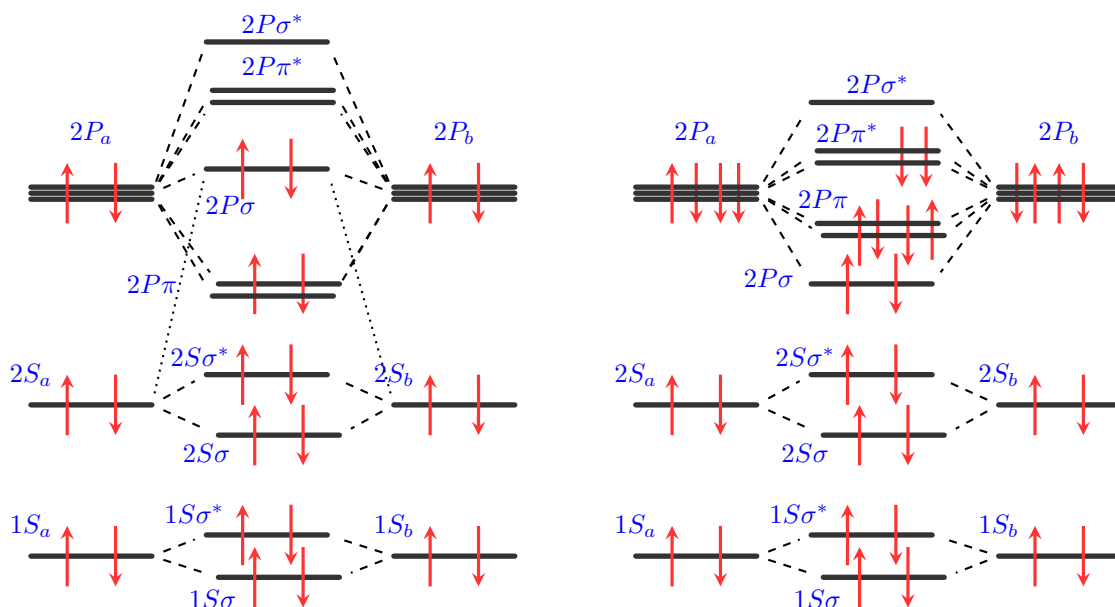


Рис. 6.7. Расположение орбиталей в молекулах. Слева — углерод (электронов на P-орбиталях меньше половины), справа — кислород (электронов на P-орбиталях больше половины).

6.2.8 * Ридберговские и валентные состояния

В молекулах существуют ридберговские состояния и ридберговские электроны. Прежде всего надо понять, что ридберговские состояния молекул не имеют никакого отношения к высоковозбужденным атомам, обсуждавшимся в секции 5.8. Речь обычно идет об очень умеренных возбуждениях, от одного до нескольких электронных квантов.

Ридберговские состояния молекул — это состояния, в которых имеется один возбужденный электрон, волновая функция которого окружает всю молекулу. Можно сказать, что этот электрон "воспринимает" всю остальную молекулу как единую бесструктурную небольшую положительно-заряженную частицу, и поэтому он "располагается" вне этой частицы, и поэтому его уровни энергии и волновые функции очень похожи на уровни и энергии атома водорода.

В молекулах часто полезно различать ридберговские и валентные возбужденные состояния. Валентные возбуждения характеризуются такими волновыми функциями возбужденных электронов, которые сложно себя ведут внутри молекулы. Например, меняют знаки.

Когда-то очень давно я считал, что Ридберговские состояния — это экзотика, большинство состояний в молекулах и в спектрах — валентные, и поэтому про Ридберга можно ничего не знать. А сейчас, занимаясь спектрами несложных молекул, я пришел к противоположному взгляду — в электронных спектрах большинства молекул преобладают переходы в ридберговские состояния, переходы в валентные состояния — это только первые два -три перехода.

6.3 Что наблюдается в эксперименте?

6.3.1 Правила отбора для E1-, E2- и M1- переходов

Вывод правил отбора для атомов носил общий характер, поэтому правила отбора по главным квантовым числам J и M_J — такие же, как в атоме.

Список правил отбора дан в таблице 6.3. Большинство из этих правил легко выводятся с помощью теории групп, которая будет изложена в следующих главах.

	E1	M1	E2
	электро-дипольный	магнитно-дипольный	электро-квадрупольный
строгие	$\Delta J = 0, \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$
правила	$(0 \leftrightarrow 0)$	$(0 \leftrightarrow 0)$	$(0 \leftrightarrow 0, 1, 1/2 \leftrightarrow 1/2)$
	$\Delta M_J = 0, \pm 1$	$\Delta M_J = 0, \pm 1$	$\Delta M_J = 0, \pm 1, \pm 2$
	$+ \rightarrow +, - \rightarrow -$	$+ \leftrightarrow -$	$+ \rightarrow +, - \rightarrow -$
	$g \leftrightarrow u$	$g \rightarrow g, u \rightarrow u$	$g \rightarrow g, u \rightarrow u$
нестрогие	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
правила	$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$	$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$	$\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \pm 2$
	$\Delta \Omega = 0, \pm 1$	$\Delta \Omega = 0, \pm 1$	$\Delta \Omega = 0, \pm 1, \pm 2$

Таблица 6.3: Правила отбора для двухатомных молекул.

6.3.2 Угловое распределение фотопродуктов, β -параметр

Для описания углового распределения фотопродуктов обычно используется такое выражение [72, 73, 59]

$$I(\theta) \simeq [1 + \beta P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta)], \quad (6.17)$$

где P_2 и P_4 — полиномы Лежандра, ($P_2(x) = [3x^2 - 1]/2$, $P_4(x) = [35x^4 - 30x^2 + 3]/8$), β и β_4 — параметры анизотропии, а θ — угол между направлением электрического поля лазерного излучения \mathcal{E} и направлением вылета продукта фотодиссоциации \mathbf{v} .¹² Можно показать, что если поглощение однофотонное, то $\beta_4 = 0$. Как следует из (6.17),

$$\text{если } \beta = -1, \text{ то } I(\theta) = (3/2) \sin^2 \theta, \text{ перпендикулярные переходы, } \mathcal{E} \parallel \mathbf{v} \quad (6.18)$$

$$\text{если } \beta = 2, \text{ то } I(\theta) = \cos^2 \theta, \text{ параллельные переходы, } \mathcal{E} \perp \mathbf{v}. \quad (6.19)$$

В атомной спектроскопии для одноэлектронной ионизации электрон вылетает вдоль вектора электрического поля \mathcal{E} , см. раздел 2.3, и поэтому $\beta = 2$. Но в молекулах, даже в двухатомных, где наблюдаются продукты фотодиссоциации, параметр β может быть любым, но удовлетворяющим неравенствам $-1 \leq \beta \leq 2$. В этом случае наблюдаемые фотопродукты образовались в двух процессах, параллельном и перпендикулярном, относительный вклад которых легко установить, решая систему уравнений

$$\begin{cases} c_{\parallel} \beta_{\parallel} + c_{\perp} \beta_{\perp} = \beta_{exp}, \\ c_{\parallel} + c_{\perp} = 1, \end{cases}$$

где β_{exp} — наблюдаемый экспериментально β -параметр, c_{\parallel} и c_{\perp} — искомые доли параллельного и перпендикулярного каналов; $\beta_{\parallel} \equiv 2$ и $\beta_{\perp} \equiv -1$.

Для двухатомных молекул ситуация очень проста:

если $\Delta \Lambda = 0$, то переходы параллельные, $\beta = 2$.

если $\Delta \Lambda = \pm 1$, то переходы перпендикулярные, $\beta = -1$.

Таким образом, измеряя β -параметры, мы получаем информацию о симметрии вовлеченных в переход состояний.

Параметр β можно рассчитать, зная угол χ между направлением дипольного момента перехода в молекуле и направлением вылета наблюдаемого фрагмента, по формуле

$$\beta = 2\kappa P_2(\cos \chi), \quad (6.20)$$

¹²В зависимости от того, что понимается под словами "угловое распределение", выражение (6.17) может быть с множителем $\sin \theta$ или без него.

где $0 \leq \varkappa \leq 1$ — это параметр, который учитывает уменьшение наблюдаемого β -параметра за счет вращательного и других движений родительской молекулы. Формула это полезна для многоатомных молекул, для двухатомной молекулы угол χ либо равен нулю, либо 90° .

Обычно главный вклад в параметр \varkappa дает вращение молекулы, и этот вклад можно оценить по формуле [58, 59]

$$\varkappa = \frac{1 + \eta^2}{1 + 4\eta^2}, \quad (6.21)$$

где η — это угол между направлениями вылета наблюдаемого фрагмента, реально наблюдаемым и тем, какой был бы в отсутствие вращения. Если диссоциация происходит быстро по сравнению с вращением молекулы, то $\varkappa = 1$ ($\eta = 0$). Величину \varkappa можно вычислить, например, так [60]

$$\varkappa = 1 - 3kT/\sqrt{2}E_t, \quad (6.22)$$

где E_t — средняя термическая энергия возбужденной родительской молекулы ($kT \ll E_t$).

Всегда ли β -параметр информативен? Рассмотрим, например, фотодиссоциацию молекулы SCCl_2 (симметрия C_{2v}). Теоретический предел для β -параметра для мгновенного распада можно сосчитать как для геометрии основного, так и возбуждённого состояний, в любом случае получается значение, близкое к нулю. Например, для возбуждённого состояния 1A_1 угол Cl–C–Cl равен 103° , а дипольный момент перехода направлен вдоль оси C_2 , содержащей связь C–S. Учитывая это, находим, что $\beta = 0.08$. Можно сказать и по-другому: угол между связями S–C и C–Cl равен $103/2 = 51.5^\circ$, что очень близко к значению "магического" угла $\theta_m = 54.7^\circ$, для которого $P_2(\cos \theta_m) = 0$, и поэтому величина β должна быть близка к нулю.

♠
р.486 [74]

6.3.3 Принцип Франк-Кондона

Рассмотрим электронно-колебательный переход между состояниями $|\varepsilon, v\rangle$ и $|\varepsilon', v'\rangle$, здесь ε и ε' — электронные переменные, а v и v' — колебательные. Переход между ними вызывает оператор дипольного момента:

$$\vec{\mu} = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_s Z_s \vec{R}_s = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N, \quad (6.23)$$

который состоит из суммы по зарядам электронов и суммы по зарядам ядер. Мы предполагаем справедливость приближения Борна-Оппенгеймера, и поэтому волновую функцию считаем произведением электронной и ядерной частей,

$$|\varepsilon, v\rangle = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_v(\vec{R}), \quad (6.24)$$

где \vec{r} и \vec{R} — координаты всех электронов и ядер, соответственно. Вычисляем матричный элемент от оператора дипольного момента:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon', v' | \vec{\mu} | \varepsilon, v \rangle &= \langle \Psi'_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi'_{v'}(\vec{R}) | \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N | \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_v(\vec{R}) \rangle = \\ &= \int \Psi_{v'}^{*}(\vec{R}) \left\{ \underbrace{\int \Psi_e^{*}(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\mu}_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r}}_{\equiv (\vec{\mu}_e)_{fi}} \right\} \Psi_v(\vec{R}) d\vec{R} + \int \Psi_{v'}^{*}(\vec{R}) \left[\underbrace{\int \Psi_e^{*}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r}}_{=0} \right] \vec{\mu}_N \Psi_v(\vec{R}) d\vec{R}. \end{aligned}$$

Второе слагаемое равно нулю, потому что электронные волновые функции верхнего и нижнего состояний ортогональны, из-за чего выражение в квадратных скобках равно нулю. Окончательно получаем:

$$|\langle \varepsilon', v' | \vec{\mu} | \varepsilon, v \rangle|^2 = (\vec{\mu}_e)_{fi}^2 \underbrace{|\langle \Psi'_v(\vec{R}) | \Psi_v(\vec{R}) \rangle|^2}_{\equiv S_{v',v}^2}, \quad (6.25)$$

где первый множитель — дипольный момент перехода, вычисленный с помощью электронных волновых функций, а второй — фактор Франка-Кондона. Для переходов из основного состояния межъядерное

расстояние меняется в небольшом диапазоне, для которого во многих случаях дипольный момент перехода можно считать константой. В результате, все многообразие наблюдаемых структур в электронно-колебательных спектрах определяется факторами Франка-Кондона, см. рис. 6.8

Принцип Франка-Кондона работает не только для переходов "вверх", то есть для спектров поглощения, но и для переходов "вниз", то есть для люминесценции.

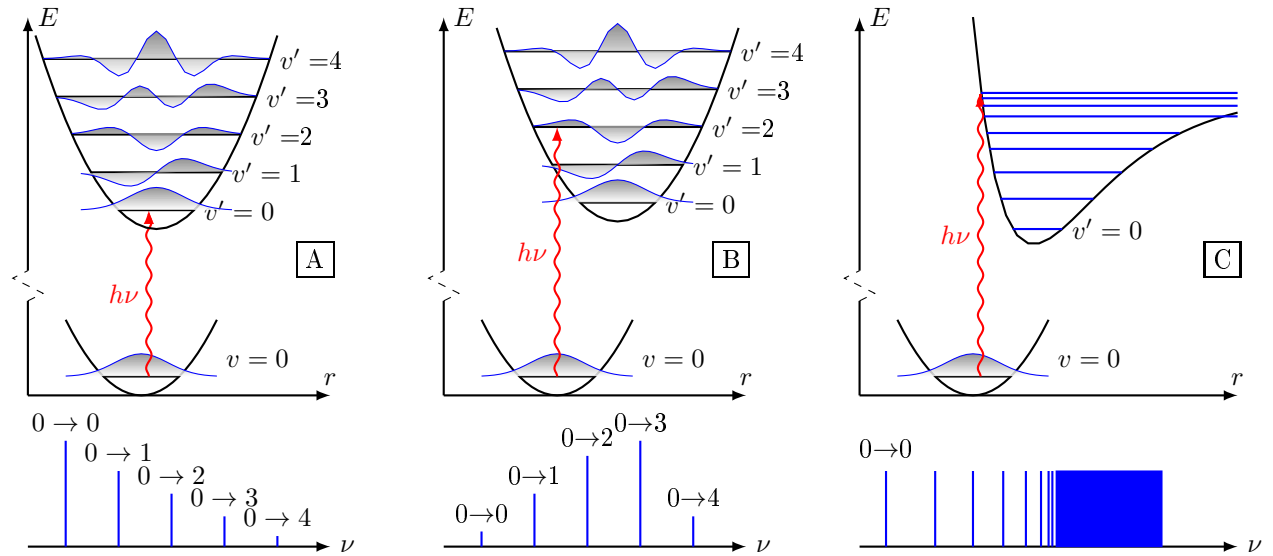


Рис. 6.8. Принцип Франка-Кондона. Минимумы термов нижнего и верхнего состояний находятся на межъядерных расстояниях r_e и r'_e , соответственно. А: $|r_e - r'_e| \ll \Delta$, В: $|r_e - r'_e| \approx \Delta$, С: $|r_e - r'_e| \gg \Delta$, где Δ — характерная ширина колебательной волновой функции. Внизу схематично показаны наблюдаемые спектры. По внешнему виду этих спектров можно много сказать о термах, между которыми происходит переход.

- 1) стр 73. [16]
- 2) стр. 231 [2]

6.3.4 Принцип Франк-Кондона: фотодиссоциация

Будем для определенности говорить о спектроскопии поглощения, хотя с минимальными поправками все результаты применимы и к спектроскопии люминесценции. Если происходят переходы между дискретными уровнями, то в спектре наблюдаются узкие линии поглощения. Если же после поглощения фотона молекула переходит в возбужденное электронное состояние выше энергии диссоциации этого состояния, то может происходить быстрый распад (фотодиссоциация) этой молекулы. Обсудим три подхода к нахождению формы спектральной линии поглощения.

Подход 1.

Характерное время такого распада примерно равно периоду колебания молекулы. Например, для молекулы HCl частота колебания равна $\nu \approx 3000 \text{ см}^{-1} = 9 \times 10^{13} \text{ Гц}$, и поэтому период колебания равен $T = 1.1 \times 10^{-14} \text{ сек} = 110 \text{ фсек}$. Используем принцип неопределенности Гейзенберга в виде

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2, \tag{6.26}$$

где ΔE — неопределенность изменения энергии системы, а Δt — длительность измерения. Этот принцип можно использовать для оценки ширины спектральной линии поглощения, см. (1.15). Если $\Delta t \sim T/2$, то получается, что $\Delta E = \hbar/T = 10^{-27}/1.1 \times 10^{-14} = 9.6 \times 10^{-14} \text{ Эрг} = 483 \text{ см}^{-1} \approx 0.06 \text{ эВ}$. Как видим, получившаяся ширина спектральной линии сопоставима с величиной колебательного кванта.

Подход 2.

Второй подход называется "приближение отражения Кондона"¹³ и состоит в следующем. Нам требуется предсказать спектр поглощения, то есть зависимость $\sigma(h\nu)$, где σ — это сечение поглощения, а $h\nu$ — энергия светового кванта. Волновая функция верхнего состояния в квазиклассическом приближении имеет вид $\exp[(i/\hbar) \int \sqrt{2m(E - U(R))} dR]$, и поэтому очень похожа на дельта-функцию в точке поворота, где $E = U(R)$. Заменяем ее на дельта-функцию, применяем принцип Франка-Кондона, и получаем, что спектр поглощения $\sigma(h\nu)$ — это "отражение" исходной колебательной волновой функции $|\chi_v(R)|^2$ от терма $U(R)$, см. рис. 6.9. Например, если $|\chi_v(R)|^2$ — Гауссиан, а $U(R)$ — линейная зависимость, то спектр поглощения — это тоже Гауссиан. А если начальное состояние — это первое колебательно-возбужденное состояние $v = 1$, то спектр поглощения — это кривая с двумя максимумами, доходящая до нуля между этими максимумами. На рис. 6.10 показан случай люминесценции из электронно-возбужденного состояния с $v' = 7$. В этом случае спектр поглощения — это кривая, имеющая семь нулей, не считая краев этой функции, где она тоже приближается к нулю.

Если первый подход дает только очень грубую оценку ширины линии поглощения, то второй подход является очень неплохим количественным приближением.

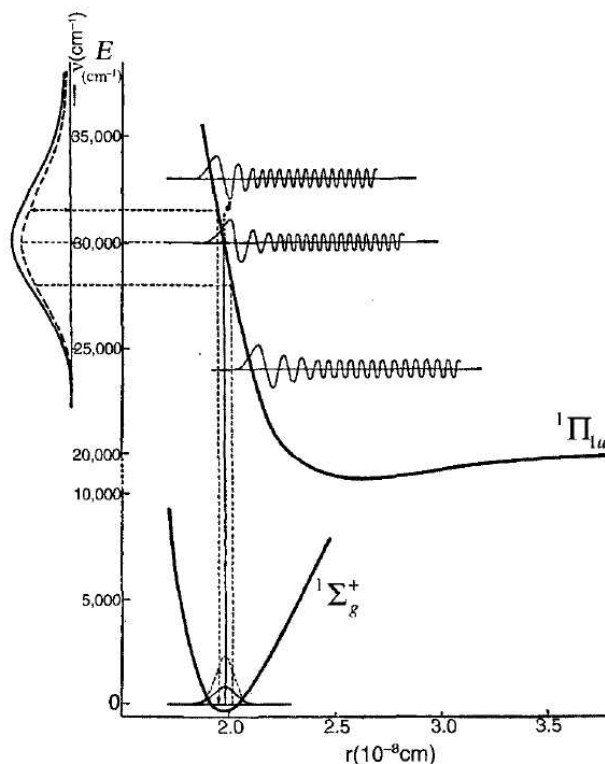


Рис. 6.9. Как работает "приближение отражения Кондона".

♠
(p.480)[74].

Подход 3.[75]

Третий и самый правильный подход состоит в вычислении факторов Франка-Кондона. Разница между вычислениями для переходов между дискретными уровнями и для переходов из дискретного уровня в непрерывный спектр очень невелика. Надо только знать, как выглядят волновые функции непрерывного спектра.

¹³"Condon reflection approximation"

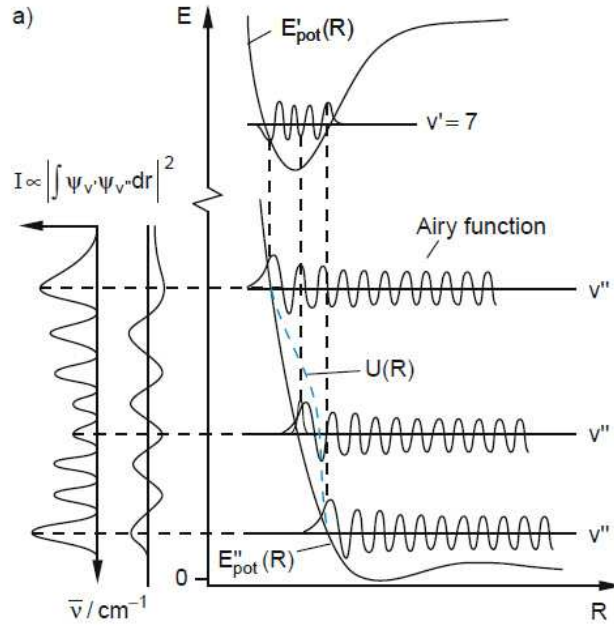


Рис. 6.10. Применение принципа Франка-Кондона к люминесценции электронно-возбужденной молекулы NaK, находящейся в колебательном состоянии $v' = 7$. Слева — спектр люминесценции. Fig. 9.70, P. 379[49]

6.4 *Волновые функции непрерывного спектра двухатомной молекулы

6.4.1 Основные понятия о непрерывном спектре

Уравнение Шредингера для двухатомной молекулы

Задача о движении двух ядер сводится, как и в классической механике, к задаче о движении одного ядра с приведенной массой $m = (1/m_1 + 1/m_2)^{-1}$. Другими словами, мы переходим в систему координат, в которой импульсы ядер равны по величине, $p_1^2 = p_2^2 = p^2$:

$$p_1^2/2m_1 + p_2^2/2m_2 = p^2/2m.$$

В результате стационарное уравнение Шредингера для этого ядра в двухатомной молекуле имеет вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}),$$

в котором \mathbf{r} — вектор, соединяющий ядра, $U(r)$ — сферически-симметричная потенциальная энергия, $U(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, E — полная энергия системы, равная кинетической энергии при $r \rightarrow \infty$.

Переход от трехмерного уравнения Шредингера к одномерному осуществляется заменой

$$\Psi(\mathbf{r}) = R_{kN}(r) Y_{N,M}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\chi_k(r)}{r} Y_{N,M}(\theta, \varphi), \quad (6.27)$$

(из которой следует полезное свойство: $\chi_k(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$), в результате чего возникает уравнение вида

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + [k^2 - V(r)] \right) \chi_k(r) = 0, \quad (6.28)$$

где величина волнового вектора на больших межъядерных расстояниях k находится из равенства $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, еще здесь введена "эффективная" потенциальная энергия в виде

$$V(r) \equiv \frac{2mU(r)}{\hbar^2} + \frac{N(N+1)}{r^2}, \quad (6.29)$$

где N — вращательное квантовое число, см. (6.27).

Волновые функции непрерывного спектра при $R \rightarrow \infty$

Поскольку потенциальная энергия $V(r)$ на больших расстояниях равна нулю, и решением становится волновая функция

$$\chi_k(r \rightarrow \infty) = B(k)^+ e^{ikr} + B(k)^- e^{-ikr} = A(k) \sin(kr + \varrho). \quad (6.30)$$

Здесь волновая функция представлена в двух видах, различающихся лишь фазовым множителем. Поскольку временная зависимость волновых функций имеет вид $e^{-iEt/\hbar}$, то в первом представлении первое слагаемое, со знаком "плюс" — это расходящаяся волна, а второе — сходящаяся. Естественно, что нас интересует только первое слагаемое. Второе представление хорошо тем, что оно — действительное. Физически это означает, что оно является суммой сходящейся и расходящейся волн.

Волновые функции дискретного и непрерывного спектров

Вводим безразмерное расстояние $z \equiv r/R_0$, в котором и будем производить все рассуждения. Величина R_0 — любое расстояние. Например, в работе [76, 77] оно равно 1 \AA . Другими словами, мы вводим безразмерные волновые функции дискретных состояний $\tilde{\Psi}_n(r) = \Psi_n(z)/\sqrt{R_0}$ и непрерывного спектра $\tilde{\chi}_k(r) \equiv \chi_k(z)/\sqrt{R_0}$. Здесь n — целое число, а k — длина волнового вектора, то есть действительное число.

Волновые функции $\tilde{\Psi}_n(z)$ и $\tilde{\chi}_k(z)$ образуют полный базис. Это значит, что любую волновую функцию $\tilde{\Psi}(z)$ можно разложить на сумму базисных функций:

$$\tilde{\Psi}(z) = \sum_n C_n \tilde{\Psi}_n(z) + \int_0^\infty c(k) \tilde{\chi}_k(z) dk, \quad (6.31)$$

при этом функции $\tilde{\Psi}_n(z)$ суммируются, а функции $\tilde{\chi}_k(z)$ — интегрируются. Обратите внимание, что коэффициенты C_n и $c(k)$ имеют разные размерности. При этом условия нормировки имеют вид:

$$\begin{aligned} \int \tilde{\Psi}_m^*(z) \tilde{\Psi}_n(z) dz &= \delta_{nm}, \\ \int \tilde{\Psi}_n^*(z) \tilde{\chi}_k(z) dz &= 0, \\ \int \tilde{\chi}_{k'}^*(z) \tilde{\chi}_k(z) dz &= \delta(k - k')/R_0. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Во многих учебниках [22] подразумевается, что в выражении (6.31) коэффициенты $c(k)$ имеют тот же смысл, что и коэффициенты дискретного спектра C_n — их квадрат имеет смысл вероятности найти систему с волновым вектором k , и поэтому очевидно, что

$$\int_0^\infty |c(k)|^2 dk = 1, \quad (6.33)$$

то есть вероятность найти систему хоть с каким-нибудь волновым вектором равна единице.

Если бы в выражении (6.31) не было первого слагаемого, соответствующего волновым функциям дискретного спектра, то эта нормировка по k было бы почти понятна...

Нормировка волновой функции непрерывного спектра

Доказательство правила о нормировке по r (6.32) можно выполнить двумя способами: с использованием нормировки по k , см. (6.33), и без использования. Второй способ вынесен в задачу (4). Его существование важно само по себе. Более того, из этого второго способа можно вывести саму нормировку (6.33).

Другая нормировка волновой функции непрерывного спектра

Часто волновые функции непрерывного спектра вводят по другому. Вместо (6.31) используется

$$\tilde{\Psi}(z) = \sum_n C_n \tilde{\Psi}_n(z) + \int_0^\infty c(E) \tilde{\chi}_E(z) dE, \quad (6.34)$$

нормировки (вместо (6.32) и (6.33)) имеют вид: [76, 77]

$$\int_0^\infty \tilde{\chi}_{E'}^*(z) \tilde{\chi}_E(z) dz = \delta(E_k - E_{k'}) / \rho(E), \quad (6.35)$$

$$\int_0^\infty |c(E)|^2 dE = 1, \quad (6.36)$$

$$\rho(E) = \sqrt{dE/dk} \quad (6.37)$$

Вычисление волновых функции непрерывного спектра

Задача о волновой функции непрерывного спектра двухатомной молекулы для экспоненциального потенциала рассмотрена, например, в задачнике Когана-Галицкого р.334[78]. Потенциальная энергия берется в виде

$$U(R) = Ae^{-Br}, \quad (6.38)$$

где R — межъядерное расстояние, и в результате решения одномерного уравнения Шредингера получается

$$\begin{aligned} \Psi'_\varepsilon(r) &= M_k K_{i\nu}(\chi), \\ \chi &\equiv \frac{2}{B} \sqrt{2mA} e^{-Br/2}, \\ K_{i\nu}(\chi) &\equiv \int_0^\infty \cos(\nu t) \exp(-\chi \cosh(t)) dt, \\ K_{i\nu}(\chi) &\equiv \frac{i\pi}{2 \sinh(\nu\pi)} (I_{i\nu}(\chi) - I_{-i\nu}(\chi)), \\ M_k &\equiv \frac{2}{\pi} \sqrt{\left(\frac{m}{B}\right) \sinh\left(\frac{2\pi k}{B}\right)}, \end{aligned} \quad (6.39)$$

здесь $k = \sqrt{2mE}$, и $I_{i\nu}(x)$ — функция Бесселя. Приведено два определения функции $K_{i\nu}(\chi)$ — интегральное и через функции Бесселя.¹⁴ Эффективный способ вычисления $K_{i\nu}(\chi)$ представлен в работе [79].

Здесь волновая функция нормализована так:

$$\langle \Psi_{\varepsilon'} | \Psi_\varepsilon \rangle = \int \Psi_{E'}^*(r) \Psi_E(r) dr = \delta(E' - E). \quad (6.40)$$

¹⁴ Напоминаю, что $\sinh(x) \equiv (e^x + e^{-x})/2 = -i \sin(ix)$, и $\cosh(x) \equiv (e^x + e^{-x})/2 = \cos(ix)$.

Вычисление дипольного момента перехода

Приступаем к вычислению матричного элемента дипольного момента для перехода из связанного состояния в непрерывный спектр:

$$d_{if} = \int \Psi_{\varepsilon}^*(r) d(r) \Psi_i(r) dr, \quad (6.41)$$

здесь $d(r)$ — дипольный момент и $\Psi_i(r)$ — волновая функция нижнего связанного состояния. В самом простом приближении $\Psi_i(r)$ — Гауссиан:

$$\Psi_i(r) = \left(\frac{2}{\pi\sigma^2} \right)^{1/4} e^{-(r-r_e)^2/\sigma^2}, \quad (6.42)$$

а $d(r) = d$ — константа. Подставляем выражения (6.39) и (6.42) в (6.41), и получаем ответ в виде:

$$d_{if} = dM_k \left(\frac{2}{\pi\sigma^2} \right)^{1/4} \iint_0^\infty dt dR \cos\left(\frac{2kt}{B}\right) e^{-(r-r_e)^2/\sigma^2} \exp\left(-\frac{2\sqrt{2mA}}{B} e^{-Br/2} \cosh(t)\right). \quad (6.43)$$

Приближенное аналитическое взятие этого двойного интеграла подробно описано в работе [75].

Для более сложных случаев можно воспользоваться программой BCONT (автор Robert J. Le Roy) [77, 76]



Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике [41]

Теоретические вопросы для экзамена

6.1. Приближение Борна-Оппенгеймера. Термы молекулы водорода, образованные $1S$ атомными орбиталями.

6.2. Орбитали, электронные конфигурации и термы двухатомных молекул. Симметрии термов и орбиталей. Правила Гунда. Правила определения индексов g/u и $+/-$. Задачи об образовании молекулярных термов при сближении атомов.

6.3. Относительное расположение молекулярных орбиталей в двухатомной молекуле. Нахождение термов двухатомных молекул для конфигураций с эквивалентными и неэквивалентными электронами. Рассматривать только молекулярные орбитали, полученные из атомных $2s$ и $2p$ орбиталей.

Задачи к главе 6

Звездочками и красным цветом отмечены задачи для домашней работы. Синим — задачи с приведенными в разделе 12.1 решениями.

6.1 Какие термы возможны, а какие — нет: ${}^2\Pi^+$, ${}^4\Sigma_u^+$, ${}^2\Delta_2$, ${}^2\Pi_{5/2}$?

6.2 Два электронных состояния двухатомной молекулы имеют равные силовые постоянные, но их равновесные расстояния отличаются на величину ΔR . Найти выражение для факторов Франка-Кондона S_{00}^2 (переход $v = 0 \rightarrow v' = 0$) как функцию ΔR .

6.3 * Два электронных состояния двухатомной молекулы имеют равные силовые постоянные, но их равновесные расстояния отличаются на величину ΔR . Найти выражение для факторов Франка-Кондона S_{v0}^2 для $v = 0, 1$ и 2 как функцию ΔR . При каких значениях ΔR переход $0-1$ сильнее переходов $0-0$ и $0-2$?

6.4 Доказать правило (6.32) о нормировке волновой функции непрерывного спектра:

$$\int_0^\infty \chi_{k'}^*(r) \chi_k(r) dz = \delta(k - k'),$$

не используя нормировку (6.33).

6.5 Доказать, что

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\sin(ax)}{x} = \pi\delta(x),$$

Тема 7

Распад двухатомных молекул

Как все в природе мудро устроено! Заметили? Ведь дырочки на шкурке у кошки именно там, где у кошки глазки.

Из интернета

7.1 Задача о сближении двух атомов

Какие молекулярные термы получатся при сближении атомов с термами ${}^{2S+1}L$ и ${}^{2S'+1}L'$?

Решение по смыслу описано во всех учебниках:

- 1) возможны разные значения суммарного спина, от $|S - S'|$ до $S + S'$,
- 2) моменты L и L' имеют $(2L+1)$ и $(2L'+1)$ проекций, соответственно. Строим матрицу $(2L+1) \times (2L'+1)$ в которой помещаем суммарные проекции $M_L + M + L'$. Каждой ячейке ставим в соответствие проекцию двухатомной молекулы.
- 3) выписываем все найденные проекции, комбинируем их попарно, чтобы каждая пара состояла из проекций противоположных знаков. Каждая пара — это орбитальное состояние с известной проекцией Λ .
- 4) если останутся непарные проекции с нулевой суммарной проекцией — это Σ термы.
- 5) Выписываем ответ, комбинируя все возможные спины со всеми получившимися орбитальными состояниями двухатомной молекулы.

L	M_L	2 (D)				
		-2	-1	0 ⁺	1	2
1 (P)	-1	-3	-2	-1	0 ⁺	1
	0 ⁺	-2	-1	0 ⁺	1	2
	1	-1	0 ⁻	1	2	3

Таблица 7.1: Проекция двухатомных состояний, получающихся при сближении атомов в состояниях P и D . Красным, синим, зеленым и черным обозначены компоненты F , Δ , Π и Σ состояний, соответственно. Знаки \pm у атомных состояний с проекцией 0 выбираются по правилу $(-1)^L P$, где P — четность атомного состояния.

Пример такого решения для сближения атомов $O(1D)$ и $F(2P)$ представлен в таблице 7.1. Как видно из таблицы, получаются термы ${}^2(2 \cdot \Sigma^+ + \Sigma^- + 3 \cdot \Pi + 2 \cdot \Delta + \Phi)$.

Здесь и дальше мы будем пользоваться обозначениями: если есть несколько термов одной симметрии, то это можно записать тремя способами, например, так: ${}^2(3 \cdot \Sigma^+)$, ${}^2\Sigma^+(3)$ и ${}^{1,1,1}\Sigma^+$. А запись ${}^2\Sigma^+$ означает "второй терм симметрии ${}^2\Sigma^+$ ".

Формальное решение состоит в следующем:

Атомные состояния S, P, D, \dots коррелируют с молекулярными состояниями $\Sigma^\pm, (\Sigma^\pm + \Pi), (\Sigma^\pm + \Pi + \Delta) \dots$. Здесь и дальше мы используем еще одно сокращение: Σ^\pm означает $\Sigma^- + \Sigma^+$. В этом легко

убедиться, если сравнить проекции атомных и молекулярных состояний. Например, D - состояние имеет проекции $-2, -1, 0, 1$ и 2 , и, очевидно, проекции ± 2 должны дать Δ -состояние, проекции ± 1 должны дать Π -состояние, и проекция 0 должна дать Σ -состояние.

Знак состояния Σ совпадает со знаком выражения $(-1)^L P$, где P и L — четность и момент атомного состояния. Для атома $O(^1D)$ имеем $L = 2$ и $P = (-1)^4 = 1$, и поэтому знак $+$, а для атома $F(^2P)$ имеем $L = 1$ и $P = (-1)^5 = -1$, и поэтому тоже знак $+$.

Далее, известно, что при сближении двух систем (атомов в данном случае) в состояниях Λ и Λ' возникает два молекулярных состояния с $|\Lambda - \Lambda'|$ и $|\Lambda + \Lambda'|$. Но если $|\Lambda - \Lambda'| = 0$, то возникает два Σ -состояния. Например, в случае сближения Δ и Π возникает 4 проекции, см. таблицу 7.2, которые очевидно соответствуют Π и F . Таблица умножения молекулярных термов приведена в 6.2. А правила умножения симметрий \pm даны в (6.16): $(+-) = (-+) = (-)$, $(++) = (--)$.

		Δ	
	Λ	-2	2
Π	-1	-3	1
	$+1$	-1	3

Таблица 7.2: Проекции, возникающие при сближении Δ и Π состояний.

Окончательное решение:

$$D \times P = (\Sigma^+ + \Pi + \Delta) \times (\Sigma^+ + \Pi) = (\Sigma^+ + \Pi) + \Pi(\Sigma^+ + \Pi) + \Delta(\Sigma^+ + \Pi) = \Sigma^+ + \Pi + \Pi + (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta) + \Delta + (\Pi + \Phi) = 2 \cdot \Sigma^+ + \Sigma^- + 3 \cdot \Pi + 2 \cdot \Delta + \Phi. \quad (7.1)$$

Решим более сложную задачу, сближение атомов $Cl(^2P)$:

$$P \times P = (\Sigma^+ + \Pi) \times (\Sigma^+ + \Pi) = \Sigma^+ + \Pi + \Pi + (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta) = 2 \cdot \Sigma^+ + \Sigma^- + 2 \cdot \Pi + \Delta.$$

Получаем термы $^{1,3}(2 \cdot \Sigma^+ + \Sigma^- + 2 \cdot \Pi + \Delta)$.

Теперь расставляем символы g и u :

- 1) для Π : $N(\Pi_g) = N(\Pi_u)$,
- 2) для Σ и Δ и $S = 0$: $N(\Lambda_g) = N(\Lambda_u) + 1$,
- 3) для Σ и Δ и $S = 1$: $N(\Lambda_u) = N(\Lambda_g) + 1$.
- 4) Σ -состояния: если $S = 0$, то $N_g^+ = N_u^- + 1 = 2L + 1 = 3$,
- 5) Σ -состояния: если $S = 1$, то $N_u^+ = N_g^- + 1 = 2L + 1 = 3$.

Получаем термы:

$$Cl(^2P) \times Cl(^2P) = Cl_2[^{1,3}(2 \cdot \Sigma^+ + \Sigma^- + 2 \cdot \Pi + \Delta)] = Cl_2[^{1,3}(\Pi_u + \Pi_g) + ^3 \Delta_u + ^1 \Delta_g + ^1 (2\Sigma_g^+ + \Sigma_u^-) + ^3 (2 \cdot \Sigma_u^+ + \Sigma_g^-)]. \quad (7.2)$$

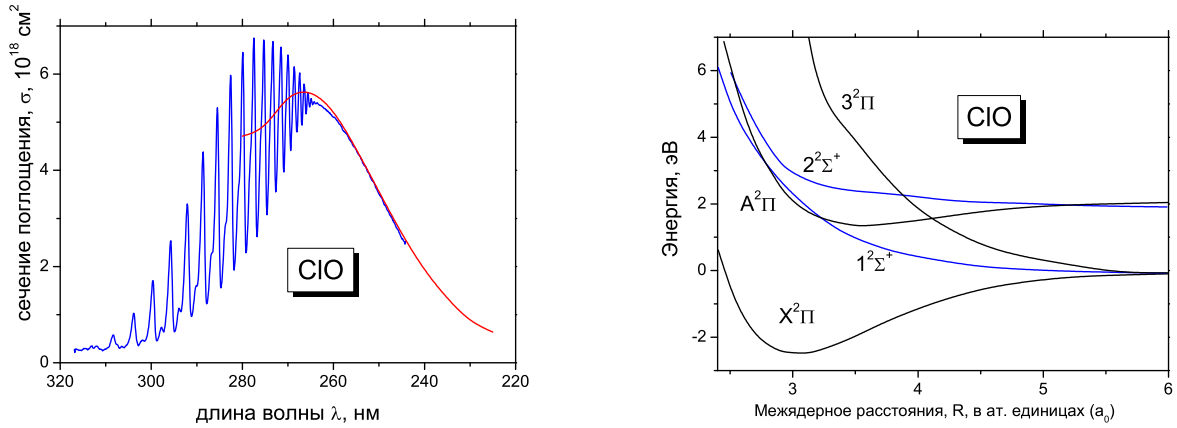
И еще одно очень важное правило. "Если молекула построена из одинаковых атомов, то подсчет ее возможных состояний несколько изменяется. Возможны два случая: когда разведенные атомы находятся в различных и когда они находятся в одинаковых состояниях. В первом случае число возможных термов следует удвоить по сравнению с числом термов молекулы, состоящей из различных атомов, так как состояние молекулы, построенной из одинаковых атомов, инвариантно относительно преобразования инверсии и возможно образование четных и нечетных термов. Если атомы находятся в одинаковых состояниях, то общее число состояний остается тем же, что и у молекулы с разразличными атомами." [24]

7.2 Корреляции между состояниями возбужденной молекулой и состояниями продуктов распада

7.2.1 ClO: корреляции молекула–атомы по порядку следования $^{2S+1}\Lambda^\pm$ -термов

Рассмотрим для примера спектр радикала ClO.[82] Вопросы:

- 1) указать все однократно возбужденные молекулярные конфигурации, полученные только из этих четырех молекулярных орбиталей ($p\sigma, p\pi, p\pi^*, p\sigma^*$). Какие из них являются связывающими (= имеют положительный порядок связи и невозбужденную $8\sigma^*$ -орбиталь) ?



(а) Спектр поглощения ClO. Синим и красным показаны данные из работ [80] и [81], соответственно.

(б) Некоторые синглетные термы молекулы ClO, рассчитанные в работе [82].

Рис. 7.1. Спектру поглощения слева соответствуют переходы между синглетными термами справа. Дискретный спектр соответствует переходу в связанное состояние. А связанное состояние только одно, $A^2\Pi$.

- 2) указать симметрии термов для каждой из этих конфигураций,
- 3) указать, какие молекулярные состояния получаются при сближении атомов $O(^3P, ^1D, ^1S) + Cl(^2P)$,
- 4) построить корреляционную диаграмму между атомными и молекулярными состояниями. Учесть, что энергии атомов кислорода расположены в порядке $E(^3P) < E(^1D) < E(^1S)$.
- 5) На рис. 7.1 изображены спектр поглощения и термы молекулы ClO. Считая, что он весь обусловлен однократными возбуждениями основной электронной конфигурации, объяснить его структуру: каким переходам соответствует непрерывный спектр, а каким — дискретный.
- 6) В дискретном спектре наблюдается преддиссоциация — значительное уширение линий за счет короткой времени жизни возбужденного связанного состояния. Объяснить, за счет чего она происходит.¹

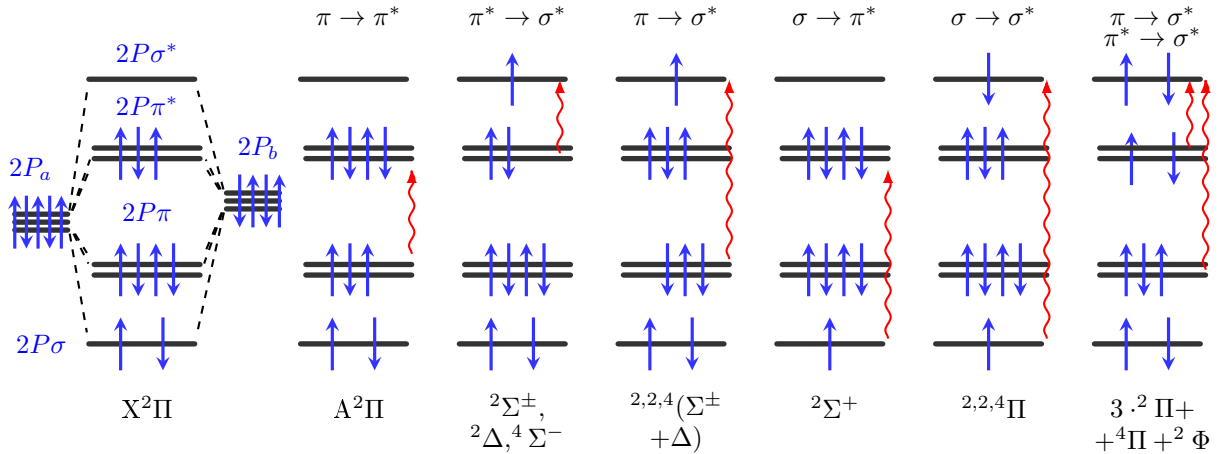


Рис. 7.2. Конфигурации основного состояния (слева) и первые шесть возбужденных конфигураций в молекуле ClO. Красными стрелками показаны переносы электрона. Внизу указаны соответствующие конфигурациям термы, найденные с помощью таблицы 6.1.

¹ Ответ на этот вопрос — в следующей главе.

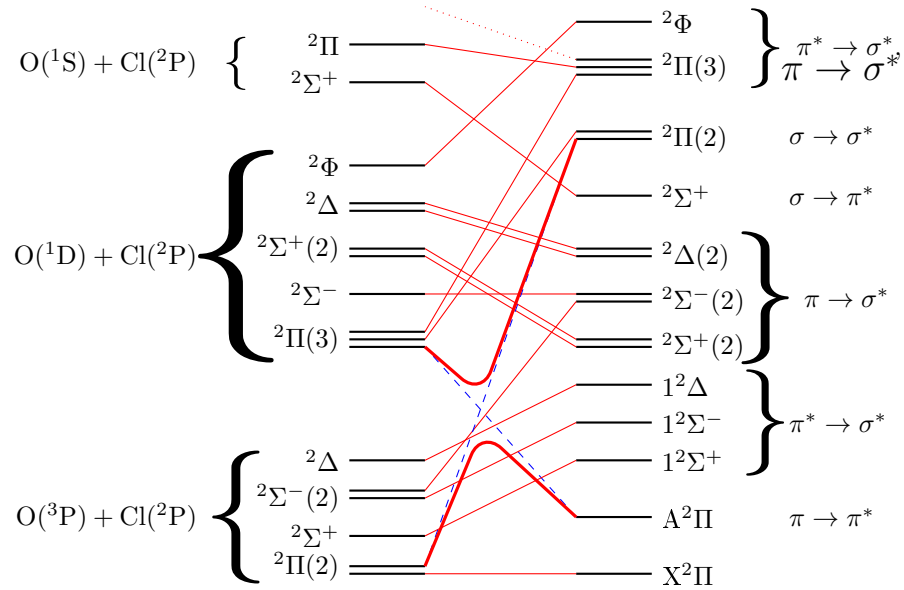


Рис. 7.3. Корреляции между синглетными атомными и молекулярными состояниями в системе $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{O}(^3\text{P}, ^1\text{D}, ^1\text{S}) \leftrightarrow \text{ClO}$. Согласно рисунку 7.1, связанное состояние $A^2\Pi = 2^2\Pi$ коррелирует с возбужденными продуктами $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{O}(^1\text{D})$, как это показано синими линиями. Но по правилу о непересечении термов одинаковой симметрии, состояние $A^2\Pi$ все равно адиабатически коррелирует с основным состоянием системы $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$.

Решение.

1,2) Основная конфигурация молекулы ClO имеет вид $(7p\sigma)^2 (2p\pi)^4 (2p\pi^*)^3 (8p\sigma^*)^0$. Будем упрощенно обозначать эти орбитали: σ , π , π^* и σ^* . На рис. 7.2 стрелками указаны все возможные однократные возбуждения в этой системе, их всего 5. Но для полного соответствия с работой [82] показана еще одна двукратновозбужденная конфигурация. Термы молекулы ClO рассчитаны в работе [82], на рис. 7.1 показаны некоторые из них.

Мы рассматриваем только одноэлектронные возбуждения, потому что, во-первых, вероятность электродипольного перехода с одновременным возбуждением двух электронов мала, см. рассуждение (5.21). а во-вторых, перестановка двух электронов обычно требует больше энергии. Формально связанным состоянием могло оказаться $2^2\Sigma^+$, соответствующее возбуждению $\sigma \rightarrow \pi$, но расчеты показали, что это не так. Третьим, но очень слабосвязанным состоянием в этой системе является $4^2\Sigma^-$, но об этом невозможно догадаться без подробных вычислений.

Итак, согласно рисунку, есть только одно связанное состояние $A^2\Pi$. Заметим, что об этом нельзя догадаться. Например, в аналогичной молекуле FO это состояние разрыхляющее, а в молекулах BrI и IO — связывающее.

Симметрию терма для каждой из этих конфигураций находим по таблице 6.1.

3) В разделе 7.1 показано, как находить молекулярные термы, получающиеся из атомов с известными термами:

$$\begin{aligned} \text{O}(^3\text{P}) + \text{Cl}(^2\text{P}) &\rightarrow \text{O}[^3(\Sigma^- + \Pi)] + \text{Cl}[^2(\Sigma^+ + \Pi)] \rightarrow \text{ClO}(^2,4[(\Sigma^- + \Pi) \times (\Sigma^+ + \Pi)]) \rightarrow \\ &\rightarrow \text{ClO}(^2,4[\Sigma^- + 2\Pi + (\Sigma^- + \Sigma^+ + \Delta)]) \rightarrow \text{ClO}(^2,4[2 \cdot \Sigma^- + \Sigma^+ + 2 \cdot \Pi + \Delta]), \\ \text{O}(^1\text{D}) + \text{Cl}(^2\text{P}) &\rightarrow \text{ClO}(^2[2 \cdot \Sigma^+ + \Sigma^- + 3 \cdot \Pi + 2 \cdot \Delta + \Phi]), \\ \text{O}(^1\text{S}) + \text{Cl}(^2\text{P}) &\rightarrow \text{ClO}(^2[\Sigma^+ + \Pi]). \end{aligned}$$

Случай $\text{O}(^1\text{D}) + \text{Cl}(^2\text{P})$ уже подробно разобран, см. (7.1).

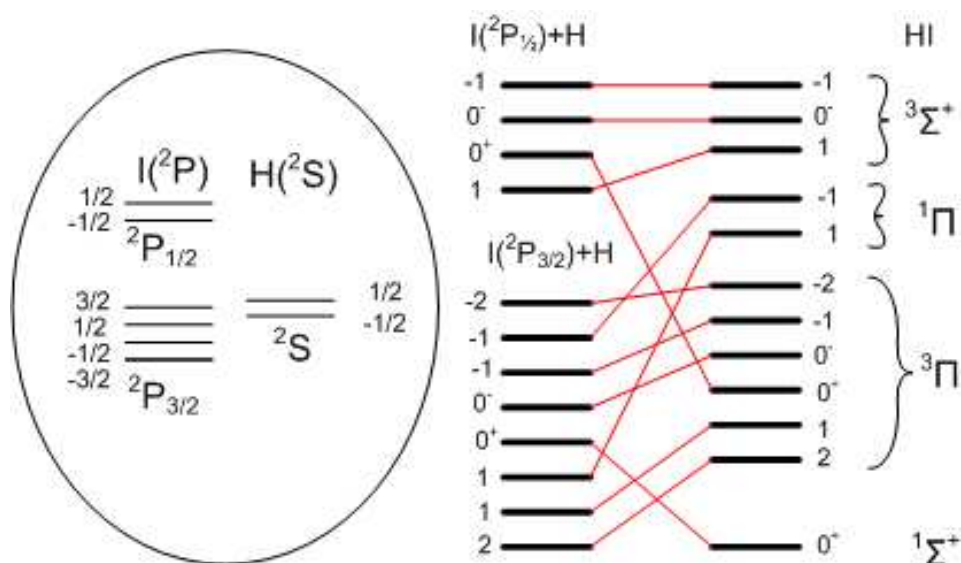


Рис. 7.4. Корреляция между состояниями молекулы HI и продуктами H+I.

4) Состояния $Cl(^2P)+O(^3P)$ содержат два молекулярных $^2\Pi$ -состояния. Одно из них, очевидно, коррелирует с основным состоянием молекулы $X^2\Pi$. А вот второе, согласно диаграмме, коррелирует с самым низкорасположенным молекулярным Π -состоянием, то есть с состоянием $A^2\Pi$.

В этом и состоит принцип построения корреляционных диаграмм: мы связываем термы одинаковой симметрии, снизу вверх, не заботясь о природе этих состояний. А если смотреть природу молекулярных орбиталей, то для такого принципа нет никаких причин. Например, в нашем случае, согласно рисунку 7.1, связанное состояние $A^2\Pi = ^2\Pi$ коррелирует с возбужденными продуктами $Cl(^2P)+O(^1D)$.

Здесь мы встречаемся с правилом о том, что термы одинаковой симметрии не могут пересекаться, как это показано на рисунке. И в результате, состояние $A^2\Pi$ все равно адиабатически коррелирует с основным состоянием системы $Cl(^2P)+O(^3P)$.

5) Наблюдаемый в эксперименте дискретный спектр, очевидно, связан с переходом в связанное состояние.² Это, очевидно, переход $X^2\Pi \rightarrow A^2\Pi$. Про неразрешенную структуру сказать ничего определенного нельзя. Как будет показано в следующей главе, неразрешенный спектр бывает и между двумя связанными состояниями. В частности, в нашем случае, неразрешенный спектр — это тоже в основном переход $X^2\Pi \rightarrow A^2\Pi$. Вклады всех других переходов оказались очень малы, хотя это и нельзя установить без квантовохимических вычислений.

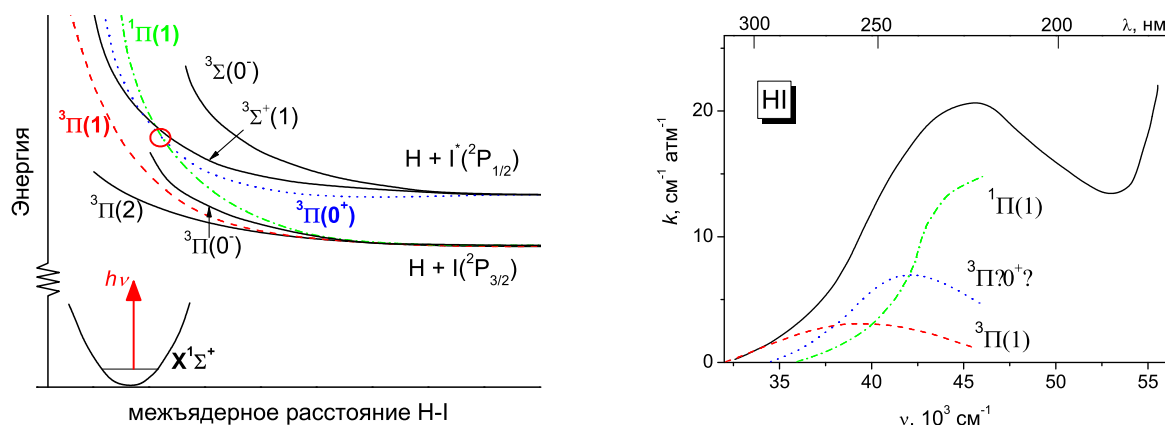
7.2.2 HI: нахождение корреляций атом-молекула по проекциям момента

Как узнать, как молекулярные состояния коррелируют с продуктами распада? Какие из них можно возбудить из основного состояния? Приведем для примера задачу.

Спектр молекулы HI в ближнем ультрафиолете (УФ) связан с однократным электронным возбуждением. В этой области находятся 7 термов: $^3\Sigma^+(0^-)$, $^3\Sigma^+(1)$, $^1\Pi(1)$, $^3\Pi(0^-)$, $^3\Pi(0^+)$, $^3\Pi(1)$ и $^3\Pi(2)$.^[83]³ В этой задаче встретился случай сильного спин-орбитального взаимодействия, и поэтому для описания термов используется случай Гунда "с". В этом случае проекция Λ не является хорошим квантовым числом и, строго говоря, его писать не надо. То же самое и спин S — правила отбора по спину здесь нет! Здесь и на рис. 7.5 числа Λ указаны только по традиции.

²Дискретный спектр — это колебательная структура, об этом будет подробнее в следующих главах.

³Вырождение 1,2,2,1,1,2 и 2, соответственно.



(а) Термы молекулы HI[83]. Кружком показано пересечение термов ${}^1\Pi(1)$ и ${}^1\Pi(0^+)$, где возможны неадиабатические переходы. Оптически неактивные термы показаны черным.

(б) Спектр молекулы HI и его разложение на составляющие.[35]

Рис. 7.5. Термы и спектр молекулы HI.

Вопрос: объяснить корреляционную картинку 7.5. Т.е., какие молекулярные состояния коррелируют с $H+I^*({}^2P_{1/2})$, (А) а какие — с $H+I^*({}^2P_{3/2})$? (Б)

Решение представлено на рис. 7.4. Адиабатические корреляции строятся по проекциям на ось, соединяющую ядра. Правила отбора для дипольного однофотонного перехода: $\Delta\Omega = 0, \pm 1, 0^+ \leftrightarrow 0^+$. И значит, термы ${}^3\Sigma^+(0^-)$, ${}^3\Pi(0^-)$ и ${}^3\Pi(2)$ из основного состояния $X^1\Sigma^+(0^+)$ невидимы. В результате мы можем предсказать отношение вероятностей каналов (А) и (Б) как отношение сечений поглощения фотона из основного состояния в эти состояния:

$$\frac{[I^*]}{[I]} = \frac{\sigma({}^3\Pi(0^+)) + \sigma({}^3\Sigma^+(1))}{\sigma({}^1\Pi(1)) + \sigma({}^3\Pi(1))}.$$

7.2.3 Cl₂: нахождение корреляций атом-молекула по проекциям момента

В спектре поглощения Cl₂ имеется одинокий пик вблизи 330 нм (250–450 нм), при увеличении длины волны никакого поглощения больше нет, при укорочении длины волны поглощение начинается с 180 нм. В результате фотодиссоциации Cl₂ вблизи 340 нм наблюдались атомы хлора в различных состояниях тонкой структуры ($Cl^*({}^2P_{1/2})$ и $Cl({}^2P_{3/2})$). Корреляционная диаграмма для распада молекулы Cl₂ из работы [84] показана на рис. 7.6. Требуется объяснить эту диаграмму.

Вопросы:

1) как догадаться, что молекулярные состояния расположены именно в таком порядке?

Ответ: здесь показано основное состояние, 3 одно-электронных и два двух-электронных возбуждения. Будем считать, энергии орбиталей σ, π, σ^* и π^* имеют энергии 0, c, b и a , соответственно. На рисунке изображены 6 электронных конфигураций (2440, 2431, 2341, 2422, 1441, 2332), которые имеют энергии возбуждения 0, $a, a + b, 2a, a + b + c$ и $2a + b$, соответственно. Легко видеть, что эта последовательность энергий может быть получена при любых числах c, b и a , удовлетворяющих двум неравенствам:

$$b + c > a > c, \quad a > b. \tag{7.3}$$

Легко показать, что именно эти 6 состояний являются самыми низкими по энергии, и никакие другие расстановки электронов по этим четырем орбиталям не дадут конфигураций выгоднее этих шести.⁴

⁴В следующий раз надо дать студентам только неравенства (7.3), а последовательность возбужденных конфигураций пусть находят сами.

2) По какому принципу расставлены симметрии "u" и "g" молекулярных состояний ?

Ответ: 6 приведенных на рисунке состояний имеют следующие неспаренные электроны (расставлены в порядке роста энергии): $0, (\sigma^*, \pi^*), (\pi, \sigma^*), (\pi^*, \pi^*), (\sigma, \sigma^*)$ и (π, π^*) . Здесь, как обычно, мы считаем, что три эквивалентных электрона на двух π -орбиталях — это одно положительно заряженная "дырка" на π -орбитали, а симметрия такого состояния не зависит от знака частицы.

Легко показать, что орбитали σ, π, π^* и σ^* имеют симметрии g, u, g и u , соответственно. Учтем правила умножения симметрий ($g \times g = u \times u = g, g \times u = u \times g = u$), и получим последовательность симметрий g, u, g, g, u и u , соответственно, что совпадает с последовательностью на рисунке.

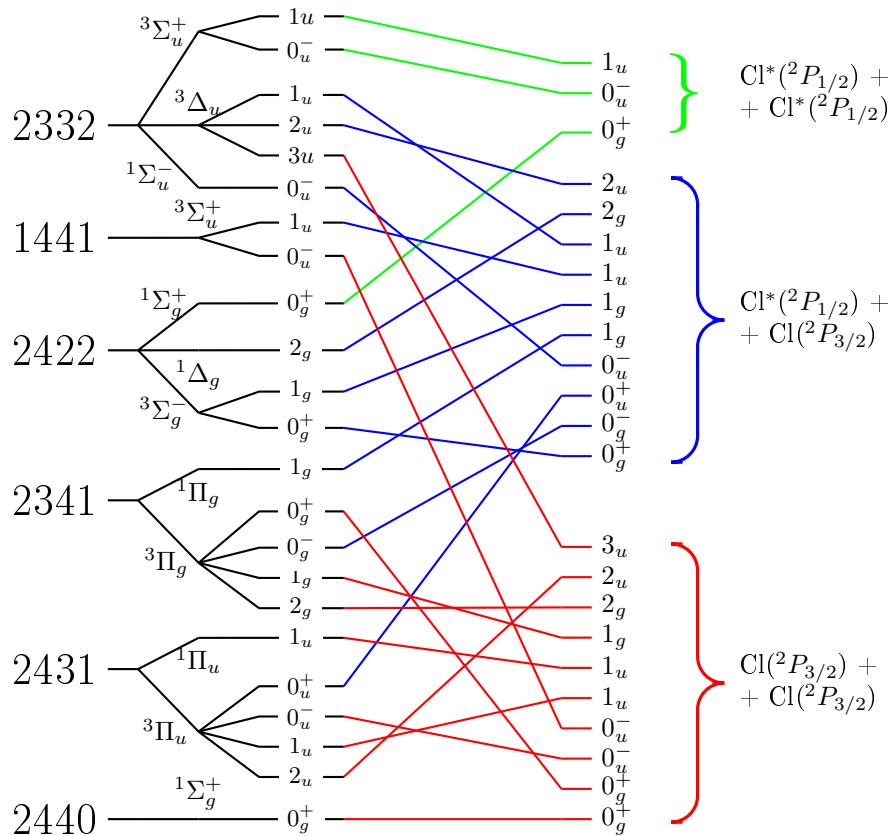


Рис. 7.6. Корреляция между состояниями возбужденной молекулы Cl_2 и продуктами $\text{Cl}+\text{Cl}, \text{Cl}+\text{Cl}^*, \text{Cl}^*+\text{Cl}^*$. [84] Слева показаны числа $ijkl$, задающие конфигурацию $(p\sigma)^i, (p\pi)^j, (p\pi^*)^k, (p\sigma^*)^l$ электронных состояний молекулы хлора. Справа — состояния продуктов распада, находящихся в различных состояниях тонкой структуры.

3) По какому принципу расставлены мультиплетности молекулярных состояний ?

Ответ: видимо, по правилу Гунда, хотя его применимость здесь совсем неочевидна. Состояния с максимальным спином находятся ниже по энергии.

4) По какому принципу расставлены симметрии + и - молекулярных Σ -состояний ?

Мы уже решали задачу о сближении двух атомов хлора, см. (7.2):

$$\text{Cl}(^2\text{P}) \times \text{Cl}(^2\text{P}) = \text{Cl}_2[{}^1,{}^3(\Pi_u + \Pi_g) + {}^3 \Delta_u + {}^1 \Delta_g + {}^1(2\Sigma_g^+ + \Sigma_u^-) + {}^3(2 \cdot \Sigma_u^+ + \Sigma_g^-)]. \quad (7.4)$$

Согласно этому решению, есть два состояния ${}^1\Sigma_g$, и оба со знаком +; есть состояние ${}^1\Sigma_u$ — оно одно, и со знаком -; состояний ${}^3\Sigma_u^+$ — два, и состояние ${}^3\Sigma_g^-$ — одно. Как видно из рисунка 7.6, этой информации уже достаточно, чтобы правильно расставить знаки.

5) По какому принципу расставлены симметрии "u" и "g" атомных состояний ?

Ответ: это сложный вопрос. Сначала выпишем все проекции, которые возможны из (7.4):

$$\begin{aligned}
 {}^{1,3}(\Pi_u + \Pi_g) &\rightarrow (\pm 1)_u, (\pm 1)_g, (0, 0, \pm 1, \pm 2)_u, (0, 0, \pm 1, \pm 2)_g, \\
 {}^3\Delta_u &\rightarrow \pm 1_u, \pm 2_u, \pm 3_u, \\
 {}^1\Delta_g &\rightarrow \pm 2_g, \\
 2 \cdot {}^1\Sigma_g^+ &\rightarrow 2 \cdot 0_g^+, \\
 {}^1\Sigma_u^- &\rightarrow 0_u^-, \\
 2 \cdot {}^3\Sigma_u^+ &\rightarrow 2 \cdot [0_u^+, \pm 1_u], \\
 {}^3\Sigma_g^- &\rightarrow 0_g^-, \pm 1_g.
 \end{aligned}$$

Суммируя, получаем полный список состояний:

$$\pm 3_u, 2 \cdot (\pm 2_u, 2_g), 4 \cdot (\pm 1_g, \pm 1_u), 3 \cdot 0_u^+, 2 \cdot 0_u^-, 2 \cdot 0_g^-, 2 \cdot 0_g^+ \quad (7.5)$$

Рассмотрим, для примера, сближение атомов в состояниях $J = 3/2$. Естественно, атом хлора для нас — одноэлектронный атом, то есть мы рассматриваем движение положительно заряженной "дырки". Как следует из таблицы 7.3, возможны молекулярные состояния с такими проекциями: ± 3 , $2 \cdot (\pm 2)$, $3 \cdot (\pm 1)$ и $4 \cdot 0$. Мы часто пользуемся таким правилом: количество состояний "u" и "g" примерно равно, отличается только на единицу.⁵ И значит, у нас есть состояния с проекциями $(\pm 2)_{u,g}$, $(\pm 1)_{u,g}$ и $(0_{u,g}^\pm)$. Неясно пока, какие индексы у оставшихся состояний ± 3 и ± 1 . Далее: очевидно, что проекция 3 может быть только у состояния ${}^3\Delta$, а оно, согласно (7.4), только одно и имеет индекс u . И поэтому — 3_u . Знак у ± 1 остался непонятым.

		$J = 3/2$			
		$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$
$J = 3/2$	$-3/2$	-3	-2	-1	0
	$-1/2$	-2	-1	0	1
	$1/2$	-1	0	1	2
	$3/2$	0	+1	2	3

Таблица 7.3: Проекции, возникающие при сближении двух $J = 3/2$ атомных состояний.

Построив две таблицы для сближение атомов в состояниях $J = 1/2$ и $J = 3/2$, аналогично получим $(\pm 2)_{u,g}$, $2 \cdot (\pm 1)_{u,g}$, $0_{u,g}^+$ и $0_{u,g}^-$.

Наконец, построив таблицу для сближение атомов в состояниях $J = 1/2$ и $J = 1/2$, аналогично получим $0_{u,g}$, а индекс у состояния ± 1 — неизвестен.

Здесь разобраться легче всего. Задача о сложении двух моментов $1/2$ имеет 4 решения, два из них имеют проекции ± 1 , и волновые функции этих двух имеют вид:

$$\begin{aligned}
 | + 1 \rangle &= | 1/2 \rangle_a | 1/2 \rangle_b, \\
 | - 1 \rangle &= | - 1/2 \rangle_a | - 1/2 \rangle_b.
 \end{aligned}$$

здесь выписаны только проекции M_J , a и b — атомы слева и справа, первая функция зависит от координат первого электрона, вторая — второго. Инверсия — это преобразование, которое меняет местами первую и вторую функции и умножает на (-1) каждую из них. И значит, эти функции не меняются, то есть симметрия состояния (± 1) — известна, это $\pm 1_g$.

Но, согласно (7.5), всего имеется 8 (± 1) -состояний, по 4 $(\pm 1_u)$ и $(\pm 1_g)$. И значит, индекс у непонятого ± 1 , полученного в результате сложения $3/2 + 3/2 = u$.

⁵ А вот как доказать это правило ?!

7.3 Правило о непересечении термов с одинаковой симметрией

7.3.1 Адиабатическое расщепление

Рассмотрим молекулярную систему, имеющую два различных состояния. Каждое из этих состояний, рассмотренное без учета взаимного влияния, называется "диабатическим" термом. Пусть диабатические термы двух возможных состояний системы пересекаются, см. рис. 7.7. Такими состояниями могут быть два различных электронных состояния молекулы или состояние исходных реагентов и продуктов химической реакции. В рассматриваемом случае пусть Φ_1 и Φ_2 — точные собственные волновые функции гамильтониана, соответствующие первому и второму состояниям системы, а E_1 и E_2 — их собственные значения. Результат взаимного влияния этих двух термов будем искать как волновую функцию, составленную из волновых функций отдельных состояний, $\Phi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2$.

Малым возмущением могут быть разные операторы, но наиболее естественным из них является

$$\hat{V} = \langle f | \frac{\partial}{\partial R} | i \rangle, \quad (7.6)$$

где $|i\rangle$ и $\langle f|$ — электронные волновые функции, а R — межъядерное расстояние. Как можно показать, этот оператор получается, если проанализировать приближение Борна-Оппенгеймера (6.6) для двухатомных молекул. В некоторых учебниках этот оператор называют оператором сдвига. Решаем уравнение Шредингера с учетом возмущения:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\Phi = E\Phi,$$

что приводит к уравнению

$$c_1(E_1 + \hat{V} - E)\Phi_1 + c_2(E_2 + \hat{V} - E)\Phi_2 = 0.$$

Это уравнение домножается слева на Φ_1 и интегрируется, а затем на Φ_2 и также интегрируется. В результате получается система секулярных уравнений:

$$\begin{pmatrix} E_1 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2 + V_{22} - E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0,$$

где $V_{11} = \langle \Phi_1 | \hat{V} | \Phi_1 \rangle$, $V_{12} = V_{21} = \langle \Phi_1 | \hat{V} | \Phi_2 \rangle$, $V_{22} = \langle \Phi_2 | \hat{V} | \Phi_2 \rangle$. Решая уравнения, находим энергии уровней:

$$E = \frac{E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2}{4} + |V_{12}|^2} \quad (7.7)$$

Величина $2|V_{12}|$ называется адиабатическим расщеплением, оно равно энергетической щели между образовавшимися адиабатическими термами (рис. 7.7). Таким образом, величина расщепления между пересекающимися термами и сама возможность пересечения определяется величиной интеграла

$$V_{12} = V_{21}^* = \langle \Phi_1 | \hat{V} | \Phi_2 \rangle. \quad (7.8)$$

Смещение по координате терма всегда полносимметрично, т.е. оператор \hat{V} (7.6) — полносимметричен. Можно сказать и по-другому: в результате дифференцирования волновой функции по межъядерному расстоянию в выражении (7.6) симметрия волновой функции измениться не может, и поэтому оператор дифференцирования по R полносимметричен. Отсюда следует, что если волновые функции Φ_1 и Φ_2 имеют

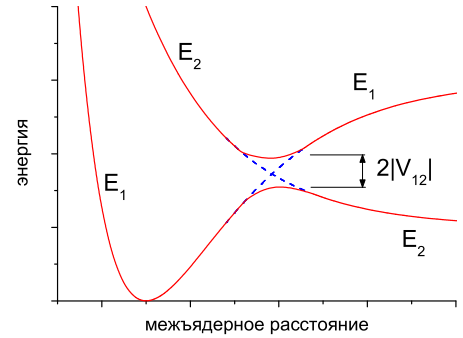


Рис. 7.7. Диабатические термы E_1 и E_2 показаны синим пунктиром, они пересекаются. Адиабатические термы показаны красным, они не пересекаются. Величина расщепления между адиабатическими термами равна $2|V_{12}|$.

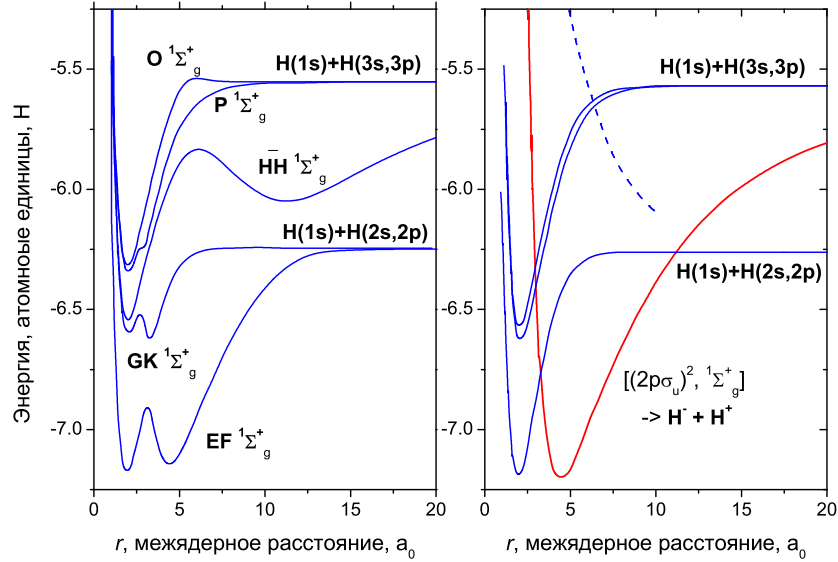


Рис. 7.8. Слева: истинные термы $1\Sigma_g^+$. Справа: упрощенная схема диабатических кривых. Однократно возбужденные состояния показаны сплошными линиями, двукратно возбужденные состояния показаны длинным пунктиром, красным цветом показано ионное состояние.[85]

различную симметрию, то интеграл (7.8) равен нулю. Таким образом, взаимодействие между состояниями и переход системы из одного состояния в другое будут запрещены по симметрии.

Большое расщепление между термами будет наблюдаться, если функции Φ_1 и Φ_2 имеют одинаковую симметрию. В этом случае из исходных термов образуется два новых терма, движение по которым можно рассматривать как адиабатическое. Это заключение имеет название "правила непересечения термов одинаковой симметрии". В многоатомных молекулах интеграл (7.8) может быть близок к нулю также в связи с малым перекрытием у Φ_1 и Φ_2 , даже когда они имеют одинаковую симметрию и спин.

Полученный запрет по симметрии не являются абсолютными. Действительно, если принять во внимание спин-орбитальное взаимодействие, то разделение волновой функции на спиновую и орбитальную часть становится неправомерным. Точно так же не является строгим разделение волновой функции на электронную и колебательную. Таким образом, для состояний, различающихся по симметрии или по спину, интеграл (7.8) является малым, но не точно равным нулю. Это означает, что любые два пересекающихся терма взаимодействуют между собой и образуют два новых терма. Однако величина расщепления между ними в силу запретов по симметрии или по спину может быть малой величиной. Поэтому пересечения термов часто называют квазипересечением.

7.3.2 Термы молекулы водорода

Правило о непересечении термов с одинаковой симметрией иногда приводит к значительным осложнениям в строении термов. Один из таких случаев показан на рисунке 7.8, где приведены термы симметрии $1\Sigma_g^+$ молекулы водорода.

Дважды-возбужденный терм $H_2(2p\sigma_u^2, 1\Sigma_g^+)$ коррелирует с ионами $H^+ + H^-$. Пересечение этого терма с термом $H_2(1s\sigma_g^1, 2s\sigma_g^1, 1\Sigma_g^+)$ приводит к образованию состояний EF и GK.

7.4 Задачи и вопросы

Теоретические вопросы для экзамена

7.1 Корреляции между молекулярными орбиталями двухатомной молекулы и продуктами диссоциации по симметрии состояний на примере молекулы ClO . Правило о непересечении термов с одинаковой симметрией.

7.2 Корреляции между молекулярными орбиталями двухатомной молекулы и продуктами диссоциации по проекции момента на межъядерную ось на примере молекулы HI . Правило о непересечении термов с одинаковой симметрией.

Задачи к главе 7

Звездочками и красным цветом отмечены задачи для домашней работы. Синим — задачи с приведенными в разделе 12.1 решениями.

- 7.1 * Спектр поглощения молекул FCl имеет одинокий пик в районе 330 нм. Вопросы: 1) каков выход возбужденных атомов F^* ($=^2P_{1/2}$) ? 2) Чему равен β -параметр для F^* ? Для $\text{F}(=^2P_{3/2})$?
- 7.2 * Найти однократно возбужденные связанные состояния молекулы He_2 с $n \leq 2$, из которых возможен электродипольный переход в основное (несвязанное) состояние. (На переходах такого типа работают эксимерные лазеры.). Подсказка: считать, что орбиталь $2p \sigma$ имеет симметрию u .
- 7.3 Какие молекулярные состояния получатся при сближении атомов $\text{H}^+ + \text{Cl}(^2P)$? Какое из них связывающее? Учесть, что канал $\text{H}^+ + \text{Cl}(^2P)$ на 0.577 эВ выше, чем $\text{H}(^1S) + \text{Cl}^+(^3P)$.
- 7.4 Какие молекулярные термы получатся при сближении атомов $\text{H}(2S) + \text{Cl}^+(^1D)$? $\text{H}(2S) + \text{Cl}^+(^1S)$?
- 7.5 Какие молекулярные состояния получатся при сближении атомов $\text{H}(^2S) + \text{Cl}^+(^3P)$? Какое из них основное?
- 7.6 В предыдущих задачах установлены нижние состояния ионов HCl^+ , распадающиеся на $\text{H} + \text{Cl}^+(^3P)$, $\text{H}^+ + \text{Cl}$ и $\text{H} + \text{Cl}^+(^1D)$. Добавляем к ним s -риббровский электрон, получаем ридберговские состояния молекулы HCl . С какими состояниями атомов H и Cl они коррелируют ?
- 7.7 При распаде одного из возбужденных $^1\Sigma^+$ состояний молекулы HCl образуются продукты $\text{Cl}(^2P_{1/2}) + \text{H}(n=2)$. Найти конфигурацию этого состояния. Является ли оно связывающим или отталкивающим? Какие в нем образуются атомы водорода: $\text{H}(2S)$ или $\text{H}(2P)$? ⁶
- 7.8 Нижние 5 возбужденных состояний линейной HOCl молекулы (в порядке возрастающей энергии): $(\pi^{*4}; ^1\Sigma^+)$, $(\pi^{*3}, \sigma^*; ^3\Pi)$, $(\pi^{*3}, \sigma^*; ^1\Pi)$, $(\pi^{*2}, \sigma^{*2}; ^3\Sigma^-)$, $(\pi^{*2}, \sigma^{*2}; ^1\Delta)$. Молекула распадается на $\text{OH}(^2\Pi_{3/2,1/2}) + \text{Cl}(^2P_{3/2,1/2})$. С какими спин-орбитальными состояниями продуктов коррелируют эти 5 возбужденных состояний ? Учесть, что $\Delta E(^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{3/2}) < \Delta E(^2P_{1/2} - ^2P_{3/2})$.
- 7.9 Построить корреляционную диаграмму для распада молекулы $\text{Rb}_2 \rightarrow \text{Rb}(^2S_{1/2}) + \text{Rb}(^2P_{1/2})$, $\text{Rb}(^2S_{1/2}) + \text{Rb}(^2P_{3/2})$.

⁶Учесть результат предыдущей задачи.

Тема 8

Колебательные и вращательные спектры двухатомных молекул

Один из основоположников квантовой теории Макс Планк в молодости пришел к 70-летнему профессору Филиппу Жолли и сказал ему, что решил заниматься теоретической физикой.

— *Молодой человек, -сказал маститый ученый,- зачем вы хотите испортить себе жизнь, ведь теоретическая физика уже в основном закончена... Стоит ли браться за такое бесперспективное дело?!*

8.1 Колебательные уровни и спектры двухатомной молекулы

8.1.1 Колебательный вращательный момент, l -удвоение

Приводим без доказательства решение задачи о двумерном осцилляторе.[86, 87] Уравнение Шредингера для двумерного гармонического осциллятора имеет вид:

$$\hat{H}\Psi(x, y) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{k}{2}(x^2 + y^2) \right] \Psi(x, y) = E\Psi(x, y), \quad (8.1)$$

где k — силовая постоянная, μ — приведенная масса. Делим обе части на $\hbar\omega = \hbar\sqrt{k/\mu}$, переходим к безразмерным переменным $\tilde{x} = x(\mu k/\hbar^2)^{1/4}$, ... и получаем безразмерную версию этого уравнения. Известно, что это уравнение распадается на два уравнения для движений вдоль осей x и y ,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - \tilde{x}^2 \right) \psi_{n_x}(\tilde{x}) &= (n_x + 1/2)\psi_{n_x}(\tilde{x}), \\ -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{y}^2} - \tilde{y}^2 \right) \psi_{n_y}(\tilde{y}) &= (n_y + 1/2)\psi_{n_y}(\tilde{y}), \end{aligned}$$

где волновая функция была представлена в виде произведения $\Psi(\tilde{x}, \tilde{y}) = \psi_{n_x}(\tilde{x})\psi_{n_y}(\tilde{y})$, а n_x и n_y — целые числа. Далее, переходим к полярным координатам, $\tilde{x} = r \cos \varphi$, $\tilde{y} = r \sin \varphi$, и получаем, что решением уравнения является функция $\Psi_{v,l}(r, \varphi) = e^{il\varphi} R(r)$, где $v = n_x + n_y$ и l — целые числа, а $R(r)$ — это решение дифференциального уравнения

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + (1/r) \frac{\partial}{\partial r} - l^2/r^2 - r^2 + 2(v+1) \right) R(r) = 0.$$

После замен переменных $R(r) = r^l e^{-r^2/2} L(r)$, где $l \geq 0$, $x = r^2$, $n = (v+l)/2$ и $k = l$ получается уравнение

$$x \frac{\partial^2 L(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial L(x)}{\partial x} (k+1-x) + L(x)(n-k) = 0.$$

Окончательное решение имеет вид:

$$\Psi_{v,l}(r, \varphi) = e^{il\varphi} R(r) = e^{il\varphi} r^{|l|} e^{-r^2/2} L_{(v+|l|)/2}^{|l|}(r^2),$$

где $L_n^k(x) = (d^k/dx^k)L_n(x)$ ($n = 0, 1, 2, \dots, k \leq n$) — присоединенные полиномы Лагерра.¹ Такая зависимость от φ означает, что эти волновые функции являются собственными для оператора проекции момента $\hat{L}_z = -i\hbar(\partial/\partial\varphi)$, их собственное значение равно l . Энергия ротатора равна

$$E = \hbar\omega(v + 1), \quad (8.2)$$

и не зависит от числа l . Для дальнейшего существенно, что $|l| \leq v$ и $l = -v, -v + 2, \dots, v - 2, v$. Приводим для справочных целей несколько первых функций:

$$\begin{aligned} \Psi_{0,0}(r, \varphi) &= \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} e^{-\lambda r^2/2}, \\ \Psi_{1,\pm 1}(r, \varphi) &= e^{\pm i\varphi} \frac{\lambda}{\sqrt{\pi}} r e^{-\lambda r^2/2}, \\ \Psi_{2,0}(r, \varphi) &= \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} (1 - \lambda r^2) e^{-\lambda r^2/2}, \\ \Psi_{2,\pm 2}(r, \varphi) &= e^{\pm 2i\varphi} \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \lambda r^2 e^{-\lambda r^2/2}, \end{aligned} \quad (8.3)$$

где $\lambda \equiv m\omega/\hbar$. Как следует из этой задачи, в трехатомных линейных молекулах типа HCN, N₂O и CO₂ (и тем более в многоатомных: РССР, НССН и др.), даже однократное возбуждение ($v = 1$) деформационного² колебания приводит к появлению вращательного момента \mathbf{p} , направленного вдоль оси молекулы и имеющего проекции $\pm l$.

Часто подобные колебательные состояния обозначают как $v^{|l|}$. Получается, что возможны следующие колебательные состояния:

$$0, \quad 1^1, \quad (2^0, 2^2), \quad (3^1, 3^3), \quad (4^0, 4^2, 4^4), \quad \dots \quad (8.4)$$

Как легко видеть, количество подуровней при данном v равно $v + 1$.

l -удвоение

Колебательно-возбужденные состояния, имеющие колебательный вращательный момент, например, $l = \pm l$, не являются абсолютно вырожденными. На самом деле между состояниями с $l = -1$ и $l = +1$ существует так называемое l -расщепление. Хотя вращательные спектры симметричного и асимметричного волчка будут излагаться позже, но качественно ситуацию можно объяснить следующим образом. Двукратное вырождение уровня с $l = \pm l$ аналогично вырождению в симметричном волчке, то есть молекулы с двумя одинаковыми моментами инерции. Если же у молекулы два момента инерции не равны, то вырождение $l = \pm l$ должно исчезнуть, потому что возникнет асимметричный волчок. Величину l -расщепления можно оценить, если считать, что молекула обладает постоянным прогибом, равным ее среднему колебательному смещению, и поэтому является асимметричным волчком.

8.1.2 Колебательные энергетические уровни и волновые функции двухатомной молекулы

¹ Associated Laguerre polynomials.

² Деформационное = изгибное. Но русское слово не прижилось

Переписываем уравнение Шредингера (6.8) для движения двух ядер в потенциальном поле, создаваемом электронами:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \Delta_{R,\theta,\varphi}}{2\mu} + \underbrace{V_{nn}(\mathbf{R}) + E_1(\mathbf{R})}_{V(R)} \right] \Psi(\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{R}), \quad (8.5)$$

где \mathbf{R} — межъядерный вектор, второе и третье слагаемое вместе образуют $V(R)$ — потенциальную энергию, не зависящая от сферических углов, а $\Delta_{R,\theta,\varphi}$ — лапласиан в сферических координатах:

$$\Delta_{R,\theta,\varphi} = \underbrace{\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R}}_{\Delta_R} + \underbrace{\frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}}_{\Delta_{\theta,\varphi}}, \quad (8.6)$$

состоящий из радиальной и угловой части, как это подписано снизу. Представим ядерную волновую функцию как произведение колебательной и вращательной: $\Psi(\mathbf{R}) = \psi(R)\varphi(\theta, \varphi)$, и подставляем эту волновую функцию в (8.5):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_R + \Delta_{\theta,\varphi}) + V(R) \right] \psi(R)\varphi(\theta, \varphi) = E\psi(R)\varphi(\theta, \varphi),$$

Получена задача про атом водорода, только с другим выражением для потенциальной энергии. Мы знаем, что такая задача разделяется на две задачи, в первой решается задача о вращательном движении, в другой — о радиальном:

$$-\frac{\hbar^2 \Delta_{\theta,\varphi}}{2\mu} \varphi(\theta, \varphi) = \frac{\mathbf{J}^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \varphi(\theta, \varphi) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \varphi(\theta, \varphi), \quad (8.7)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2 \Delta_R}{2\mu} + V(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \psi(R) = E\psi(R), \quad (8.8)$$

здесь \mathbf{J} и J — оператор и квантовое число для орбитального углового момента, соответственно. Это разделение колебаний и вращений математически не строгое, потому что в обоих уравнениях встречается переменная R . Считается, что колебания происходят намного быстрее вращений, и поэтому в уравнение (8.7) с достаточной точностью можно подставить усредненное значение $\langle 1/R^2 \rangle$. Поправки к этой величине обсуждаются в секции 8.2.2.

Решения обеих задач читателю уже известны: для задачи о вращении — это, в самом простом случае, когда нет электронных и колебательных моментов, шаровые функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, известные из задачи про атом водорода. Для второй задачи можно использовать решения задачи про гармонический осциллятор

$$\psi(x) = \frac{e^{-x^2/2}}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(x), \quad (8.9)$$

где $H_0(x) = 1$, $H_1(x) = 2x$, $H_2(x) = 4x^2 - 2$, $H_3(x) = 8x^3 - 12x$, $H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$, $H_5(x) = 32x^5 - 160x^3 + 120x$, $H_6(x) = 64x^6 - 480x^4 + 720x^2 - 120, \dots$ — "физические" полиномы Эрмита, и $x = (R - R_e) \sqrt{m\omega/\hbar}$. [88] Для более точного решения требуется знать поведение кривой потенциальной энергии. В спектроскопии решается другая задача — восстановление этой кривой по наблюдаемым колебательным спектрам.

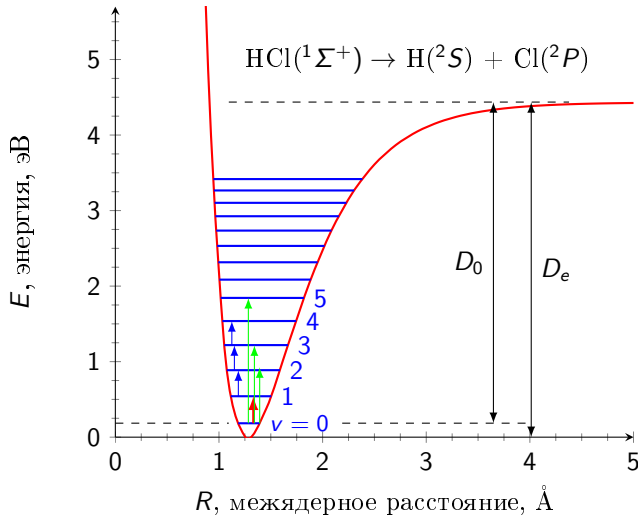


Рис. 8.1. Потенциал Морзе, см. (8.10), для молекулы HCl ($R_e = 1.2745 \text{ \AA}$, $\omega_e = 2991 \text{ см}^{-1}$, $D_e = 4.432 \text{ эВ}$). Красными, синими и зелеными стрелками показаны фундаментальная полоса, горячие полосы и обертоны, соответственно. Показано, что энергии диссоциации D_e и D_0 отличаются на величину энергии нулевых колебаний.

Чисто эмпирическое выражение, которое часто хорошо описывает кривую потенциальной энергии в двухатомной молекуле, называется функцией Морзе, см. рис. 8.1:³

$$V(R) = D_e [1 - e^{-\beta(R-R_e)}]^2, \quad (8.10)$$

где R_e — равновесное расстояние, D_e — энергия диссоциации, и β — постоянная, характеризующая ширину этой кривой.

Если в уравнение (8.8) подставить конкретное выражение для потенциала взаимодействия, то последовательность разрешенных уровней колебательной энергии примет следующий вид:

$$E_v = (v + 1/2)\hbar\omega_e - (v + 1/2)^2\omega_e x_e + (v + 1/2)^3\omega_e y_e + \dots, \quad (8.11)$$

где $v = 0, 1, 2, \dots$, а ω_e — частота колебаний (выраженная в волновых числах), а x_e и y_e — постоянные ангармоничности ($y_e \ll x_e$), значение x_e для валентных колебаний всегда мало и положительно, и поэтому с ростом v колебательные уровни сближаются друг с другом. Теоретически, количество колебательных квантов может быть бесконечным, а вот колебательная энергия не может превышать энергию диссоциации D_e . И значит, выражение (8.11) хорошо работает при колебательных энергиях, намного меньше D_e .

Как следует из выражения (8.11), частоты первых колебательных переходов равны⁴

$$\Delta E_{1 \leftarrow 0} = \omega_e - 2x_e\omega_e, \quad v: 0 \rightarrow 1, \quad \text{фундаментальная полоса}, \quad (8.12)$$

$$\Delta E_{2 \leftarrow 1} = \omega_e - 4x_e\omega_e, \quad v: 1 \rightarrow 2, \quad \text{горячая полоса}, \quad (8.13)$$

$$\Delta E_{2 \leftarrow 0} = 2\omega_e - 6x_e\omega_e, \quad v: 0 \rightarrow 2, \quad \text{1-й обертон}. \quad (8.14)$$

Несколько полезных соглашений, принятых в спектроскопии

Во всех подобных выражениях энергия делится на hc , после чего получается $1/\lambda$, и поэтому обычно выражается в см^{-1} , эти единицы иногда называют еще "волновыми числами". В дальнейшем мы не будем писать этот множитель, хотя для практических вычислений он везде подразумевается.

На самом деле, соотношение между "волновыми числами" и энергией фотона еще сложнее. Согласно некоторым авторам, "волновое число" — это энергия фотона, деленная на hcn , где n — показатель преломления среды ($n > 1$).

³Morse potential.

⁴Обертон = overtone.

Нижний индекс e у спектроскопического параметра означает, что этот параметр получен из задачи о движении электронов, в ней информация о движении ядер, а индекс v означает, что этот параметр зависит колебательного квантового числа v , причем вместо v может стоять само колебательное число — $0, 1, 2, \dots$. Например, на рис. 8.1 показаны обе энергии диссоциации, D_e и D_0 .

Раньше некоторые авторы различали частоты ω и ν , [37] и считали, что ω — теоретически рассчитанная частота колебаний без учета ангармонизма, а ν — экспериментально наблюдаемая частота. Но в этих лекциях мы всегда считаем, что $\omega = 2\pi\nu$.

8.1.3 Вычисление дипольного момента перехода

Теперь рассмотрим задачу о вычислении дипольного момента перехода в линейной молекуле для вращательного (R-), колебательно-вращательного (V,R-) или электронно-колебательно-вращательного (E,V,R-) спектра. Дипольный момент перехода, по симметрии, может быть либо вдоль оси молекулы \overrightarrow{AB} , либо поперек, и соответствующие переходы называются параллельными и перпендикулярными. В большинстве случаев происходят параллельные переходы, но, как было показано в разделе 8.1.1, в линейных многоатомных молекулах есть колебания, когда атомы движутся перпендикулярно оси молекулы. И значит, в этом случае будут наблюдаться перпендикулярные колебательные переходы.

Обозначим \mathbf{q} — колебательную координату в молекуле, подразумевая, что ее равновесное значение равно нулю, а скаляр q — это величина смещения относительно равновесного значения. Для параллельных переходов в двухатомных молекулах это изменение межъядерного расстояния $\mathbf{q} = \mathbf{R} - \mathbf{R}_e$, для многоатомных молекул это вектор одного из "нормальных колебаний", о чем будет рассказано в главе про многоатомные молекулы. Важно, что $\mathbf{q} \parallel \overrightarrow{AB}$ и $\mathbf{q} \perp \overrightarrow{AB}$ для параллельных и перпендикулярных переходов, соответственно. Разложение дипольного момента по q имеет вид:

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_{q=0} + \left(\frac{d\mathbf{d}}{dq} \right)_{q=0} \mathbf{q} + \dots \quad (8.15)$$

Квадрат матричного элемента для V,R-переходов вычисляется так:

$$|\langle v', r' | \mathbf{d} | v, r \rangle|^2 = |\langle v' | \mathbf{d}_{q=0} + \left(\frac{d\mathbf{d}}{dq} \right)_{q=0} q | v \rangle \langle r' | \cos \theta | r \rangle|^2, \quad (8.16)$$

здесь $|v\rangle$ и $|r\rangle$ — начальные колебательное и вращательное состояния молекулы, те же символы со штрихами — конечные состояния молекулы; а θ — угол между электрическим вектором света \mathcal{E} и направлением перехода в молекуле.

Если мы рассматриваем чисто вращательный спектр, то $v = v'$, и поэтому можно оставить только первое слагаемое:

$$|\langle v', r' | \mathbf{d} | v, r \rangle|^2 = d_v^2 \langle r' | \cos \theta | r \rangle|^2. \quad (8.17)$$

Поскольку в этом случае дипольный момент может быть направлен только вдоль оси молекулы, то есть возможны только параллельные переходы, то d_v — это просто число, равное дипольному моменту молекулы в V-состоянии v , а θ — это угол между вектором \mathcal{E} и осью молекулы.

Если же мы рассматриваем V,R-спектр, то есть $v \neq v'$, то первое слагаемое в выражении (8.16) вклада не дает из-за ортогональности колебательных волновых функций. Ненулевым оказывается вклад от второго слагаемого,

$$|\langle v', r' | \mathbf{d} | v, r \rangle|^2 = \left(\frac{\partial d}{\partial q} \right)_{q=0}^2 |\langle v' | q | v \rangle|^2 \langle r' | \cos \theta | r \rangle|^2. \quad (8.18)$$

Важный вывод из этого рассмотрения состоит в том, что чисто вращательные переходы пропорциональны дипольному моменту молекулы d_0^2 , а колебательно-вращательные — производной дипольного

момента по расстоянию $(\partial d/\partial q)_{q=0}^2$, то есть они существенно менее интенсивны. Разумеется, это не является общим правилом. Например, в радикале FO дипольный момент случайно оказался близок к нулю, зато производная $\partial d/\partial q$ — велика (0.1 Д).⁵

При выводе принципа Франка-Кондона, см. (6.25), мы игнорировали вращательные степени свободы. Этот же вывод, но с учетом вращений, дает матричный элемент для E,V,R-переходов в виде

$$|\langle e', v', r' | \mathbf{d} | e, v, r \rangle|^2 = |\langle e' | \mathbf{d}_e | e \rangle|^2 |\langle v' | v \rangle|^2 |\langle r' | \cos \theta | r \rangle|^2, \quad (8.19)$$

где первый и второй множители — квадрат электронного дипольного момента перехода и фактор Франка-Кондона, соответственно, а последний множитель зависит от вращательных переменных. Направление перехода задается электронными волновыми функциями $\langle e' |$ и $|e \rangle$, и в зависимости от него определяется угол θ .

Суммируем результаты этой секции: дипольный момент перехода вычисляется по формуле

$$\langle e', v', r' | \mathbf{d} | e, v, r \rangle = d_{e'v',ev} \langle r' | \cos \theta | r \rangle, \quad (8.20)$$

где не зависящая от вращательных волновых функций часть матричного элемента равна

$$d_{e'v',ev} \equiv |\langle e', v' | \mathbf{d} | e, v \rangle| = \begin{cases} d_0^2 & R\text{-переход, } \mathbf{d} \parallel \overrightarrow{AB}, \\ \left(\frac{\partial d}{\partial q}\right)_{q=0}^2 |\langle v' | q | v \rangle|^2 & V, R\text{-переход,} \\ |\langle e' | \mathbf{d}_e | e \rangle|^2 |\langle v' | v \rangle|^2 & E, V, R\text{-переход,} \end{cases} \quad (8.21)$$

причем в первых двух случаях дипольный момент зависит от координат ядер, а в третьем случае — от координат электронов. Для V,R-переходов перпендикулярный переход, $\mathbf{d} \perp \overrightarrow{AB}$, возможен только в многоатомных линейных молекулах. Наконец, E,V,R-переходам с $\mathbf{d} \parallel \overrightarrow{AB}$ и $\mathbf{d} \perp \overrightarrow{AB}$ соответствуют правила отбора $\Delta \Lambda = 0$ и $\Delta \Lambda = \pm 1$, соответственно.

Дипольный момент V,R-перехода в приближении гармонического осциллятора

Вычислим матричный элемент от колебательных волновых функций в выражении (8.17) в приближении гармонического осциллятора. Напоминаем основные формулы задачи про гармонический осциллятор:

$$\hat{H}(x) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \frac{1}{2} \hbar \omega (\hat{b} \hat{b}^+ + \hat{b}^+ \hat{b}) = \hbar \omega (\hat{b}^+ \hat{b} + 1/2),$$

$$\hat{b}^+ = (1/\sqrt{2m\hbar\omega})(\hat{p} - i\omega m x), \quad (8.22)$$

$$\hat{b} = (1/\sqrt{2m\hbar\omega})(\hat{p} + i\omega m x), \quad (8.23)$$

где $\hat{H}(x)$ — гамильтониан, а \hat{b}^+ и \hat{b} — операторы, обладающие свойствами:

$$\hat{b}^+ \Psi_v(x) = \sqrt{v+1} \Psi_{v+1}(x) \quad \text{— оператор повышения,} \quad (8.24)$$

$$\hat{b} \Psi_v(x) = \sqrt{v} \Psi_{v-1}(x) \quad \text{— оператор понижения,} \quad (8.25)$$

$$\hat{b}^+ \hat{b} \Psi_v(x) = v \Psi_v(x) \quad \text{— оператор числа квантов.}$$

Эти три соотношения, естественно, совпадают с выражениями (1.26), (1.27) и (1.28), для операторов рождения и уничтожения фотонов.⁶

Вычисляем матричный элемент в выражении (8.17):

$$\langle v' | q | v \rangle = \int \Psi_{v'}^*(x) x \Psi_v(x) dx = \frac{\sqrt{m\hbar\omega}}{2i\omega m} \int \Psi_{v'}^*(\hat{b}^+ + \hat{b}) \Psi_v dx = \frac{\sqrt{\hbar}}{2i\sqrt{\omega m}} \int \Psi_{v'}^*(\sqrt{v+1} \Psi_{v+1} + \sqrt{v} \Psi_{v-1}) dx.$$

⁵ Дипольный момент измеряется в Дебаях, 1 Дебай = 10^{-18} единиц СГС электрического дипольного момента = $0.20822678 e \cdot \text{Å}$.

⁶ В принципе, фотоны и осциллятор — это физически примерно одна и та же задача, в которой речь идет о бозонах — квантах света или колебательной энергии. Да и математически эти задачи похожи.

здесь мы выразили смещение через операторы повышения и понижения (8.22) и (8.23), и подействовали ими по правилам (8.24) и (8.25). В результате мы получили:

$$|\langle v'|q|v \rangle|^2 = \frac{\hbar}{4m\omega}[(v+1)\delta_{v',v+1} + v\delta_{v',v-1}] = \frac{\langle x^2 \rangle_v}{4} \left[\frac{v+1}{v+1/2}\delta_{v',v+1} + \frac{v}{v+1/2}\delta_{v',v-1} \right], \quad (8.26)$$

здесь результат выражен через среднеквадратическое смещение в гармоническом осцилляторе, которое, как известно, равно $\langle x^2 \rangle_v = \langle v|x^2|v \rangle = (\hbar/m\omega)(v+1/2)$.

Как следует из (8.26), правила отбора для колебательно-вращательного спектра такие: $\Delta v = \pm 1$. Этому правилу удовлетворяют фундаментальные и горячие колебательные переходы, но не удовлетворяют обертоновые, где $\Delta v = 2, 3, \dots$. Обертоновые переходы возможны как благодаря ангармонизму в молекуле, так и благодаря сильному электрическому полю световой волны \mathcal{E} , когда расчет в рамках теории возмущений становится неправильным.

8.1.4 Интенсивность колебательной полосы

Излучение ослабляется поглощающим веществом за закону Бугера-Ламберта-Бера

$$I = I_0 e^{-n\sigma l}, \quad (8.27)$$

где n — концентрация поглощающего вещества, σ — сечение поглощения, l — длина кюветы с веществом, I_0 и I — интенсивность света до и после кюветы.

V,R-полоса (или E,V,R-полоса) в газе состоит из множества колебательно-вращательных линий, соответствующих одному и тому же колебательному переходу. Интегральная интенсивность V,R-полосы (или E,V,R-полосы) получается интегрированием по всем вращательным линиям:⁷

$$A = \frac{1}{nl} \int_0^\infty \ln(I_0/I) d\nu = \int_0^\infty \sigma(\nu) d\nu \approx \langle \nu \rangle \int_0^\infty \frac{\sigma(\nu)}{\nu} d\nu = \frac{4\pi^2 \langle \nu \rangle}{3\hbar c} \sum_{r,r'} f_r |\langle e', v', r' | \mathbf{d} | e, v, r \rangle|^2, \quad (8.28)$$

здесь мы учли выражение (1.51) для интеграла от одной E,V,R-линии, в результате чего интеграл по всему спектру заменили на сумму по r и r' — вращательным состояниям нижнего и верхнего E,V-состояний. Мы ввели функцию f_r , которая означает населенность состояния r . Это функция нормирована условием $\sum_r f_r = 1$. Матричный элемент перехода выражаем с помощью формул (8.20),

$$A = \frac{4\pi^2 \langle \nu \rangle d_{e'v',ev}^2}{3\hbar c} \underbrace{\sum_{r,r'} f_r |\langle r' | \cos \theta | r \rangle|^2}_{=1} = \frac{4\pi^2 \langle \nu \rangle d_{e'v',ev}^2}{3\hbar c}, \quad (8.29)$$

затем было использовано правило сумм, показанное внизу, которое будет доказано в дальнейшем.⁸

Обратим внимание на одно обстоятельство. В уравнениях (8.28) была введена средняя частота перехода $\langle \nu \rangle$, которую обычно берут равной частоте чисто колебательного перехода $\nu_{vv'}$. Предполагается, что усреднение по вращательной структуре дает значение, очень близкое к $\nu_{vv'}$. Но, как мы увидим дальше, особенно при изучении диаграмм Фортра, это может быть очень грубым приближением. В свое время Крауфорд ввел свое определение интенсивности инфракрасной полосы,[37]

$$\Gamma = \int \frac{\sigma(\nu)}{\nu} d\nu, \quad (8.30)$$

которое действительно дает интенсивность Γ , не зависящую от особенностей вращательной структуры, но оно не прижилось.

⁷ Не путать, символом A обозначается и скорость спонтанного распада, и интегральная интенсивность V,R-полосы, и вращательная постоянная жесткого волчка...

⁸ Из выражения (8.29) выводятся полезные соотношения (при $T = 300$ К): $A(10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}) = 1.2478 d_{e'v',ev}^2 (\text{Д}^2) \nu_0 (\text{см}^{-1})$, $d_{e'v',ev} (\text{Д}) = \sqrt{\frac{A(10^{-8} \text{ см}^2/\text{с})}{1.2478 \nu_0 (\text{см}^{-1})}}$.

Природа момента	Оператор	Квантовые числа	
		Полный момент	Проекция на ось АВ
Вращение оси АВ	\mathcal{R}^b	–	0
Колебательный	\mathbf{p}	v	l
Механическое вращение	$\mathbf{R} = \mathcal{R} + \mathbf{p}$	R	l
Электронный орбитальный	\mathbf{L}	L	Λ^a
Электронный спин	\mathbf{S}	S	Σ
Суммарный электронный	$\mathbf{P} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$	P	Ω^a
Момент без спина	$\mathbf{N} = \mathbf{R} + \mathbf{L}$	N	–
Суммарный	$\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{L} + \mathbf{S}$	J	Ω^a
Ядерный спин	\mathbf{I}	I	–
Общий	$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$	F	–

^a Многие авторы считают, что эти символы обозначают модули проекций.[88]

^b Введено автором лекций, символ не общепринятый.

Таблица 8.1: Вращательные и спиновые моменты двухатомных молекул АВ.[88]

Важно отметить, что в газе интегральная интенсивность E,V,R-полосы не зависит от давления и температуры. Правда, это утверждение обычно подразумевает идеальные условия, когда отсутствуют все виды насыщений.⁹

В жидкости и в твердом теле вращения нет, зато есть уширение линии поглощения за счет взаимодействия с окружающей средой. В результате взаимодействия дипольного момента молекулы с окружающей средой, эта среда оказывается вовлеченной в оптический переход. И поэтому интегральная интенсивность колебательной полосы в жидкости часто зависит от температуры. Обычно — убывает с ростом температуры.

Интенсивность колебательной полосы может выражаться в единицах $\text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$,

$$A' = \frac{1}{P(\text{атм})l(\text{см})} \int \ln(I/I_0) \frac{d\nu}{c},$$

где P — давление газа. В этом случае $A' = An$, где n — число Лошмита.

8.2 Вращательные спектры линейной молекулы

8.2.1 Моменты линейной молекулы

Вращательные и спиновые моменты двухатомных молекул собраны в таблице 8.1.

Полный момент без учета ядерного спина характеризуется вектором \mathbf{J} , который имеет смысл суммы электронных, колебательных и ядерных вращений:

$$\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (8.31)$$

Для решения конкретной задачи надо выбирать подходящие переменные. Например, часто необходимо различать случаи Гунда a и b .

В случае a в молекуле сильная спин-орбитальная связь, спин направлен вдоль оси молекулы (например, FO, ClO, BrO, IO), и поэтому проекция электронных моментов на ось молекулы равна $\Lambda + \Sigma = \Omega$. В этом случае удобно пользоваться вектором \mathbf{J} , особенно в том случае, когда нет колебательного момента

⁹Есть два важных вида насыщений. Колебательное: когда под действием света значительная часть молекул перешла в возбужденное V' -состояние вследствие чего уменьшилась разность населенностей между V и V' состояниями. Вращательное: когда нет равновесной населенности вращательных состояний, то есть в нижнем V,R-состоянии пониженная, а в верхнем V'R'-состоянии — избыточная населенность. Эти насыщения уменьшают интенсивность E,V,R-полосы.

\mathbf{p} , потому что вектор \mathbf{J} состоит из двух перпендикулярных слагаемых, $\mathbf{J} = \mathbf{P} + \mathcal{R}$, а других моментов в молекуле нет. Главное квантовое число J может быть целым и полуцелым.

В случае Гунда b в молекуле слабая спин-орбитальная связь (например, СН), спин слабо связан с осью молекулы, и поэтому вместо вектора \mathbf{J} удобнее пользоваться вектором

$$\mathbf{N} = \mathbf{R} + \mathbf{L}, \quad (8.32)$$

который тоже, при $\mathbf{p} = 0$, состоит из двух перпендикулярных слагаемых. Число N — целое.

8.2.2 Энергетические уровни и волновые функции двухатомной молекулы

Рассмотрим для начала простейший случай, когда в молекуле нет электронных и колебательных моментов, то есть когда вращательный момент вдоль оси молекулы равен нулю. Решение вращательного уравнения (8.7), известное из задачи про атом водорода, дает вращательную энергию $E_{rot} = BJ(J+1)$, где B — вращательная постоянная:¹⁰

$$B \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}}, \quad (8.33)$$

где $\mu \equiv M_A M_B / (M_A + M_B)$ — приведенная масса, и $I_{\perp} = \mu R^2$ — момент инерции относительно оси, перпендикулярной оси молекулы.

Но входящий в это выражение обратный средний квадрат расстояния $\langle 1/R^2 \rangle$ не равен равно-весному: он, например, зависит от колебательного состояния. И значит, для каждого колебательного состояния следует использовать свою вращательную постоянную, равную

$$B_v = \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle v | \frac{1}{R^2} | v \rangle.$$

В результате интегрирования получается

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2), \quad (8.34)$$

где $B_e \gg \alpha_e$, но $\alpha_e > 0$.

Но величина $\langle 1/R^2 \rangle$ увеличивается не только из-за колебательного возбуждения, но и за счет вращения молекулы, потому что при вращении связь в молекуле растягивается центробежной силой. Другими словами, при вращении величина $\langle 1/R^2 \rangle$ уменьшается, это изменение можно разложить в ряд, в котором малый параметр будет пропорционален $J(J+1)$. В результате вращательная энергия приобретает вид

$$E_{rot} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots \quad (8.35)$$

где $D_v > 0$. Естественно, что постоянные D_v и H_v тоже зависят от числа v .

Собираем результаты: с учитывая уменьшение величины $\langle 1/R^2 \rangle$ при увеличении колебательного числа v (8.34) и за счет центробежного растяжения (8.35), а также учитывая уменьшение энергии из-за ангармонизма (8.11), колебательно-вращательная энергия двухатомной молекулы получается равной:

$$E_{v,J} = \hbar\omega_v(v + \frac{1}{2}) + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (8.36)$$

$$= \hbar\omega_e(v + \frac{1}{2}) - \hbar\omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 - \alpha_e(v + \frac{1}{2})J(J+1) + \dots \quad (8.37)$$

Другая форма представления этой же энергии предложено Дунхэмом¹¹:

$$E_{v,J} = \sum_{kl} Y_{kl}(v + \frac{1}{2})^k N^l (N+1)^l = Y_{00} + Y_{10}(v + \frac{1}{2}) + Y_{20}(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (8.38)$$

$$+ Y_{01}N(N+1) + Y_{02}N^2(N+1)^2 + \dots + Y_{11}(v + \frac{1}{2})N(N+1) + \dots,$$

¹⁰ Вращательные постоянные обычно выражаются в см^{-1} , поэтому в расчетах это определение еще делится на hc . В результате $B(\text{см}^{-1}) = 16.8576/I_{\perp}(\text{а.е.м.}\cdot\text{Å})$.

¹¹ Dunham

но оно используется редко.¹² Связь параметров выражения (8.37) с параметрами потенциала Морзе (8.10) имеет вид¹³:

$$k = \left(\frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} = \mu \omega_e^2, \quad \omega_e = \beta \sqrt{\frac{2D}{\mu}}, \quad x_e = \frac{\hbar \omega_e}{4D}, \quad B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}, \quad D_e = \frac{\hbar^4}{8\pi^2 \mu^3 \omega_e^2 R_e^6} = \frac{4B_e^3}{\hbar^2 \omega_e^2}.$$

8.2.3 Относительные интенсивности вращательных линий

Оператором возмущения, вызывающим электродипольный оптический переход, является взаимодействие электрического поля \mathcal{E} световой волны с дипольным моментом молекулы \mathbf{d} , матричный элемент которого равен

$$\langle e', v', r' | \mathcal{E} \cdot \mathbf{d} | e, v, r \rangle = \mathcal{E}_z \langle e', v', r' | d_0 | e, v, r \rangle, \quad (8.39)$$

где вектор \mathcal{E} направлен вдоль оси квантования z лабораторной системы координат (ЛСК). Другими словами, мы решаем задачу о поглощении газом поляризованного излучения.

В качестве волновых функций возьмем волновые функции симметричного волчка, которые с точностью до нормировки совпадают с функциями Вигнера (В.61),

$$|r \rangle = |J, \Lambda, M \rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{\Lambda, M}^{J*}(\varphi, \theta, \psi), \quad (8.40)$$

где J и M — полный момент и его проекция на лабораторно-фиксированную ось, Λ — проекция полного момента на ось молекулы. Предполагается, что в момент J включены и колебательный момент, и все электронные моменты.

Поворачивая оси ЛСК на углы Эйлера φ, θ, ψ , и используя формулу для "активного вращения" (В.45), находим координаты дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат (МСК):

$$\hat{\mathcal{R}}^{(a)}(\varphi, \theta, \psi) d_0 = \sum_{k=-1}^{k=+1} D_{k, M}^1(\varphi, \theta, \psi) \tilde{d}_k. \quad (8.41)$$

где $\tilde{d}_k = (\tilde{d}_{e', v', e, v})_k$ — сферическая компонента E, V-матричного элемента дипольного момента в МСК, см. (8.21). В результате, матричный элемент (8.39) выражается через функции Вигнера,

$$\langle e', v', r' | d_0 | e, v, r \rangle = \frac{\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}}{8\pi^2} \sum_{k=-1}^{k=+1} \tilde{d}_k \left\langle D_{\Lambda' M'}^{J'*}(\theta, \varphi, \alpha) | D_{k, M}^1(\varphi, \theta, \psi) | D_{\Lambda M}^{J*}(\theta, \varphi, \alpha) \right\rangle.$$

Для параллельных переходов (например, чисто вращательных, или для колебательных, всех, кроме деформационных в многоатомных линейных молекулах, или для электронных $\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Pi \rightarrow \Pi$) есть только слагаемое с \tilde{d}_0 . А для перпендикулярных переходов (например, колебательный переход в деформационное колебание в многоатомных линейных молекулах, или же электронный переход вида $\Sigma \rightarrow \Pi$, $\Pi \rightarrow \Sigma$) нужно учитывать одно из слагаемых с $\tilde{d}_{\pm 1}$.

Интеграл от произведения трех функций Вигнера известен, см. (В.63), и получается

$$\langle e', v', r' | d_0 | e, v, r \rangle = (-1)^{\Lambda' + M' - 2J} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \sum_{k=-1}^{k=+1} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Lambda' & -k & -\Lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M' & 0 & M \end{pmatrix} \tilde{d}_k.$$

¹²Пересчет одних обозначений в другие: $Y_{10} = \omega_e$, $Y_{20} = -x_e \omega_e$, $Y_{01} = B_e$, $Y_{02} = -D_e$, $Y_{11} = -\alpha_e$.

¹³р.66 [88], р.9 [89]

	$k = \Delta\Lambda = 0$	$k = \Delta\Lambda = \pm 1$	$\sum_k S_{HL}^k$
$P, \Delta J = -1$	$\frac{J^2 - \Lambda^2}{J}$	$\frac{(J-1 \mp \Lambda)(J \mp \Lambda)}{2J}$	$2J - 1$
$Q, \Delta J = 0$	$\frac{(2J+1)\Lambda^2}{J(J+1)}$	$\frac{(J+1 \pm \Lambda)(J \mp \Lambda)(2J+1)}{2J(J+1)}$	$2J + 1$
$R, \Delta J = +1$	$\frac{(J+1)^2 - \Lambda^2}{J+1}$	$\frac{(J+1 \pm \Lambda)(J+2 \pm \Lambda)}{2(J+1)}$	$2J + 3$
$P+Q+R$	$2J + 1$	$2J + 1$	$3(2J + 1)$

Таблица 8.2: Факторы Хёнля-Лондона S_{HL}^k , для переходов в двухатомной молекуле $|J + \Delta J, \Lambda + \Delta\Lambda \rangle \leftarrow |J, \Lambda \rangle$, вычисленные по формуле (8.42).

Интенсивность вращательного перехода пропорциональна квадрату матричного элемента, усредненного по всем проекциям:

$$\begin{aligned}
 S(J) &= \sum_{M, M'} |\langle e', v', r' | d_0 | e, v, r \rangle|^2 = \sum_{M, M', k} (2J+1)(2J'+1) \left| \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Lambda' & -k & -\Lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M' & 0 & M \end{pmatrix} \right|^2 \bar{d}_k^2 = \\
 &= \frac{1}{3} \sum_{k=-1}^{k=+1} \bar{d}_k^2 \underbrace{(2J+1)(2J'+1) \left| \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Lambda' & -k & -\Lambda \end{pmatrix} \right|^2}_{S_{HL}^k},
 \end{aligned} \tag{8.42}$$

здесь при вычислении суммы по проекциям мы использовали правило (В.6). Зависящую только от квантовых чисел часть S_{HL}^k мы выделили снизу, она называется фактором Хёнля-Лондона¹⁴. Как следует из (8.42), $k = \Lambda' - \Lambda = \Delta\Lambda$. Факторы S_{HL}^k приведены в таблице 8.2.

Учет четности состояний.

В некоторых случаях факторы Хёнля-Лондона вычисляются сложнее, они равны $X S_{HL}^k$, где поправка X , учитывающая четности состояний, равна 1 или 2, она описана в секции 8.2.9.

Спонтанный распад и вынужденные переходы.

Множитель $1/3$ в (8.42) учитывает, что мы решали задачу о поглощении поляризованного лазерного излучения. И поэтому мы учитывали только одну поляризацию световой волны. А если бы мы рассматривали задачу о спонтанном распаде, то этого множителя не было бы, потому что возможны все три поляризации световой волны.

Если оба состояния — случай Гунда a .

Если мы рассматриваем переходы между состояниями, описываемыми случаем Гунда a , то в (8.42) следует заменить Λ на Ω и Λ' на Ω' .

Если оба состояния — случай Гунда b .

Если мы рассматриваем переходы между состояниями, описываемыми случаем Гунда b , то в (8.42) следует заменить J на N и J' на N' .

Переход между состояниями случай Гунда a — случай Гунда b .

В принципе, этот случай тоже описывается выражением (8.42), но пользоваться им неудобно. Более подробно этот случай будет рассмотрен дальше.

8.2.4 Независимость интенсивности колебательной полосы от температуры и давления

Пусть, для определенности, речь идет о вращательной структуре колебательного или электронно-колебательного спектра.

¹⁴1926, Hönl-London, [90]

Как показано в таблице 8.2, сумма переходов из данного вращательного состояния J в состояния $J' = J - 1, J, J + 1$ пропорциональна $(2J + 1)$, то есть количеству магнитных подуровней состояния J . Этот результат надо понимать так: какое бы ни было распределение по J (обычно оно статистическое, $f(J) = (2J + 1)e^{-BJ(J+1)/kT}$) вероятность ухода из каждого состояния J пропорциональна количеству его магнитных подуровней. И значит, суммарная вероятность ухода из данного колебательного состояния, или, что то же самое, интегральная интенсивность колебательно-вращательного (VR-) спектра, от этого распределения не зависит.¹⁵ В частности, не зависит от температуры газа.

Этот результат, в общем, очевиден: состояния с различными J различаются только скоростью вращения молекулы, а поскольку вращение молекул происходит на порядки медленнее процесса фотовозбуждения, то вероятность поглотить фотон не зависит от J . При этом надо помнить, что $(2J + 1)$ магнитных подуровней так устроены, что, если молекула имеет равную вероятность оказаться в любом из этих подуровней, то все направления ее оси в пространстве оказываются равновероятными.

Если молекулы вообще не вращаются, ни в основном, ни в возбужденном состояниях, но направления их осей изотропно, то у такого вещества вообще не будет вращательного спектра, но спектр поглощения будет, и его суммарная интенсивность будет такой же, как у газа.

Что касается уширения спектральной линии давлением, то обычно рассматривается два вида уширения — Лоренцевское и Доплеровское, и оба они не влияют на вероятность поглощения света по самой своей природе. Так, Доплеровское уширение — это только изменение частоты поглощаемого света за счет движения молекул, оно не влияет на вероятность поглощения света.

8.2.5 Как выглядят вращательные спектры двухатомных молекул

Положения линий вращательных спектров двухатомных молекул

Будем рассматривать спектры, формируемые в результате переходов между различными электронно-колебательными состояниями. Энергии вращательных термов линейных молекул даются уравнениями:

$$E_{rot} = \begin{cases} B_v N(N + 1) - D_v N^2(N + 1)^2 + \dots, & \text{случай Гунда b, } \Lambda = 0, \\ B_v [N(N + 1) - \Lambda^2] - D_v N^2(N + 1)^2 + \dots, & \text{случай Гунда b, } \Lambda \neq 0, \\ B_v [J(J + 1) - \Omega^2] - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots, & \text{случай Гунда a, } \Lambda \neq 0, S > 0, \end{cases} \quad (8.43)$$

где $J \geq |\Omega|$ и $N \geq |\Lambda|$.

Частоты линий в спектре определяются разностью энергий комбинирующих состояний. Например, если рассматривается чисто вращательный спектр или же верхнее и нижнее электронно-колебательные состояния имеют одинаковые параметры ($B_v = B'_v$, $D_v = D'_v$, $\Omega = \Omega'$), то вращательная структура дается равенством

$$h\nu_{rot} = E'_{rot} - E_{rot} = \begin{cases} -2B_v J + 4D_v J^3 + \dots, & \text{если } J' = J - 1, \\ 0 + \dots, & \text{если } J' = J, \\ 2B_v (J + 1) - 4D_v (J + 1)^3 + \dots, & \text{если } J' = J + 1, \end{cases} \quad (8.44)$$

штрихами, как обычно, отмечены параметры, относящиеся к верхнему (конечному) состоянию.

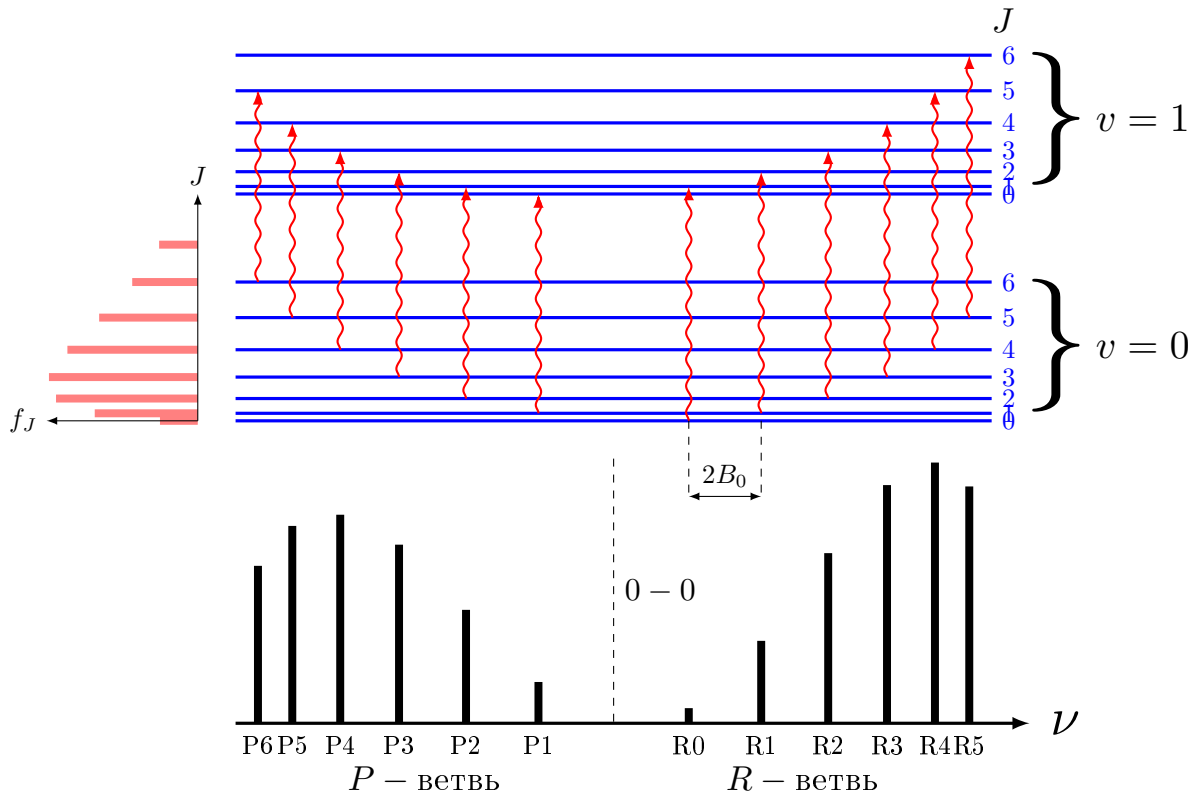
Так как обычно $D_v/B_v < 10^{-4}$, то вклад второго слагаемого достигает 10 % при $J > 25$. Таким образом, в хорошем приближении спектр представляет собой набор эквидистантных на шкале частот (энергий) линий, каждая из которых может быть однозначно задана квантовым числом J , см. таблицу (8.3) и рисунок (8.2). Спектр энергетических состояний в нашем приближении определяется четырьмя спектроскопическими постоянными — B'_v , D'_v , B_v и D_v , для определения которых достаточно регистрации положения нескольких линий. Естественно, что на практике проводят статистическую обработку всего полученного в эксперименте набора частот. Это в сочетании с высокой точностью определения

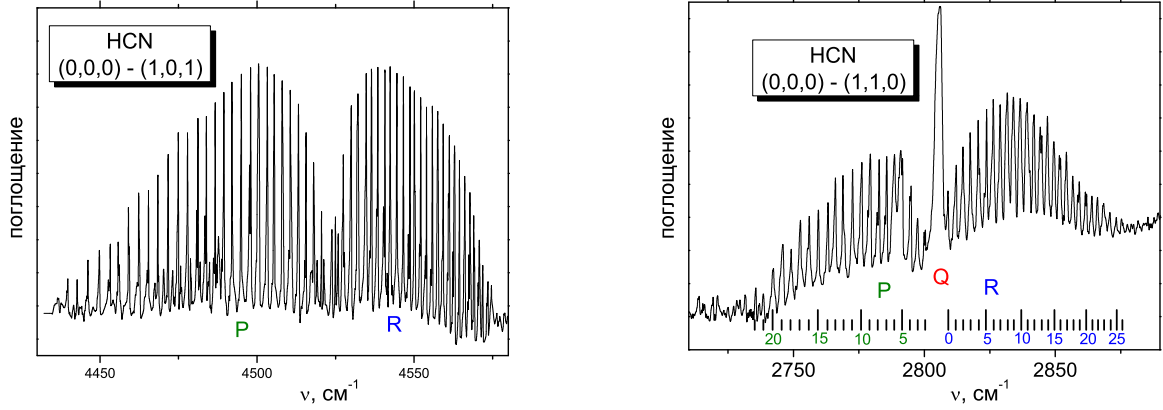
¹⁵Конечно, это рассуждение не учитывает тот факт, что разные переходы VR-спектра имеют разную частоту, а поскольку вероятность вынужденного перехода пропорциональна частоте, то интегральная интенсивность VR- спектра от распределения по J все-таки немного зависит.

Обозначение $\Delta J(J_{init})$	Вращ. переход $J_{init} \rightarrow J'_{final}$	Энергия перехода ΔE	$\Delta(\Delta E)$
P(3)	3 → 2	$\nu_{v'v} - 6B_0$	$2B_0$
P(2)	2 → 1	$\nu_{v'v} - 4B_0$	$2B_0$
P(1)	1 → 0	$\nu_{v'v} - 2B_0$	$4B_0$
R(0)	0 → 1	$\nu_{v'v} + 2B_0$	$2B_0$
R(1)	1 → 2	$\nu_{v'v} + 4B_0$	$2B_0$
R(2)	2 → 3	$\nu_{v'v} + 6B_0$	

Таблица 8.3: Первые P- и R-переходы колебательно-вращательного перехода. $\nu_{v'v}$ — разность колебательных энергий. В последнем столбце — разность значений предпоследнего столбца, она соответствует расстоянию между вращательными линиями.

частот в микроволновой области обеспечивает высокую точность определения вращательных спектроскопических констант. Например, в справочнике Хьюбера и Герцберга (1979г.) для молекулы CO приведены значения $B_e = 1.93128087 \text{ см}^{-1}$, $D_e = 6.12147 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Из значения постоянной B_e может быть рассчитан момент инерции для равновесной конфигурации молекулы. Для двухатомной молекулы $I_{\perp} = \mu R_e^2$ и, следовательно, непосредственно рассчитывается равновесное межатомное расстояние. В том же справочнике для CO приведено значение $R_e = 1.128323 \text{ \AA}$.





(а) Составная перпендикулярная полоса $(0,0,0) \rightarrow (1,0,1)$. На нее накладывается слабая полоса $(0,1,0) \rightarrow (1,1,1)$.
 (б) Составная перпендикулярная полоса $(0,0,0) \rightarrow (1,1,0)$. На нее накладывается слабая полоса $(0,0,0) \rightarrow (1,1,0)$, Q -ветвь которой сдвинута влево.

Рис. 8.3. Обратите внимание, что Q -ветвь в одном случае есть, а в другом — нет. Возбуждение деформационного колебания приводит к возникновению вращательного момента вдоль оси молекулы, см. раздел 8.1.1, что, согласно правилам отбора, см. 8.2, приводит к появлению Q -полосы. (р.280 [25])

Рис. 8.2. Вращательный спектр двухатомной молекулы, не имеющей Q -ветви. $B_0 = B_1 = 0.1 \text{ см}^{-1}$, $D_0 = D_1 = 3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $T = 3 \text{ К}$. Слева показано Больцмановское распределение, вычисленное по формуле (8.45). Согласно таблице 8.2, интенсивности P и R переходов при одинаковом начальном J пропорциональны J и $J + 1$, соответственно.

Интенсивности вращательных линий двухатомных молекул

Распределение интенсивности во вращательном спектре поглощения определяется зависимостью вероятностей переходов от J согласно выражению (8.42), и населенностью f_J начальных для переходов состояний. Если поглощающие свет молекулы находятся в термодинамическом равновесии, то распределение f_J — больцмановское:

$$f_J = f_{ns} \frac{2J+1}{Z_r} e^{-BJ(J+1)/kT}, \tag{8.45}$$

$$Z_r \equiv \sigma_n \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-BJ(J+1)/kT} \approx \sigma_n (kT/B + 1/3 + \dots), \tag{8.46}$$

где Z_r — вращательная сумма состояний, а f_{ns} и σ_n — фактора, учитывающие ядерную статистику. Эти фактора равны единице для всех молекул, кроме симметричных с эквивалентными ядрами (CO_2 , HCCH , PCCP). Если такие ядра имеются, то $\sigma_n = 2$, а фактор f_{ns} в простейшем случае двух эквивалентных ядер равен либо $(I+1)/I$, либо $I/(I+1)$, в зависимости от вращательного и колебательного квантовых чисел, а также от того, являются ли ядра бозонами или фермионами, см. секцию 8.2.7.

Естественно, что $\sum_{J=0}^{\infty} f_J = 1$. Множитель $(2J+1)$ учитывает степень вырождения вращательных состояний по магнитному квантовому числу. В принципе, есть еще вырождение по спину и орбитальному моменту, равные $(2S+1)(2-\delta_{\Lambda,0})$, которое надо учитывать, например, при расчете разности населенностей состояний с разными Λ .

Населенность f_J является основным фактором, влияющим на распределение интенсивности в спектрах поглощения, т.к. зависимость вероятностей переходов от J более слабая, см. (8.42). Качественная

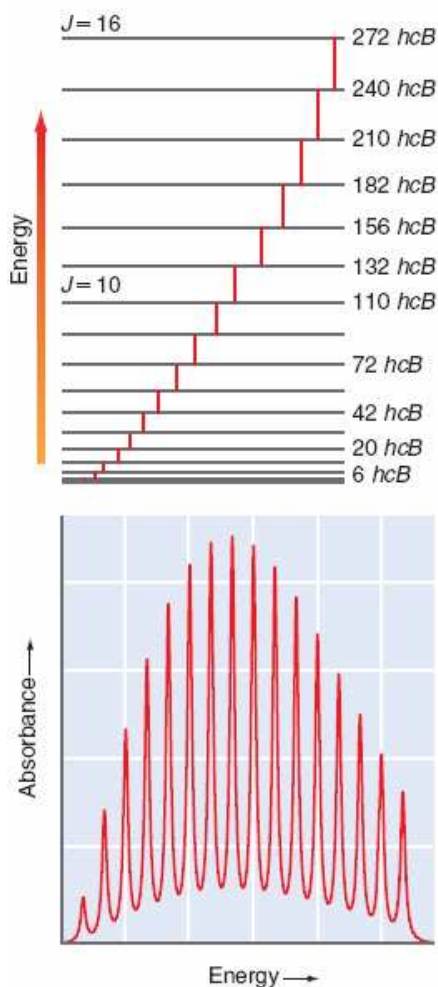


Рис. 8.4. Чисто вращательный спектр двухатомной молекулы.

картина колебательно-вращательного спектра поглощения линейной молекулы приведена на рис. 8.3 слева и на рис. 8.2.

Чисто вращательные спектры выглядят иначе, чем V,R- или E,V,R-спектры, см. рис. 8.4. Прежде всего, в них есть только R-полоса, потому что переходы с $\Delta J < 0$ невозможны: конечное состояние населено больше, чем начальное. Во-вторых, нельзя пренебречь разностью населенностей между начальным и конечным состояниями.

Другие особенности вращательных спектров:

- 1) обычно интенсивнее V,R-спектров, см. (8.21),
- 2) из-за маленькой частоты перехода мала Доплеровская ширина линии, и поэтому достигается высокая точность определения положения спектральных линий.

Как идентифицировать V,R-спектр по расстоянию между P и R-ветвями.

Отмечу, что для состояний с $\Lambda(\Omega) \neq 0$ в спектре должны отсутствовать несколько первых линий с $J < \Lambda(\Omega)$. Если спектр надежно идентифицирован, то по числу отсутствующих линий определяют значения квантовых чисел $\Lambda(\Omega)$ электронного (вибронного) состояния.

Условие наличия Q-ветви.

Как видно из таблицы (8.2), Q-ветвь есть всегда для переходов с $\Delta \Lambda = \pm 1$. То есть, это электронные переходы типа $\Sigma - \Pi$ или переходы в состояние с колебательным моментом.

Но Q -ветвь есть и для переходов с $\Delta\Lambda = 0$, для этого молекуле просто надо иметь хоть какой-нибудь ненулевой момент вдоль оси молекулы. Например, это электронные переходы типа $\Pi - \Pi$ или переходы между состояниями с одинаковым ненулевым колебательным моментом.

Например, на рисунке 8.3 справа показан колебательный переход в молекуле HCN, в котором возбуждается деформационное колебание. Естественно, что такой переход имеет Q -ветвь.

8.2.6 Диаграмма Фортра. Кант полосы.

Для двухатомных молекул в пренебрежении центробежными поправками частоты линий определены

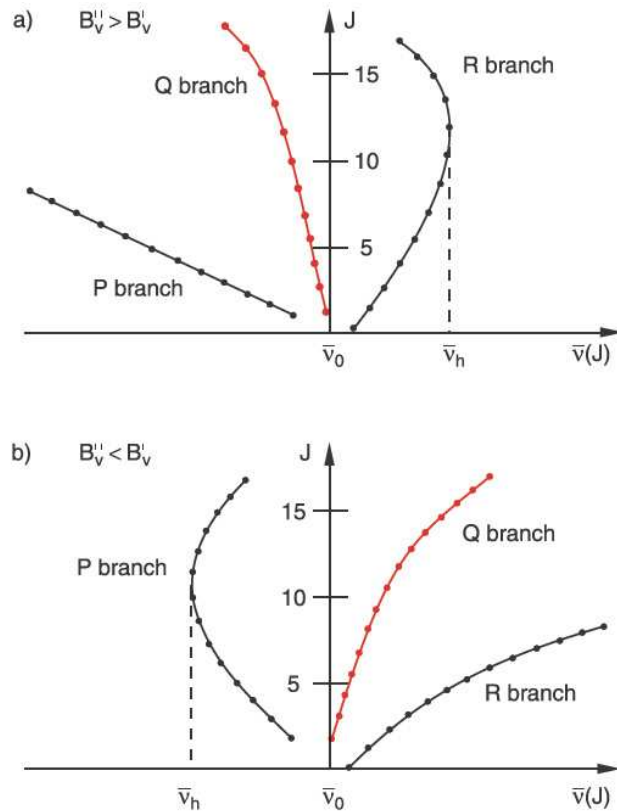


Рис. 8.5. Диаграммы Фортра. а) $B'_v \gg B''_v$ б) $B'_v \ll B''_v$.

соотношением:

$$\nu = \nu_{v'v''} + B'_v J'(J' + 1) - B''_v J''(J'' + 1), \quad (8.47)$$

где J' и J'' — вращательные числа верхнего и нижнего состояний. В этом выражении $\nu_{v'v''}$ — частота колебательного перехода (начало полосы, нулевая линия полосы). В отличие от вращательных спектров теперь $B'_v \neq B''_v$, а $B'_v > B''_v$, так как вращательная постоянная растет при увеличении колебательного возбуждения. Правила отбора — $\Delta J = \pm 1$ как в поглощении, так и в излучении.

Совокупность линий, соответствующих переходам с $\Delta J = 1$, образует R -ветвь линий с частотами:

$$\nu_R = \nu_{v'v''} + B'_v(J + 1)(J + 2) - B''_v J(J + 1) = \nu_{v'v''} + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2 \quad (8.48)$$

$J = 0, 1, 2, \dots$ Переходы с $\Delta J = -1$ формируют P -ветвь линий с частотами:

$$\nu_P = \nu_{v'v''} - (B'_v + B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2, \quad (8.49)$$

$J = 1, 2, 3..$ При $B'_v > B''_v$ каждое из этих уравнений является параболой $\nu(J)$, см. рис. 8.5, которая называется диаграммой Фортра.¹⁶ Пример такого спектра представлен на рис. 8.6. Причем этот спектр — колебательно-вращательный, но очень сильно оберточный, за счет чего и возникла большая разница между вращательными постоянными B'_v и B''_v .

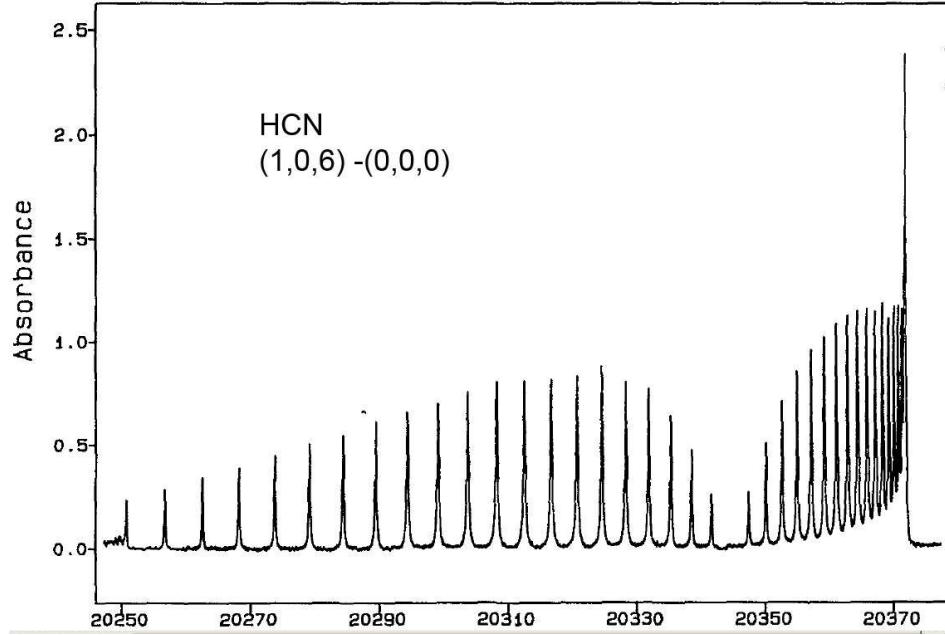


Рис. 8.6. Кант полосы в спектре HCN на составном-обертоновом переходе $(1, 0, 6) \leftarrow (0, 0, 0)$ [91].

8.2.7 Влияние ядерной статистики на населенность вращательных уровней

Общее правило:

$$\varepsilon = \varepsilon_I (-1)^J \quad (8.50)$$

здесь ε — четность полной волновой функции, ε_I — четность спиновой волновой функции, и $(-1)^J$ — четность электронной вращательной волновой функции.

Величина ε определяется по принципу Паули:

если поменять местами два ядра-фермиона ($S = 1/2, 3/2, \dots, \dots$), то ядерная волновая функция умножается на $\varepsilon = -1$,

а если поменять местами два ядра-бозона ($S = 1, 2, \dots, \dots$), то $\varepsilon = +1$.

Про четность ядерной спиновой волновой функции известно, что

$$\frac{N^+}{N^-} = \frac{I+1}{I}, \text{ для фермионов,} \quad (8.51)$$

$$\frac{N^+}{N^-} = \frac{I}{I+1}, \text{ для бозонов,} \quad (8.52)$$

где N^+ и N^- — количество ядерных состояний с положительной и отрицательной перестановочной четностью.

Классический пример:

Спин ядра водорода равен $1/2$, и поэтому суммарный ядерный спин равен либо $I = 0$, либо $I = 1$. В первом случае ядерная спиновая волновая функция антисимметрична, и это — параводород, во втором

¹⁶Fortrat

случае — симметрична, и это — ортоводород. При достаточно высоких температурах ортоводорода в три раза больше, чем параводорода.

Для ортоводорода получается: $J = 1, 3, 5 \dots$, а для параводорода — $J = 0, 2, 4 \dots$,

8.2.8 Связь между случаями Гунда a и b , молекула с $\Lambda \neq 0$, $S \neq 0$.

Мы рассматриваем молекулу с $S \neq 0$ и $\Lambda \neq 0$. Например, в состоянии ${}^2\Pi$. Базисные функции — $|J, S, L, \Omega, \Sigma, \Lambda \rangle$. Простейший Гамильтониан состоит из вращательного и спин-орбитального взаимодействий:

$$\hat{H}_{rot} + \hat{H}_{so} = B(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 + A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (8.53)$$

где в случае Гунда a должно быть $A \gg B$, а в случае Гунда b должно быть $A \ll B$. Если учесть этот Гамильтониан, то хорошими квантовыми числами остаются J, L, S и Ω . Преобразуем его

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{so} &= B(\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2) - 2B(\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}) - 2B(\mathbf{J} \cdot \mathbf{L}) + 2B(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) + A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \\ &= B(\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2) + B\mathbf{L}^2 - 2B(\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}) - 2B((\mathbf{L} + \mathbf{S}) \cdot \mathbf{L}) + 2B(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) + A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \\ &= B(\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2) - B\mathbf{L}^2 - 2B(\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}) + A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \end{aligned} \quad (8.54)$$

Учтем, что $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \Lambda\Sigma + L_xS_x + L_yS_y$, и $\mathbf{L}^2 = \Lambda^2 + L_xL_x + L_yL_y$, здесь последние два слагаемых не равно нулю только для $\Delta\Lambda = \pm 1$, и поэтому мы их не будем учитывать. Получаем

$$\hat{H} = B[J(J+1) + S(S+1) - 2\Omega\Sigma - \Lambda^2] - 2B(J_xS_x + J_yS_y) + A\Lambda\Sigma. \quad (8.55)$$

Матричные элементы от второго слагаемого недиагональны, они связывают состояния Ω и $\Omega \pm 1$. Их можно вычислить и напрямую, и по теореме Вигнера-Эккарта. Например, учтем, что $J_1 = J_x + iJ_y$ и $J_{-1} = J_x - iJ_y$, см. (B.1), и аналогичные равенства для оператора спина, и получим

$$J_xS_x + J_yS_y = [(J_1 + J_{-1})(S_1 + S_{-1}) - (J_1 - J_{-1})(S_1 - S_{-1})]/4 = (J_1S_{-1} + J_{-1}S_1)/2. \quad (8.56)$$

Теперь учтем свойство (B.2) $J_{\pm 1}|J, M \rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}|J, M \pm 1 \rangle$, и аналогичное свойство для спина, и получим

$$\langle J, S, \Omega, \Sigma | (J_1S_{-1} + J_{-1}S_1) | J, S, \Omega + 1, \Sigma + 1 \rangle = \underbrace{\sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega+1)}}_{\equiv J_{\perp}} \underbrace{\sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)}}_{\equiv S_{\perp}}, \quad (8.57)$$

здесь внизу показаны новые обозначения J_{\perp} и S_{\perp} .

Итак, матрица Гамильтона для $S = 1/2$ имеет вид (подразумевается, что $\Sigma = -1/2$):

	${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega}, \Sigma$	${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega+1}, \Sigma + 1$
Ω	$B[J(J+1) + S(S+1) - 2\Omega\Sigma] + A\Lambda\Sigma$	$-BJ_{\perp}S_{\perp}$
$\Omega + 1$	$-BJ_{\perp}S_{\perp}$	$B[J(J+1) + S(S+1) - 2(\Omega+1)(\Sigma+1)] + A\Lambda(\Sigma+1)$

Собственные значения этой матрицы — это электронно-вращательные уровни, корреляции между случаями $A \gg B$ и $A \ll B$ изображены на рис. 8.7.

Спин-орбитальные расщепления бывают разные. Например, в молекуле $\text{NO}(v=0)$ величина расщепления ${}^2\Pi_{1/2}$ - ${}^2\Pi_{3/2}$ равна $A_0 = 119.82 \text{ см}^{-1}$. Поскольку $A_0 > 0$, то основной терм — ${}^2\Pi_{1/2}$. А в радикалах OH , BrO и IO эти расщепления равны $A_0 = -139.21, -815, \approx -2330 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

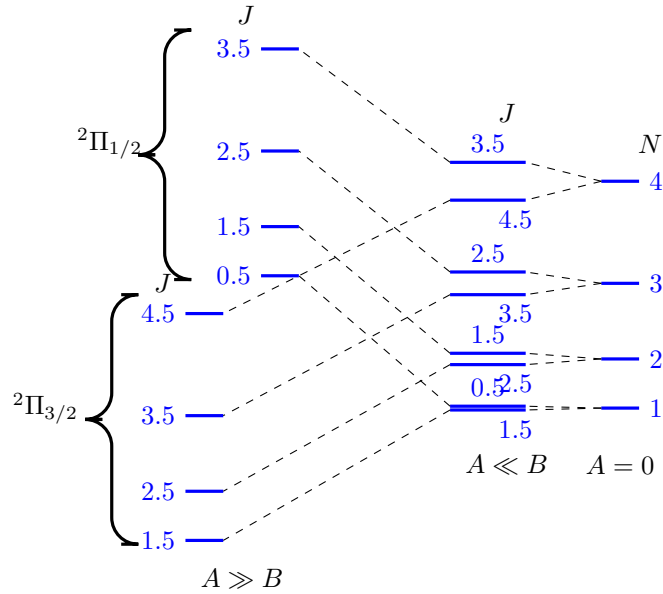


Рис. 8.7. Корреляция между электронно-вращательными состояниями в случаях Гунда *a* и *b* для молекулы в электронном состоянии ${}^2\Pi$. Слева направо уменьшается A при постоянном значении B .

8.2.9 * Λ -удвоение

Рассмотрим случай Гунда *a*. [92] Базисные волновые функции можно записать так:¹⁷

$$|\Lambda, s, v \rangle |S, \Sigma \rangle |J, \Omega \rangle \quad (8.58)$$

где $s = 0$ для всех состояний кроме состояния Σ^- , для которого $s = 1$; v — колебательное число. Оператор инверсии координат электронов E^* действует так:

$$E^*|\Lambda, s, v \rangle = (-1)^{\Lambda+s} |-\Lambda, s, v \rangle, \quad (8.59)$$

$$E^*|S, \Sigma \rangle = (-1)^{S-\Sigma} |S, -\Sigma \rangle, \quad (8.60)$$

$$E^*|J, \Omega \rangle = (-1)^{J-\Omega} |J, -\Omega \rangle, \quad (8.61)$$

В результате, имеющие определенную четность волновые функции имеют вид:

$$|\Lambda, s, v, S, \Sigma, J, \Omega \rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\delta}} \left\{ |\Lambda, s, v \rangle |S, \Sigma \rangle |J, \Omega \rangle + \varepsilon (-1)^{s+int(S)} |-\Lambda, s, v \rangle |S, -\Sigma \rangle |J, -\Omega \rangle \right\}, \quad (8.62)$$

где

$$\delta \equiv \delta_{\Lambda,0} \delta_{\Omega,0}, \quad (8.63)$$

а ε — четность уровня: уровни с $\varepsilon = 1$ и $\varepsilon = -1$ обозначаются e и f , соответственно. Слагаемое $int(S)$ — это целая часть числа S , мы воспользовались тем, что $int(S) = int(J)$.

Дальше очевидно :)

В результате использования этих функций факторы Хёнля-Лондона вычисляются сложнее, они равны $X S_{HL}^k$, где поправка X , учитывающая четности состояний, равна

$$X = \begin{cases} 1 + \delta' + \delta - 2\delta'\delta, & \text{для случая Гунда a} \\ 1 + \delta_{\Lambda,0} + \delta_{\Lambda',0} - 2\delta_{\Lambda',0}\delta_{\Lambda,0}, & \text{для случая Гунда b} \end{cases} \quad (8.64)$$

Спектроскопическая регистрация Λ -удвоения в радикале ОН показано на рисунке 8.8. Этот рисунок

¹⁷Предполагается, что $\Omega \geq 0$ и $\Lambda \geq 0$.

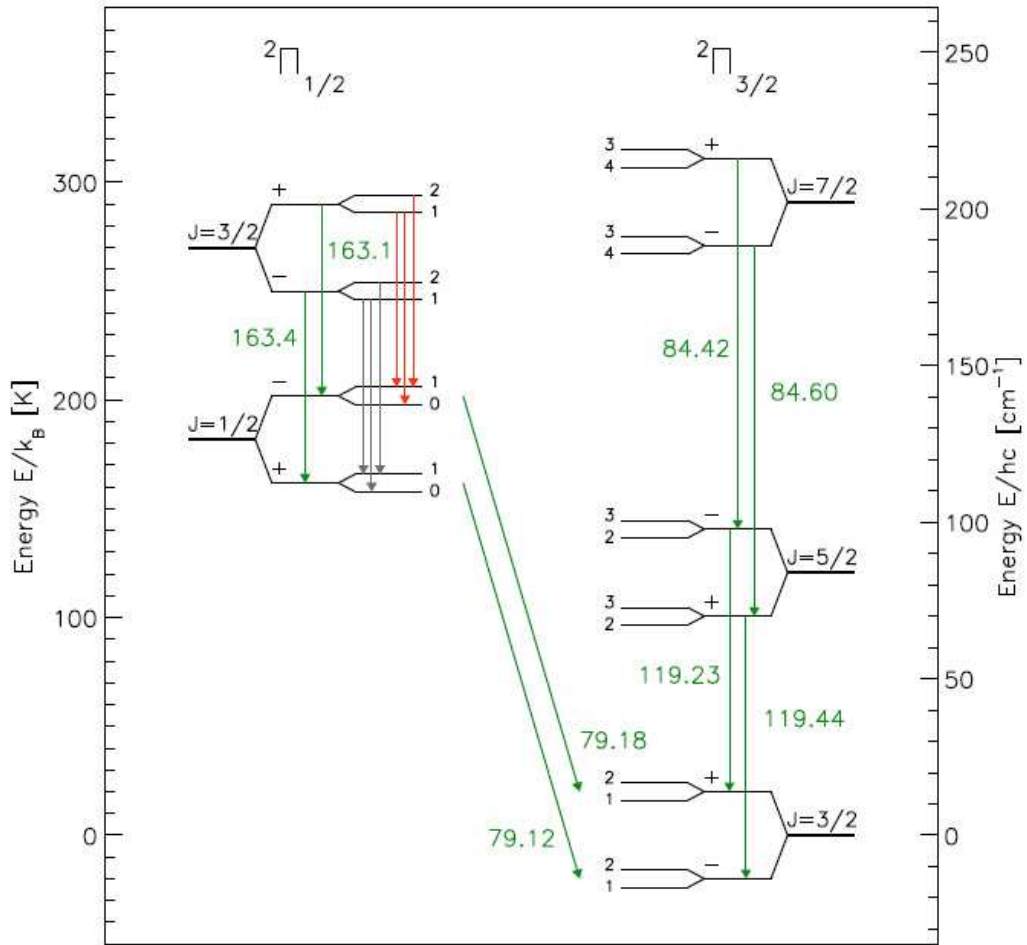


Рис. 8.8. Нижние уровни молекулы ОН. Красным и зеленым показаны зарегистрированные в работе [93] переходы. Сверхтонкие расщепления и Λ-удвоения показаны не в масштабе, они возникают из-за спина ядра водорода, равного $I = 1/2$.

взяты из недавней работы [93], в которой изучалось образование воды в частях Галактики, где формируются новые звезды (young stellar objects).¹⁸ Радикалы ОН регистрировались на переходах вблизи 79, 84, 119 и 163 мкм, причем в последнем случае наблюдались все компоненты триплета. Также наблюдалось излучение ионов О I на переходах вблизи 63.18 и 145.53 мкм ($^3P_1 - ^3P_2$ и $^3P_0 - ^3P_2$, соответственно). Сравнение интенсивностей всех этих сигналов позволило выяснить, например, температуры газов (получилось 180-320 К) в районах формирования новых звезд.

У каждой компоненты Λ-дуплета обозначена четность (+ или -), причем переходы возможны только между компонентами разной четности.

8.2.10 * Ненормальные коммутационные соотношения

Моменты **J** и **N** удовлетворяют обычным коммутационным соотношениям,¹⁹

$$[J_X, J_Y] = J_X J_Y - J_Y J_X = iJ_Z, \dots \tag{8.65}$$

¹⁸В статье 63 соавтора!

¹⁹Троеточием здесь и дальше в этой секции мы обозначаем набор аналогичных выражений. Например, в данном случае они получаются перестановками по кругу X-Y-Z.

если система координат — лабораторно-фиксированная (ЛСК). Если перейти в молекулярно-фиксированную систему координат (МСК),

$$\tilde{J}_x = \cos_{xX} J_X + \cos_{xY} J_Y + \cos_{xZ} J_Z, \dots \quad (8.66)$$

то определенные в МСК проекции удовлетворяют необычным коммутационным соотношениям,

$$[\tilde{J}_x, \tilde{J}_y] = -i\tilde{J}_z, \dots, \quad (8.67)$$

и в результате не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к неприводимым тензорным операторам (НТО). Здесь индексы с большими буквами относятся к ЛСК, а индексы с маленькими буквами — к МСК, тильдой обозначены моменты, определенные в МСК.

И в результате надо помнить, что момент \mathbf{J} в случае Гунда a и момент \mathbf{N} в случае Гунда b — не НТО. А, например, \mathbf{L} и \mathbf{S} — это НТО, потому что переход из ЛСК в МСК осуществляется по формулам

$$\tilde{L}_x = \cos_{xX} L_X + \cos_{xY} L_Y + \cos_{xZ} L_Z, \dots \quad (8.68)$$

Разница между соотношениями (8.66) и (8.68) состоит в том, что в первом случае каждое слагаемое суммы состоит из двух множителей, и каждый множитель зависит от углов Эйлера,²⁰ а во втором случае — зависит только один.

Это усложняет жизнь. Пусть, например, мы хотим вычислить матричный элемент от скалярного произведения $\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$. Для этого придется вычислять не в МСК, где из \mathbf{J} нельзя сделать НТО, а в ЛСК:

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} = \sum_Q (-1)^Q T_Q^{(1)}(\mathbf{J}) \tilde{T}_{-Q}^{(1)}(\mathbf{S}) \stackrel{?}{=} \sum_q (-1)^q \tilde{T}_q^{(1)}(\mathbf{J}) \tilde{T}_{-q}^{(1)}(\mathbf{S}). \quad (8.69)$$

Учтем, что для спина можно ввести НТО в МСК, и перейти из МСК в ЛСК по обычным правилам:

$$T_Q^{(1)}(\mathbf{S}) = \sum_q D_{Q,q}^{1*}(\omega) \tilde{T}_q^{(1)}(\mathbf{S}).$$

Подставляем это выражение в скалярное произведение (8.69) в ЛСК, после чего получим:

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} = \sum_Q (-1)^Q T_Q^{(1)}(\mathbf{J}) \left[\sum_q D_{-Q,q}^{1*}(\omega) \tilde{T}_q^{(1)}(\mathbf{S}) \right] = \sum_q \tilde{T}_q^{(1)}(\mathbf{S}) J_q.$$

Введенная здесь величина

$$J_q \equiv \left[\sum_Q (-1)^Q T_Q^{(1)}(\mathbf{J}) D_{Q,q}^{1*}(\omega) \right] \quad (8.70)$$

формально совпадает с q -компонентой в МСК, при этом не являясь компонентой НТО. Но можно доказать,^[88] что ее матричные элементы удовлетворяют теореме Вигнера-Эккарта, и поэтому пользоваться вектором \mathbf{J} в МСК можно, только не называя этот вектор НТО.

Теоретические вопросы для экзамена

8.1. Вращательные энергетические уровни и переходы между ними в двухатомной молекуле. Вывод коэффициентов Хенля-Лондона. От чего зависит наличие в спектре Q -полосы. Диаграмма Фортра.

²⁰ Euler (1707-1783) — петербургский академик немецкого происхождения. Полжизни провел в России.

Задачи к главе 8

Звездочками и красным цветом отмечены задачи для домашней работы. Синим — задачи с приведенными в разделе 12.1 решениями.

- 8.1 8.46 Найти несколько первых слагаемых в статсумме двухатомной молекулы Σ_g^+ в случае 1) очень низких температур 2) очень высоких температур.
- 8.2 Найти, какая доля двухатомных молекул находится в первом колебательно-возбужденном состоянии. Ангармонизмом пренебречь.
- 8.3 В колебательно-вращательном спектрах молекул C_2H_2 и C_2D_2 интенсивности вращательных линий в P - R -ветвях чередуются — сильная, слабая, сильная, слабая, ... Найти среднее отношение интенсивностей между соседними вращательными линиями с четными и нечетными вращательными числами N .
- 8.4 У молекул CO_2 , согласно ядерной статистике, возможны только вращательные состояния с четными J . Значит ли это, что в колебательно-вращательных спектрах P - и R -ветви невозможны? Ведь в результате таких переходов образуются состояния с нечетными J .
- 8.5 Имеются колебательно-вращательные спектры двухатомной молекулы симметрии Σ_g^+ . Найти значение вращательного числа N , при котором достигается максимумы R -полосы в каждом из этих двух случаев.
- 8.6 Взять спектр молекулы CO из WebOfChemistry (NIST) около 2144 см^{-1} . Рассчитать силу колебательного перехода. Сравнить с литературой. Объяснить расхождение. (Интенсивность ИК-полосы равна $A = 26.7 \times 10^{-8}\text{ см}^2/(\text{сек} \cdot \text{молекула})$ [94])
- 8.7 Взять спектр молекулы CO_2 из WebOfChemistry (NIST) около 667 см^{-1} . Рассчитать силу колебательного перехода. Сравнить с литературой. Объяснить расхождение. (Интенсивность ИК-полосы равна $A = 27 \times 10^{-8}\text{ см}^2/(\text{сек} \cdot \text{молекула})$ [94])

Тема 9

Теория групп

9.1 Теория Гиллеспи-Найхолма

По результатам исследований одного британского университета, не имеет значения, в каком порядке расположены буквы в слове. Главное, чтобы первая и последняя буквы были на месте. Остальные буквы могут сдвигаться в любом беспорядке - всё равно текст читается без проблем. Печирной эогто явятеся то, что мы читаем не каждую букву по отдельности, а все слово целиком. Вот такая тема.

Новости науки

9.1.1 Основные идеи подхода Р. Гиллеспи и Р. Найхолма (1957)

¹ 1) Конфигурация связей многовалентного атома (или иона) обуславливается исключительно числом связывающих и несвязывающих электронных пар в валентной оболочке центрального атома А. Геометрическая конфигурация окружения этого атома обозначается AX_mE_n , где X и E — связывающие и несвязывающие электронные пары, соответственно.

2) Ориентация электронных пар X и E определяется максимальным взаимным отталкиванием. Задача о расположении расталкивающихся электронных пар эквивалентна задаче размещения нескольких частиц на поверхности сферы при их максимальном удалении друг от друга. Эта задача решается строго для числа частиц от 2 до 12 и дает следующий результат см. также рис. 9.1:

$n + m$	Конфигурация AX_mE_n
2	Линейная
3	Равносторонний треугольник
4	Тетраэдр
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр
7	Октаэдр с дополнительной вершиной
8	Квадратная антипризма
9	Треугольная призма с тремя дополнительными вершинами
10	Квадратная антипризма с двумя дополнительными вершинами
11	Икосаэдр без одной вершины
12	Икосаэдр

3) Структура AX_mE_n задается только σ -связями, π -связи не учитываются.

¹page 397 [17]

Общее число электронных пар.	Геометрия 0 свободных пар	1 свободная пара	2 свободные пары	3 свободные пары
2	 Линейная			
3	 Равносторонний треугольник	 Искаженная		
4	 Тетраэдр	 Тригональная пирамида	 Искаженная	
5	 Тригональная бипирамида	 Квадратная пирамида	 Искаженная	
6	 Октаэдр	 Квадратная пирамида		
7	 Пентагональная бипирамида	 Пентагональная пирамида		

Рис. 9.1. Структуры молекул типа AX_mE_n.

4) Суммарное количество электронных пар N и количество неподеленных электронных пар N_E вычисляются так:

$$N = (N_{A(sp)} + N_B - Z - N_{A(\pi)})/2, \quad (9.1)$$

$$N_E = N - N_B, \quad (9.2)$$

$N_{A(sp)}$ — количество внешних s - и p -электронов атома А, N_B — количество соседних атомов, Z — заряд молекулы (0 для нейтральной молекулы), $N_{A\pi}$ — количество π -связей атома А.

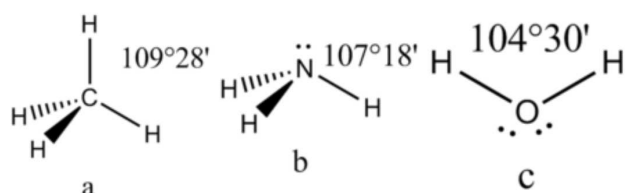


Рис. 9.2. Неподделенная пара отталкивается сильнее связывающей пары.

5а) Сила отталкивания электронных пар в данной валентной оболочке понижается в следующем порядке: неподделенная пара — неподделенная пара (E—E) > неподделенная пара — связывающая пара (E—X) > связывающая пара — связывающая пара (X—X), см. рис. 9.2. Это связано с тем, что неподделенная электронная пара находится в поле только одного положительного атомного остова и, следовательно, более диффузна, чем связывающая электронная пара, испытывающая сжатие полем зарядов двух атомных остовов.

Вследствие этого, неподделенные электронные пары всегда находятся на оси, перпендикулярной плоскости, если в плоскости больше трех атомов, и занимают экваториальные положения, если в плоскости три атома, см. рис. 9.1.

5б) Чем больше электроотрицательность соседа, тем слабее его сила отталкивания, потому что электроотрицательность — это способность атома притягивать к себе электронное облако связывающей пары, что можно представить как дополнительное сжатие этого облака. Например, угол H—N—H в молекуле NH₃ (107°) больше угла F—N—F в молекуле NF₃ (102°), потому что фтор электроотрицательнее водорода.

5с) Две электронные пары двойной связи или три электронные пары тройной связи занимают больший объем, чем электронная пара одинарной связи. Например, в молекулах типа X₂CO и X₂C=CH₂, угол X—C—X всегда меньше 120° (X=H,F,Cl,Br,I).

6) Ограничения теории: неприменима к радикалам.

2

9.1.2 Применение правил Гиллеспи-Найхолма в сложных случаях

Выводы теории Гиллеспи-Найхолма легко экстраполируются на более сложные молекулы и ионы, чем рассмотренные выше. В каждом случае необходимо выделить фрагмент, содержащий центральный атом, координирующий около себя другие атомы или их группировки, и установить число и тип окружающих данный атом электронных пар. Таким образом, нетрудно определить, например, структуру молекулы P₄. Каждый атом фосфора в ней имеет три соседа и, кроме того, сохраняет одну неподделенную электронную пару. И значит, электронные пары каждого атома P образуют тетраэдр, см. рис. 9.3).

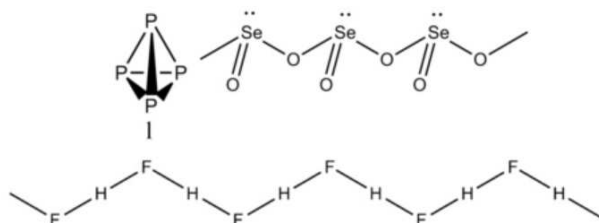


Рис. 9.3. Метод Гиллеспи-Найхолма: должна реализоваться тетраэдрическая конфигурация осей электронных пар.

²Весьма возможно, что сейчас вся эта теория называется valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) model (pronounced “vesper”)

Таким же образом приходим к пирамидальной конфигурации связей атома селена в полимерном диоксиде селена $(\text{SeO}_2)_n$, угловой структуре полимерной цепи кристалла HF, см. рис. 9.3).

Положения теории Гиллеспи-Найхолма полезны при определении строения не только стабильных молекул и ионов, но также для описания относительной ориентации групп в метастабильных комплексах и даже переходных состояниях реакций присоединения, замещения. Так, например, в полном согласии с данными строгих расчетов предсказывается тригонально-бипирамидальное строение переходного состояния в реакции бимолекулярного замещения на sp^3 -углеродном центре (рис. 9.4):

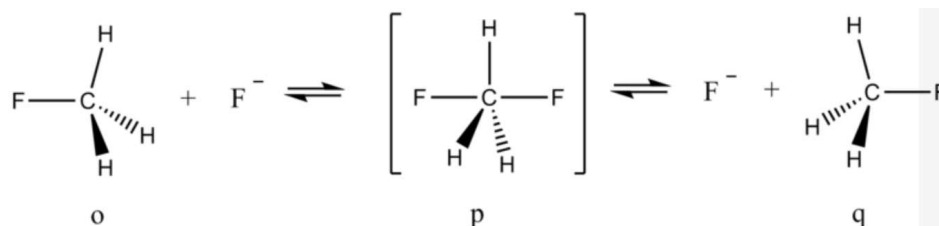


Рис. 9.4. Метод Гиллеспи-Найхолма: предсказывается тригонально-бипирамидальное строение переходного состояния, потому что в нем центральный атом углерода имеет пять электронных пар.

9.1.3 Недостатки теории Гиллеспи-Найхолма и отклонения от ее предсказаний

1) Теория неприменима к описанию строения радикалов: получается полуцелое число электронных пар. Например, H_3 — плоский, а CF_3 — пирамидальный.

2) Даже для стабильных молекул ошибочные предсказания вполне могут быть. Другой пример: NO_2^+ по теории — линейная, а в жизни — изогнутая.

3) Теория иногда дает неверное описание электронных пар: в H_2O предсказывается тетраэдр, а на самом деле — треугольник с одной орбиталью перпендикулярной плоскости треугольника.

4) Участие d -орбиталей в связях также может приводить к ошибочным предсказаниям. Например, SbCl_6^{3-} , SeCl_6^{2-} и TeCl_6^{2-} — октаэдры, хотя у них по 7 электронных пар. Другой пример — $\text{Cs}_2[\text{XeF}_8]^{2-}$: девять электронных пар, но, вопреки теории — квадратная антипризма. Причина отмеченных отклонений состоит в том, что одна из валентных электронных пар, а именно ns^2 , сильно локализована и по своим свойствам резко отличается от характеристик остальных электронных пар.

Другой пример: молекулы BeX_2 — линейны ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а молекулы BaX_2 — изогнуты. Соответственно, среди молекул MgX_2 , CaX_2 , SrX_2 есть и линейные, и изогнутые. (чем электроотрицательнее X — тем изогнутее). Это связано с тем, что в ряду $\text{Be} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ (возрастание порядкового номера элемента) орбитали центрального атома переходят от sp -типа к sd -типу.

5) Строение SF_6 теория предсказывает верно (октаэдр), но одна s -орбиталь и $3p$ -орбитали могут образовать только 4 σ -связи, а для образования 6-ти таких связей надо привлекать d -электроны.

6) Большие расхождения с предсказаниями теории наблюдаются для соединений с высокополярными связями, близкими к ионному типу. Так, молекула Li_2O , относящаяся к типу AX_2E_2 , имеет не угловую, а линейную форму. Последнее понятно из электростатических соображений, если представить Li_2O в форме ионной структуры $\text{Li}^+ \text{O}^{2-} \text{Li}^+$.

7) В теории характеристики заместителей X фактически не принимаются во внимание. Кроме неправильных предсказаний для ионных соединений, это ведет к неточному предсказанию и для соединений, в которых X представляет собой π -сопряженную систему. Так, анионы AX_3E типа $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ имеют не ожидаемую пирамидальную, а плоскую форму вследствие того, что последняя обеспечивает лучшие условия для включения неподеленной электронной пары в общую π -систему.

Несмотря на отмеченные недостатки, теория Гиллеспи-Найхолма может служить примером простой и эффективной теоретической концепции, позволяющей предвидеть главные детали молекулярной структуры без проведения трудоемких расчетов.

9.2 Как определить группу симметрии молекулы

9.2.1 Операции симметрии

E — тождественное преобразование,
 C_n — поворот вокруг оси на угол $2\pi/n$ вокруг центра тяжести,
 σ — плоскость симметрии,
 σ_v — вертикальная (содержит ось симметрии, vertical),
 σ_h — горизонтальная (horizontal),
 σ_d — вертикальная плоскость, проходящая через ось симметрии высокого порядка C_n и по биссектрисе между двумя осями C_2 , эти две перпендикулярны C_n , (Dihedral mirror plane)
 i — инверсия,
 S_n — зеркальная поворотная ось (последовательный поворот вокруг C_n и зеркальное отображение σ_h).
 Кстати, $S_1 = \sigma$, $S_2 = i$.

Каждой операции симметрии соответствует тождественное преобразование. Полный набор операций симметрии составляет группу. Группы симметрий молекул называются точечными группами, т.е. при осуществлении операций симметрии центр масс не меняет своего положения.

9.2.2 Классы точечных групп

C_{nh} — старшая поворотная ось C_n и есть плоскость симметрии, перпендикулярная главной оси.
 Пример: $V(OH)_3 \rightarrow (C_{3h})$.

C_{nv} — группа симметрии правильной пирамиды, содержащая ось C_n и вертикальную плоскость, проходящую через эту ось. Пример: $NH_3 \rightarrow (C_{3v})$.

D_n — группа симметрии "скрученного цилиндра". Главная ось C_n и перпендикулярные ей оси второго порядка.

D_{nh} — группа симметрии D_n , к которой добавлена горизонтальная плоскость симметрии. Пример: $C_6H_6 \rightarrow (D_{6h})$.

D_{nd} — группа симметрии D_n , в которой присутствует центр инверсии. Пример: C_2H_6 - заторможенная конформация $\rightarrow (D_{3d})$.

T_d — группа симметрии тетраэдра. Пример: $CH_4 \rightarrow (T_d)$.

O_h — группа симметрии октаэдра. Пример: $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow (O_h)$.

I_h — группа симметрии икосаэдра, иногда обозначается I_h . Имеет 12 осей C_5 . Пример: C_{60} .

T , O , Y — группы симметрии тетраэдра, октаэдра и икосаэдра соответственно, но без операций отражения и инверсии.

9.2.3 Алгоритмы для определения симметрии молекулы

На рис. 9.5 представлен алгоритм, как определять симметрию молекулы. Другой алгоритм, как определять симметрию молекулы, представлен на рис. 9.6. Попробуйте сами догадаться, что и как изображено на этом рисунке. И еще один аналог алгоритма на рисунке 9.5 представлен на рис. 9.7. Он немного отличается от 9.5. Какой лучше — вопрос. Заметим только, что в таблице 9.7 присутствуют симметрии O , T и I , а устойчивые молекулы таких симметрий неизвестны.

Для справки: есть разные обозначения для типов симметрии $C_i = S_2$, $C_2 = C_{1h}$, $D_2 = V$, $D_{2h} = V_h$, $D_{2d} = V_d$, $C_{3i} = S_6$.

9.2.4 Выбор группы симметрии молекулы

Естественно, равновесная конфигурация и реальная конфигурация молекулы — это разные вещи. Например, равновесные конфигурации молекул NH_3 и NH_2-NH_2 (аммиак и гидразин) — это C_{3v} и C_2 , соответственно. Но если учесть движение атомов (преодоление инверсионного барьера в NH_3 и свободное вращение вокруг связи $N-N$ в молекуле гидразина), то классифицировать состояния этих молекул нужно в группах D_{3h} и D_{4h} , соответственно.

Электронные и ядерные спины вводятся в теорию групп разными способами. Электронные спины обычно учитываются просто указанием мультиплетности перед символом симметрии. Если же спин-орбитальное взаимодействие велико, то спин не сохраняется, и приходится вводить удвоенные группы точечной симметрии, о чем в данном курсе рассказано не будет.

Ядерный спин влияет на населенности вращательных волновых функций, и его учет выполняется так: сначала мы находим группу симметрии молекулы, потом с помощью таблиц устанавливаем соответствие между операциями симметрии молекулы и операциями перестановочно-инверсионной группы ядер (ПИА), что дает нам характеры (обычно ± 1) в ПИА-группе.

9.3 Свойства точечных групп симметрии

9.3.1 Математические свойства таблицы характеров

³ Несколько полезных соотношений:

1) **Сумма квадратов размерностей** неприводимых представлений группы равна размерности группы:

$$\sum_i l_i^2 = h. \quad (9.3)$$

Например, для группы C_{3v} : $h = \sum_{i=1}^3 l_i^2 = l(A_1)^2 + l(A_2)^2 + l(E)^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$. Или, для группы C_{2v} : $h = \sum_{i=1}^4 l_i^2 = l(A_1)^2 + l(A_2)^2 + l(B_1)^2 + l(B_2)^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$.

2) **Сумма квадратов характеров** по всем операциям группы для любого неприводимого представления равна размерности группы h :

$$\sum_R |\chi[R]|^2 = h. \quad (9.4)$$

Например, для группы представления E группы C_{3v} :

$$\begin{aligned} \chi_{A_1}[E]^2 + 2\chi_{A_1}[C_2]^2 + 3\chi_{A_1}[\sigma]^2 &= 1^2 + 2 * 1^2 + 3 * 1^2 = 6, \\ \chi_{A_2}[E]^2 + 2\chi_{A_2}[C_2]^2 + 3\chi_{A_2}[\sigma]^2 &= 1^2 + 2 * 1^2 + 3 * (-1)^2 = 6, \\ \chi_E[E]^2 + 2\chi_E[C_2]^2 + 3\chi_E[\sigma]^2 &= 2^2 + 2 * (-1)^2 + 3 * 0^2 = 6. \end{aligned}$$

или, например, для для группы представления A_2 группы C_{2v} :

$$\sum_{R=1}^4 \chi[R]^2 = \chi_{A_2}[E]^2 + \chi_{A_2}[C_{2b}]^2 + \chi_{A_2}[\sigma_{ab}]^2 + \chi_{A_2}[\sigma_{bc}]^2 = 1^2 + 1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 = 4.$$

3) Векторы, состоящие из характеров неприводимых представлений, ортогональны (**соотношение ортогональности**):

$$\sum_R \chi_{\Gamma_i}[R] \chi_{\Gamma_j}[R] = h\delta_{ij}, \quad (9.5)$$

здесь h — размерность группы. Если $i = j$, то получается правило (9.4). Например, проверяем ортогональность представлений A_2 и E группы C_{3v} :

$$\chi_E[E]\chi_{A_2}[E] + 2\chi_E[C_2]\chi_{A_2}[C_2] + 3\chi_E[\sigma]\chi_{A_2}[\sigma] = 1 * 1 * 2 + 2 * 1 * (-1) + 3 * 0 * (-1) = 0,$$

4) **Разложение приводимого представления на неприводимые**. Если имеется приводимое представление Γ ,

$$\Gamma = a_1\Gamma_1 \oplus a_2\Gamma_2 \oplus a_3\Gamma_3 \oplus \dots, \quad (9.6)$$

у которого известны характеры $\chi_{\Gamma}(R)$, соответствующие всем элементам (операциям) группы, то обычно требуется найти неизвестные целочисленные коэффициенты a_i . Математически это означает, что для каждой операции симметрии (элемента группы) R имеется линейное уравнение

$$\chi_{\Gamma}[R] = \sum_i a_i \chi_{\Gamma_i}[R]. \quad (9.7)$$

³Предполагается, что читатели уже знакомы с теорией групп, поэтому мы кратко изложим некоторые практически полезные положения этой теории.

	$\Delta r_1, \Delta r_2, \dots$ $\Delta \alpha_{12}, \dots$	\vec{d}	α_{ij}	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	$L_{g,u}(g: P = 1,$ $u: P = -1)$
E	$3N - 6$	3	6	$2l + 1$	$2L + 1$
C_n	$(N_c - 2)(1 + 2 \cos \varphi)$	$(1 + 2 \cos \varphi)$	$2 \cos \varphi(1 + 2 \cos \varphi)$	$\frac{\sin(l+0.5)\varphi}{\sin(\varphi/2)}$	$\frac{\sin(L+0.5)\varphi}{\sin \varphi/2}$
I	$-3N_I$	-3	6	$(-1)^l(2l + 1)$	$P(2L + 1)$
σ	N_σ	1	2	1	$(-1)^L P$
S_n	$N_s(-1 + 2 \cos \varphi)$	$(-1 + 2 \cos \varphi)$	$2 \cos \varphi(-1 + 2 \cos \varphi)$	$\frac{\cos(l+0.5)\varphi}{\cos(\varphi/2)}$	$(-1)^{L+1} \frac{\cos(L+0.5)\varphi}{\cos(\varphi/2)}$

Таблица 9.1: Характеры: для колебательных функций молекулы, зависящей от внутренних координат $(\Delta r_1, \Delta r_2, \dots \Delta \alpha_{12}, \dots)$, для дипольного момента (\vec{d}) , для тензора поляризуемости (α_{ij}) , для сферических гармоник (Y_{lm}) и для термов атомов $(L_{g,u})$. N, N_c, N_I, N_σ и N_s — это количество атомов в молекуле, не меняющих своего положения в результате операций E, C_n, I, σ и S_n , соответственно. φ — угол поворота (для оси порядка n равный $2\pi/n$).

Коэффициенты a_i можно найти, если соотношение (9.6) домножить слева на Γ_i и получившееся суммарное представление разложить на сумму неприводимых, используя соотношение ортогональности (9.5):

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\Gamma_i}[R] \chi_{\Gamma}[R]. \tag{9.8}$$

5) **Вычисление характеров.** Для описания приводимого представления Γ требуется знать характеры $\chi_{\Gamma}(R)$, соответствующие всем элементам (операциям) группы, что во многих случаях можно сделать с помощью таблицы 9.1. В этой таблице представлены характеры для внутренних координат молекулы (это нужно для выяснения симметрий колебаний молекулы), ее дипольного момента (для выяснения симметрии компонент дипольного момента), тензора поляризуемости (для выяснения симметрии компонент квадрупольного момента), сферических гармоник Y_{lm} (дает симметрии атомных или бимолекулярных волновых функций), термов атомов (дает симметрии сложных атомов).

В работе [95] даны инструкции, как делать все подобные вычисления с помощью Excel, очень легко и быстро.

9.3.2 Правила умножения неприводимых представлений

Правила умножения неприводимых представлений перечислены в таблице 9.9. Например, в группе C_{3v} находим произведение $E \otimes E = A_1 + A_2 + E$.

Или же, в группе D_{4h} находим произведение $E_u \otimes E_u = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$.

Общие правила:

$$\begin{aligned} A \otimes A &= B \otimes B = A, & A \otimes B &= B \otimes A = B, \\ B \otimes E &= E, & A \otimes F &= B \otimes F = F, \\ g \otimes g &= u \otimes u = g, & u \otimes g &= g \otimes u = u, \\ ' \otimes ' &= '' \otimes '' = ', & '' \otimes ' &= ' \otimes ' = ', \\ A \otimes E_1 &= B \otimes E_2 = E_1, & A \otimes E_2 &= B \otimes E_1 = E_2. \end{aligned}$$

Индексы для групп A и B :

кроме D_2 и D_{2h} : $1 \otimes 1 = 2 \otimes 2 = 1$, $1 \otimes 2 = 2 \otimes 1 = 2$.
 Только D_2 и D_{2h} : $1 \otimes 2 = 3, 2 \otimes 3 = 1, 1 \otimes 3 = 2$.

Дважды вырожденные группы*: $C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3v}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}, S_6, \dots T_d, O_h$:

$$E_1 \otimes E_1 = E_2 \otimes E_2 = A_1 + A_2 + E_2, \quad E_1 \otimes E_2 = E_2 \otimes E_1 = B_1 + B_2 + E_1.$$

Дважды вырожденные группы*: $C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_{2d}, D_4, D_{4h}, S_4$

$$E \otimes E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2.$$

Трижды вырожденные группы**: T_d, O, O_h :

$$\begin{aligned} E \otimes F_1 &= F_2 \otimes F_2 = F_1 + F_2, \\ F_1 \otimes F_1 &= F_2 \otimes F_2 = A_1 + E + F_1 + F_2, \quad F_1 \otimes F_2 = A_2 + E + F_1 + F_2. \end{aligned}$$

Линейные молекулы: $C_{\infty v}, D_{\infty h}$:

$$\begin{aligned} \Sigma^+ \otimes \Sigma^+ &= \Sigma^- \otimes \Sigma^- = \Sigma^+, & \Sigma^- \otimes \Sigma^+ &= \Sigma^+ \otimes \Sigma^- = \Sigma^-, \\ \Sigma^+ \otimes \Pi &= \Sigma^- \otimes \Pi = \Pi, & \Sigma^+ \otimes \Delta &= \Sigma^- \otimes \Delta = \Delta, \\ \Pi \otimes \Pi &= \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta, & \Delta \otimes \Delta &= \Sigma^+ + \Sigma^- + \Gamma, \\ \Pi \otimes \Delta &= \Pi + \Phi. \end{aligned}$$

(9.9)

* Для дважды вырожденных групп индексы 1 и 2 могут отсутствовать. Тогда $A_1=A_2=A$, и т.д.

** Для групп T и T_h нужно убрать индексы 1 и 2 от A и F .

9.4 * Группы перестановок и полная перестановочно-инверсионная группа ядер

9.4.1 Группы перестановок

Группа перестановок n элементов обозначается S_n .⁴ Она имеет порядок $n!$ и имеет m неприводимых представлений, где m — число разбиений числа n на сумму целых чисел (число классов). Например, группа S_5 делится на 7 классов: $1+1+1+1+1, 2+1+1+1, 3+1+1, 4+1, 5, 2+2+1, 2+3$. Неприводимые представления группы S_n обозначаются $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_m$, их количество равно m .

Например, группа S_2 состоит из двух операций ($E, (12)$) и двух неприводимых представлений (Γ_1, Γ_2). А группа S_3 состоит из трех видов операций: $E, [(12), (23), (31)], [(123), (132)]$, а всего операций 6, имеется три неприводимых представления ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$). И т.д.

Приведем для примера таблицы характеров групп S_2, S_3 и S_4 :

			S_4 :				
			E	(12)	(123)	(1234)	$(12)(34)$
S_2 :	E	(12)	$\sum = 24$:				
$\sum = 2$:	1	1	1	6	8	6	3
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1	-1	1	-1	1
			2	0	-1	0	2
			3	1	0	-1	-1
			3	-1	0	1	-1

Например, симметрия системы из двух спинов $i = 1/2$ в группе S_2 : синглет — Γ_2 , триплет — $3\Gamma_1$. Или, симметрия системы из двух спинов $i = 1$ в группе S_2 : если $I = 0, 2$, то $6\Gamma_1$, а если $I = 1$, то $3\Gamma_2$.

⁴Предполагается, что читатель это уже знает, приводим только краткое напоминание

Еще пример — системы из трех спинов $i = 1/2$, группа перестановок S_3 : ядерная функция с суммарным спином $I = 3/2$ имеет симметрию Γ_1 , а ядерная функция с суммарным спином $I = 1/2$ имеет симметрию Γ_3 :

$$\begin{array}{llll}
 I = 3/2 & M_I = 3/2 : & \alpha\alpha\alpha & \Gamma_1, \\
 & M_I = 1/2 : & (\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)/\sqrt{3} & \Gamma_1, \\
 & M_I = -1/2 : & (\alpha\beta\beta + \beta\alpha\alpha + \beta\beta\alpha)/\sqrt{3} & \Gamma_1, \\
 & M_I = -3/2 : & \beta\beta\beta & \Gamma_1, \\
 I = 1/2 & M_I = 1/2 : & [(2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)/\sqrt{6}, (\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)/\sqrt{2}] & \Gamma_3, \\
 & M_I = -1/2 : & [(2\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta)/\sqrt{6}, (\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta)/\sqrt{2}] & \Gamma_3.
 \end{array} \tag{9.10}$$

9.4.2 Изоморфизм и гомоморфизм групп пространственной симметрии и ППИЯ

Группы **изоморфны**, если между их элементами можно установить взаимно-однозначное соответствие. Если матричная группа А изоморфна группе В, то говорят, что А образует точное представление группы В.

ППИЯ-группа — это "Полная Перестановочно-Инверсионная группа Ядер", — это группа, наряду со всеми операциями перестановок тождественных ядер включающая и операцию инверсии, а также ее произведения на операции перестановок. Такая группа оказывается весьма полезной при систематизации квантовых состояний нежестких молекул, в которых ядра совершают движения большой амплитуды, так что приближение малых колебаний перестает быть применимым, а потому проводить классификацию состояний только на основе симметрии равновесной конфигурации становится невозможно.

Например, ППИЯ для системы из двух одинаковых ядер состоит из 4-х элементов, которые обозначаются так: E, (12), E*, (12)*. Эта ППИЯ может быть представлена как $S_2 \otimes C_i$, S_2 — группа перестановок (E и (12)), а C_i — группа инверсии (E, E*).

Для многих точечных групп симметрии есть изоморфные им группы ППИЯ. Например, ППИЯ $S_2 \otimes C_i$ изоморфна точечной группе C_{2v} , см. таблицу С.6.

Полная ППИЯ часто бывает очень большой и поэтому бесполезной. Например, для молекулы C_6H_5Cl ее размерность равна $2 \times 6! \times 5! = 172800$. Поэтому из нее выбирают только такие операции, которые соответствуют физически возможным операциям (не требуют разрыва химических связей, например). В результате для молекулы C_6H_5Cl остается только 4 операции, изоморфных точечной группе C_{2v} .

Гомоморфизм — вместо взаимно-однозначного соответствия между элементами двух групп имеется многозначное соответствие: большая группа гомоморфна меньшей группе. Например, группа пространственной симметрии молекулы изоморфна ППИЯ, но гомоморфна группе перестановок ядер. Одно из применений этой идеи — расчет населенностей различных вращательных состояний молекул с эквивалентными ядрами.

Молекула H_2

Например, молекула водорода H_2 имеет два ядерных спина $i = 1/2$, и поэтому в группе S_2 синглетная ядерная функция имеет симметрию Γ_2 и статвес (1/4), а триплетная ядерная функция имеет симметрию Γ_1 и статвес (3/4). Пусть электронно-колебательная волновая функция полностью симметрична и имеет симметрию ${}^1\Sigma_g^+$, а вращательная волновая функция, $Y_{NM}(\theta, \varphi)$, имеет четность $(-1)^N$, и поэтому при четных N имеет симметрию Γ_1 , а при нечетных N имеет симметрию Γ_2 . Произведение ядерной, вращательной, и электронно-колебательной волновых функций должно быть антисимметрично к перестановке протонов (принцип Паули), и значит, иметь симметрию Γ_2 . Получается, что при четных N водород может быть только синглетным (параводород, статвес 1/4), а при нечетных N — только триплетным (ортоводород, статвес 3/4).

Молекула NH_3

Другой пример — молекула аммиака NH_3 , группа симметрии C_{3v} , у которой три ядерных спина $i = 1/2$, см. (9.10). Пусть, для простоты, электронно-колебательная волновая функция имеет симметрию A_1 (пол-

Вращательная волн. функция D_{KM}^N N, K	$S_{3v} \leftrightarrow S_3$		ядерная в.ф. Φ_N		$D_{KM}^N \otimes \Phi_N^*$		$\Gamma_2 / (\sum_i \Gamma_i)$
			$I = 3/2$	$I = 1/2$	$I = 3/2$	$I = 1/2$	
$K = 0, N = 2n$	A_1	Γ_1	$4\Gamma_1$	$2\Gamma_3$	$4\Gamma_1$	$2\Gamma_3$	0
$K = 0, N = 2n + 1$	A_2	Γ_2	$4\Gamma_1$	$2\Gamma_3$	$4\Gamma_2$	$2\Gamma_3$	4/8
$K \neq 0, K = 3n \pm 1$	E	Γ_3	$4\Gamma_1$	$2\Gamma_3$	$4\Gamma_3$	$2(\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3)$	2/16
$K \neq 0, K = 3n \pm 3$	$A_1 + A_2$	$\Gamma_1 + \Gamma_2$	$4\Gamma_1$	$2\Gamma_3$	$4\Gamma_1 + 4\Gamma_2$	$2\Gamma_3$	4/16

* $\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3, \Gamma_3 \times \Gamma_2 = \Gamma_3$ и $\Gamma_3 \times \Gamma_1 = \Gamma_3$.

Таблица 9.2: Расчет населенностей вращательных волновых функций аммиака (n — целое число).

носимметрична). Симметрия вращательной волновой функции (D_{KM}^N) приведена в таблице 9.2 и будет доказана позже. В третьем столбце таблицы 9.2 указано, каким представлениям группы S_3 гомоморфны представления группы S_{3v} , это легко проверить, сравнивая таблицы характеров этих групп. Произведение ядерной, вращательной, и электронно-колебательной волновых функций должно быть антисимметрично к перестановке протонов (принцип Паули), и значит, иметь симметрию Γ_2 . Все результаты представлены в таблице 9.2.

В принципе, результат легко обобщается на случай любых трех эквивалентных спинов:[96]

$$K \neq 0, K = 3n \pm 1 : [(2i + 1)(4i^2 + 4i + 3)/3]/[2i + 1]^3,$$

$$K \neq 0, K = 3n \pm 3 : [(2i + 1)(4i^2 + 4i)/3]/[2i + 1]^3.$$

Осталось, правда, непонятно: в статистической сумме молекул типа аммиака число симметрии $\sigma = 3$, что означает, что $2/3$ вращательных состояний отсутствует. Здесь получилось, что отсутствует $5/6$ вращательных состояний, $\sigma = 6$. Где-то ошибка...

9.4.3 Классификация спиновых ядерных состояний в молекулярной группе симметрии

В предыдущем примере мы классифицировали спиновые ядерные состояния в группе перестановок. Другой, альтернативный и более простой, подход состоит в том, чтобы классифицировать спиновые ядерные состояния в молекулярной группе симметрии. Это сделать очень легко, потому что операция инверсии никак не влияет на ядерные состояния. При таком подходе симметрия ядерных состояний тоже единственным образом раскладывается на сумму неприводимых представлений в группе молекулярной симметрии.

Пример: как видно из таблицы характеров группы S_{2v} , ядерные состояния симметрий Γ_1, Γ_2 и Γ_3 , преобразуются как A_1, A_2 и E , соответственно, а полная волновая функция должна быть антисимметричной по парным перестановкам, то есть симметрии A_2 , если четность положительна, и симметрии A_1 , если четность отрицательна.

Вопрос о населенности вращательных уровней молекул $\text{HCCH}, \text{CHF-CHF}, \dots$ и т.д. оставим читателю для размышления.

9.5 Нахождение симметрии волновых функций. Корреляции между группами пространственной симметрии

9.5.1 Нахождение симметрии шаровых функций Y_{2m} в группе S_{3v}

Рассмотрим такую задачу. У нас есть двухатомная молекула в состоянии с моментом $l = 2$. Это значит, что есть набор из 5-ти функций Y_{2m} , где $-2 \leq m \leq 2$. Вопрос: как преобразуются эти функции, например, в группе S_{3v} ?

Решение. Явные выражения для сферических функций Y_{2m} :

$$\begin{aligned} Y_{20} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \\ Y_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi), \\ Y_{2\pm 2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\varphi). \end{aligned}$$

Из них мы делаем вектор-столбец \vec{C} , $C_i = Y_{2m}$, где $1 \leq i \leq 5$, $-2 \leq m \leq 2$. Группа C_{3v} состоит из 6-ти операций, каждая соответствует умножению этого вектора-столбца на матрицу 5×5 . Нас интересуют следы этих шести матриц, то есть сумма их диагональных элементов. Ответ дан в 5-й колонке таблицы (9.1), осталось его только доказать.

Очевидно, что матрица тождественного преобразования имеет след (=характер),⁵ равный $\chi(E) = 2l + 1 = 5$.

Вращение молекулы на 120° вокруг оси симметрии эквивалентно преобразованию $\varphi \rightarrow \varphi + \alpha$, где $\alpha \equiv 2\pi/3$. Как видно из явного вида сферических функций Y_{2m} , такое преобразование — это диагональная матрица со следом:

$$\chi(C_2) = e^{-2i\alpha} + e^{-i\alpha} + 1 + e^{i\alpha} + e^{2i\alpha}, \quad (9.11)$$

который легко вычисляется как сумма геометрической прогрессии, в которой $r \equiv \exp(i\alpha)$:

$$\chi(C_2) = r^{-2} [1 + r + r^2 + r^3 + r^4] = r^{-2} \left[\frac{1 - r^5}{1 - r} \right] = \frac{r^{-2.5} - r^{2.5}}{r^{-0.5} - r^{0.5}} = \frac{\sin 5\alpha/2}{\sin \alpha/2} = \frac{\sin 300^\circ}{\sin 60^\circ} = -1, \quad (9.12)$$

что совпадает с 5-й колонкой таблицы (9.1), в частном случае $l = 2$.

Отражение в плоскости, содержащей ось симметрии — это преобразование $\varphi \rightarrow -\varphi$. Очевидно, что матрица преобразования будет диагональной, только диагональ — не главная, а снизу слева — вверх направо. На главной диагонали останется только член с $m = 0$, и поэтому $\chi(\sigma) = 1$.

Операций инверсии и S_n в группе C_{3v} нет.

Все полученные данные о разложении группы Y_{lm} по характерам группы C_{3v} представлены в таблице 9.3. Строчку, соответствующую характерам группы Y_{lm} надо представить в виде линейной комбинации строчек с характерами группы C_{3v} .

Как очевидно из этой таблицы, $Y_{2m} = A_1 + 2E$.

А если неочевидно, то надо считать формально: требуется найти три целых неизвестных коэффициента a_1 , a_2 и a_E в разложении $Y_{2m} = a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_E E$, для чего, по правилу (9.8), используем скалярные произведения:

$$\begin{aligned} a_1 &= [Y_{2m} * A_1]/6 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \chi(Y_{2m})_i \chi(A_1)_i = \\ &= (1, 1, 1, 1, 1, 1) * (5, -1, -1, 1, 1, 1)/6 = (5 + (-1) + (-1) + 1 + 1 + 1)/6 = 1, \\ a_2 &= [Y_{2m} * A_2]/6 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \chi(Y_{2m})_i \chi(A_2)_i = \\ &= (1, 1, 1, -1, -1, -1) * (5, -1, -1, 1, 1, 1)/6 = (5 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1)/6 = 0, \\ a_E &= [Y_{2m} * E]/6 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \chi(Y_{2m})_i \chi(E)_i = \\ &= (2, -1, -1, 0, 0, 0) * (5, -1, -1, 1, 1, 1)/6 = (2 * 5 + (-1) * (-1) + (-1) * (-1) + 0 + 0 + 0)/6 = 2. \end{aligned}$$

⁵Студенты уже прошли теорию групп и знают, что след и характер — это одно и то же.

	E	C ₃ '	C ₃ ''	σ _v '	σ _v ''	σ _v '''
A ₁	1	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	1	-1	-1	-1
E	2	-1	-1	0	0	0
Y _{2m}	5	-1	-1	1	1	1
Δ	2	-1	-1	0	0	0

Таблица 9.3: Разложение групп Y_{lm} и Δ по характерам группы C_{3v}. C₃' и C₃'' — повороты на ±2π/3, σ_v', σ_v'' и σ_v''' — отражения в трех плоскостях, содержащих ось симметрии третьего порядка.

Здесь производится суммирование по всем 6-ти операциям группы: E, C₃', C₃'', σ_v', σ_v'' и σ_v'''. Можно было бы посчитать по-другому, зная, что характеры разных вращений совпадают (χ(C₃') = χ(C₃'')) , и отражений тоже (χ(σ_v') = χ(σ_v'') = χ(σ_v''')). Например, для последней строки:

$$a_E = [Y_{2m} * E]/6 = \left[\sum_{k=1}^3 r_k \chi(Y_{2m})_k \chi(E)_k \right] /6 = [(2 * 5) * 1 + (-1) * (-1) * 2 + (0) * (1) * 3]/6 = 2,$$

здесь r₁ = 1, r₂ = 2, r₃ = 3 — количество операций E, C₃ и σ_v, соответственно, в группе C_{3v}.

С помощью подобных рассуждений получена таблица 9.1, а с ее помощью — подробные таблицы С.1 и С.2 в Приложении С.1.

9.5.2 Нахождение симметрии функции Δ двухатомной молекулы в группе C_{3v}

Следующая аналогичная задача — разложение волновых функций линейной молекулы, например, Δ, в группе, например, C_{3v}.

Решение. Явное выражение для волновых функций состояния Δ имеет вид: e^{-2φ} ⊕ e^{2φ}. Из них мы делаем вектор-столбец с двумя элементами C̄, C₁ = e^{-2φ} и C₂ = e^{2φ}. Группа C_{3v} состоит из 6-ти операций, каждая соответствует умножению этого вектора-столбца на матрицу 2 × 2. Нас интересуют следы этих шести матриц, то есть сумма их диагональных элементов. Ответ дан на стр. 588 Герцберга, осталось его только доказать.

Очевидно, что матрица тождественного преобразования имеет след равный χ(E) = 2.

Отражение в плоскости, содержащей ось симметрии — это преобразование φ → -φ.

Очевидно, что матрица преобразования будет диагональной, только диагональ — не главная, а снизу слева — вверх направо. На главной диагонали не останется членов, и поэтому χ(σ) = 0.

Вращение молекулы на 120° вокруг оси симметрии эквивалентно преобразованию φ → φ + α, где α ≡ 2π/3. Как видно из явного вида сферических функций Y_{2m}, такое преобразование — это диагональная матрица со следом:

$$\chi(C_2) = e^{-2i\alpha} + e^{2i\alpha} = 2 \cos(2\alpha) = 2 \cos 2\pi/3 = -1. \tag{9.13}$$

Как видно из таблицы 9.3, разложение очевидно, Δ = E. С помощью подобных рассуждений получены таблицы С.1 и С.2 в Приложении С.1.

9.5.3 Корреляции групп, или как группы симметрии переходят друг в друга

Наконец, обобщаем дальше, осталось выяснить, как преобразуются симметрии одной группы в представлении другой группы. В литературе существуют очень подробные таблицы на эту тему. См., например, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470405840.app1/pdf>

Ниже приведена типичные таблицы корреляции между группами T_d, C_{∞v} и D_{∞h} и несколькими другими точечными группами. Вопрос состоит в том, как выводятся такие таблицы.

T_d	T	D_{2d}	C_{3v}	S_4	D_2	C_{2v}	C_3	C_2	C_s
A_1	A	A_1	A_1	A	A	A_1	A	A	A'
A_2	A	B_1	A_2	B	A	A_2	A	A	A''
E	E	A_1+B_1	E	$A+B_2$	A	A_1+A_2	E	2A	$A'+A''$
F_1	F	A_2+E	A_2+E	$A+E$	$B_1+B_2+B_3$	$A_2+B_1+B_2$	$A+E$	$A+2B$	$A'+2A''$
F_2	F	B_2+E	A_1+E	$B+E$	$B_1+B_2+B_3$	$A_1+B_1+B_2$	$A+E$	$A+2B$	$2A'+A''$

Таблица 9.4: Корреляция между группой T_d и несколькими группами более низкой симметрии.

Например, такая задача. У нас есть молекула симметрии T_d и в результате отрыва одного атома она переходит в молекулу симметрии C_{3v} . Исходная молекула была в электронном состоянии одной из 5-ти симметрий группы T_d . В какие состояния симметрии C_{3v} перейдут эти 5 состояний? Другими словами, получите 4-й столбец таблицы 9.4.

Решение 1 (быстрое и неуниверсальное).

В группе T_d есть те же самые операции E , $2C_3$, $3C_2$, которые есть и в группе C_{3v} . Легко видеть, что симметрии группы T_d — A_1 , A_2 и E преобразуются этими 6-ю операциями так же, как A_1 , A_2 и E в группе C_{3v} . Поэтому они, очевидно, коррелируют.

Остается вопрос, во что переходят T_1 и T_2 ? Простейший ответ: в группе C_{3v} есть 3 симметрии, A_1 , A_2 и E , и этими симметриями обладают операторы z , J_z и $[(x,y), (J_x, J_y)]$ соответственно. В группе T_d операторы $[xx-yy], (J_x, J_y, J_z)$ и $[(x,y,z), (x,y,xz)]$, обладают симметриями T_1 и T_2 , соответственно.

Трехмерный вектор (x,y,z) имеет симметрию T_2 , с одной стороны, и A_1+E , с другой. Трехмерный вектор (J_x, J_y, J_z) имеет симметрию T_1 , с одной стороны, и A_2+E , с другой. Вот и ответ: $T_1=E+A_2$, $T_2=E+A_1$. Это простая логика, которая, к сожалению, не может дать ответ в общем случае.

Решение 2 (самое солидное). В группе T_d есть 24 операции (C_3 , C_2 , S_4 , σ_d), а в группе C_{3v} их только 6. Переход из T_d в C_{3v} можно представить себе как растягивание одной C–H связи. В результате из 24 операций группы T_d большинство перестанут существовать, но 6 — останутся. Перепишем характеры этих шести в группу C_{3v} и разложим получившееся представление на сумму неприводимых, вот и все.

Подробнее. Пусть, например, в группе T_d молекула имела колебание симметрии T_1 . И значит, ее колебательные координаты имели характеры 3, 0, -1, 1, -1 (E , C_3 , C_2 , S_4 , σ_d). В группе C_{3v} "выжило" только 6 операций симметрии, и все они имеют предшественников в группе T_d , и поэтому их характеры известны: 3, 0, -1 (E , C_3 , σ). Раскладывая это представление на сумму неприводимых, получаем $T_1=E+A_2$, что и требовалось установить.

С помощью подобных рассуждений получена, например, таблица 9.4 и различные таблицы в Приложении С.1.

Теоретические вопросы для экзамена

- 9.1. Метод Гиллеспи–Найхолма. Как определить группу пространственной симметрии молекулы.
- 9.2. Определение симметрии колебаний молекулы с помощью теории групп.
- 9.3. Какие колебания снимают запрет на электронные переходы? Привести пример. Между какими колебания возможно спин-орбитальное взаимодействие? Привести пример.

Задачи к главе 9

Звездочками и красным цветом отмечены задачи для домашней работы. Синим — задачи с приведенными в разделе 12.1 решениями.

- 9.1 * Используя метод Гиллеспи, найти геометрическую и электронную структуру молекул HF , BeCl_2 , SO_2 , OF_2 , I_3^- , CO_3^{2-} , PCl_3 , PO_4^{3-} , SF_4 , PCl_5 , и XeF_6 . Указать их точечную группу симметрии.
- 9.2 Используя метод Гиллеспи–Найхолма, изобразить структуру молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$.

- 9.3 * Имеется молекула метана CH_4 (Группа симметрии T_d). Как преобразуются 5 представлений этой группы при понижении симметрии до C_{2v} ? (Другими словами, вывести один столбик таблицы 9.4.)
- 9.4 Имеется молекула этана $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ симметрии D_{3d} . Не разрушая химических связей, преобразовать эту молекулу так, что бы она приобрела симметрии в такой последовательности: $D_{3d} \rightarrow D_{3h} \rightarrow C_i \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{3h} \rightarrow D_{2h}$.
- 9.5 Как соотносятся величины расщеплений d -орбиталей в поле тетраэдра, октаэдра и куба?
- 9.6 Предсказать характер расщепления d -орбиталей в поле тетрагональной бипирамиды
- 9.7 Найти населенности вращательных состояний гомоядерной молекулы $\text{AA}({}^1\Sigma_g^+)$, ядра атомов имеют одинаковый спин I .
- 9.8 Найти симметрии $2p$ - орбиталей в группе C_{2v} .
- 9.9 Найти населенности вращательных состояний молекулы ацетилена C_2H_2 .

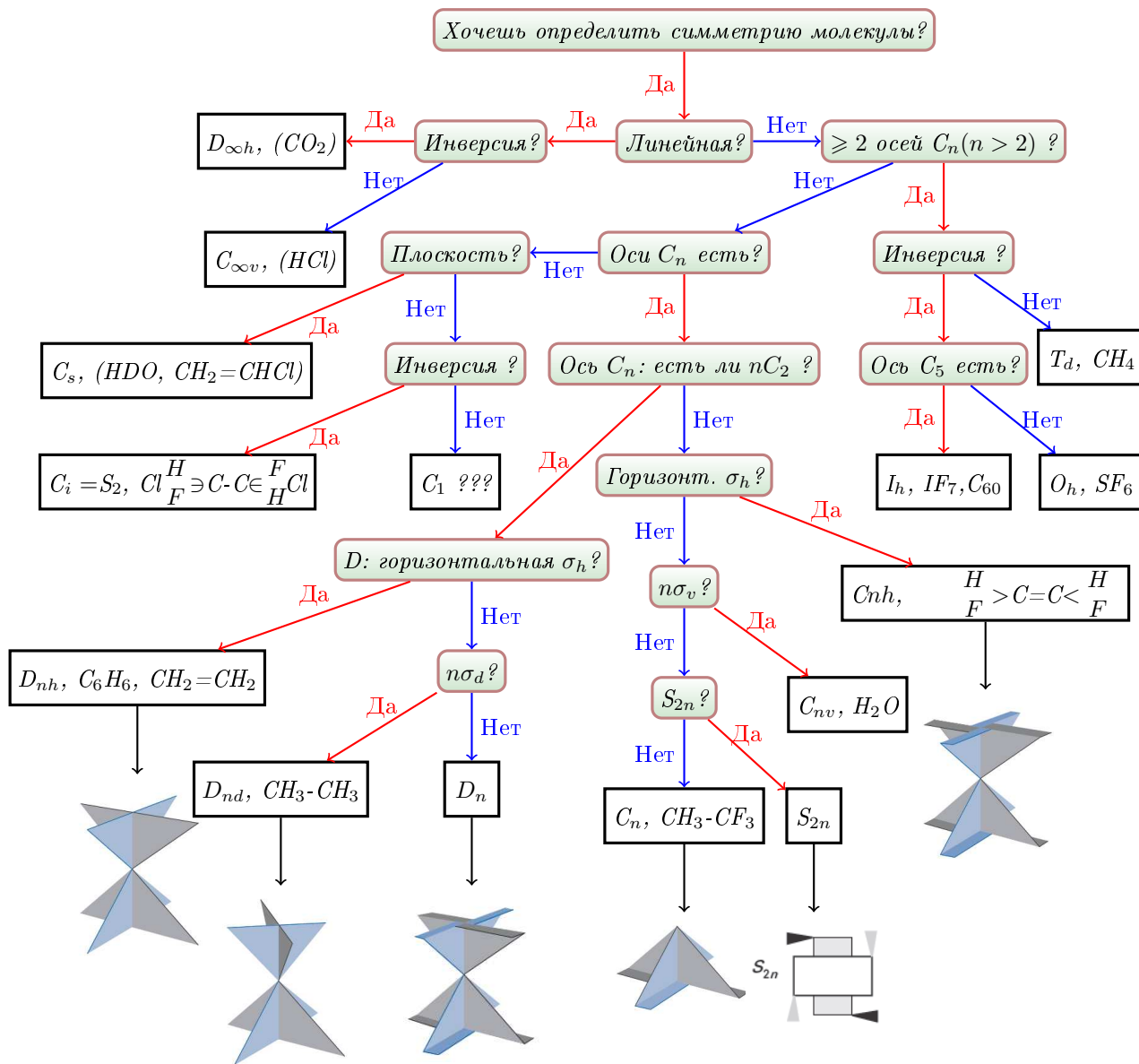


Рис. 9.5. Алгоритм, как определять симметрию молекулы (списано у Аткинсона, стр.127.) Вопрос "≥ 2 осей $C_n (n > 2)$?" надо понимать так: "Есть ли у молекулы оси (больше одной) порядка выше второго ?" А вопрос "Ось C_n : есть ли nC_2 ?" надо понимать как: "Выбери ось C_n с максимальным n. Есть ли n перпендикулярных ей осей C_2 ?" Ответ "Да" ведет к D-симметрии, ответ "Нет" — к симметриям C и S.

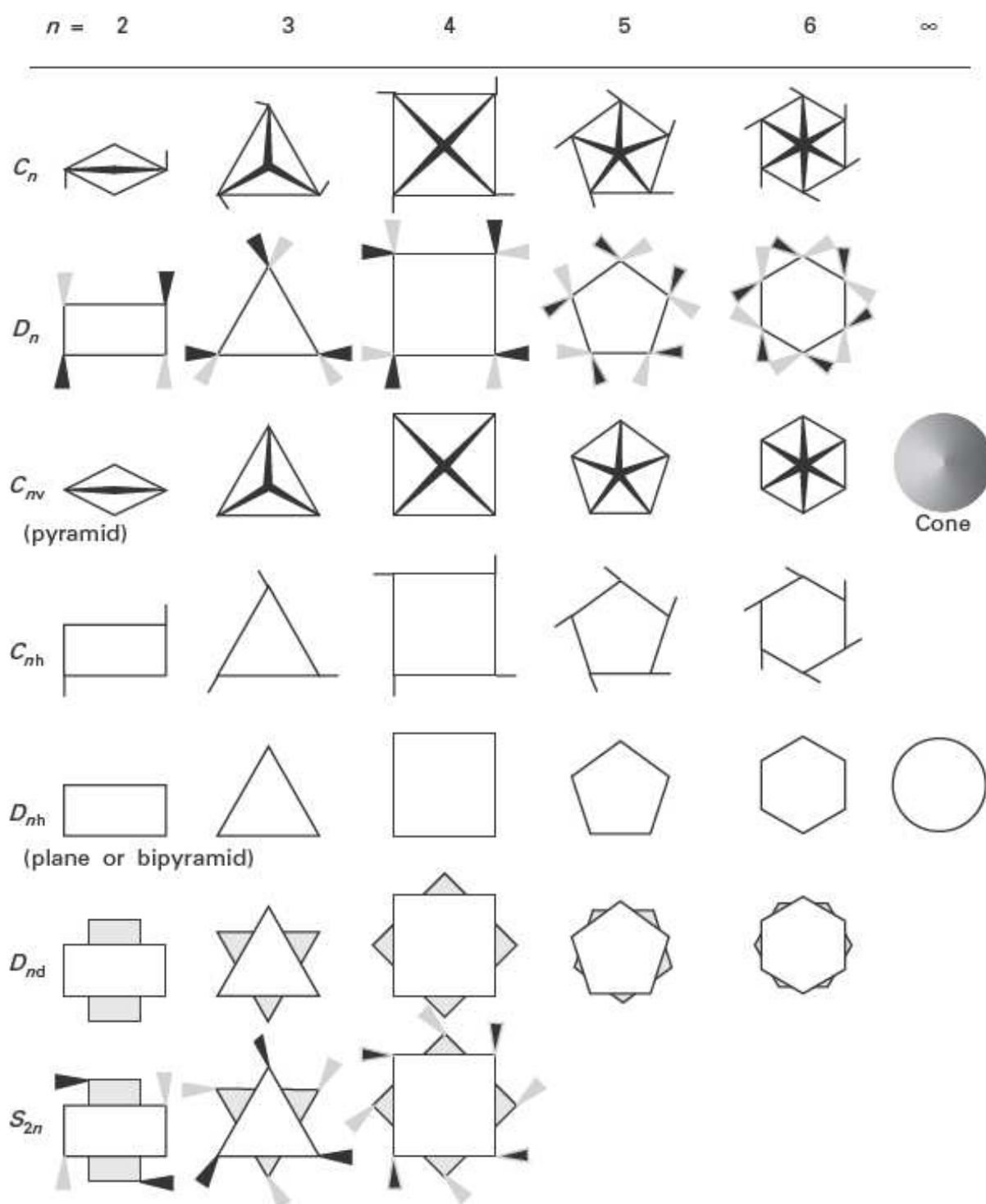


Рис. 9.6. Еще один алгоритм, как определять симметрию молекулы. (Стр. 128 [1])

Таблица 2.4

Алгоритм идентификации 14 типов точечных групп по критерию: есть ли указанные в точках ветвления элементы симметрии или отношения между ними?

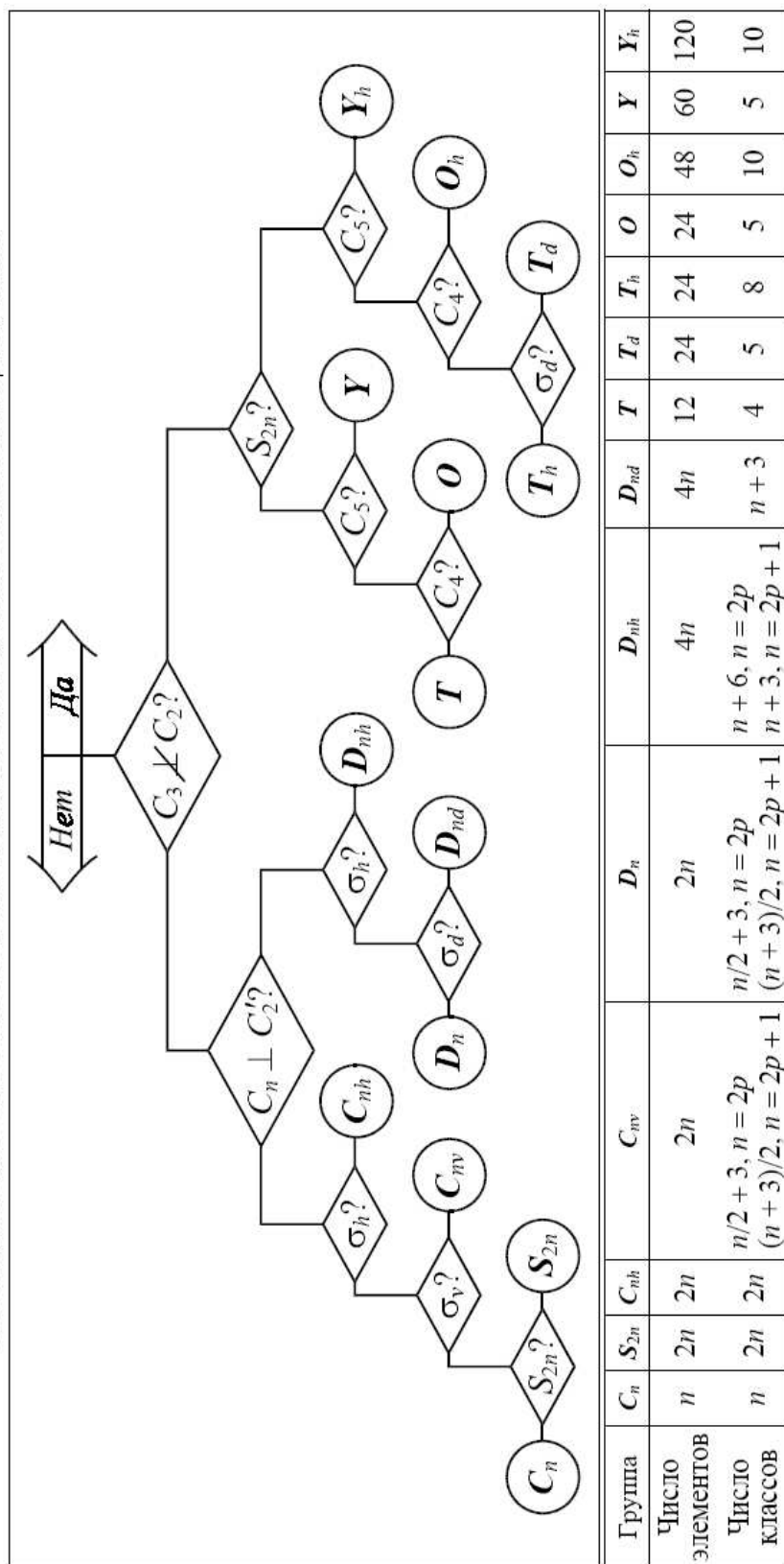


Рис. 9.7. И еще один алгоритм, как определять симметрию молекулы. (Стр. [31])

Тема 10

Колебательные спектры многоатомных молекул

10.1 Понятие о нормальных колебаниях

Первый этап решения задачи о колебаниях молекулы состоит в следующем. Сначала кинетическая и потенциальная энергии колебаний молекулы записываются как две квадратичные формы, зависящих от $3N - 6$ внутренних координат молекулы q_i и их производных по времени \dot{q}_i . Эти внутренние координаты — это обычно растяжения связей и углов между ними.¹

В основе понятия "нормальных координат" лежит математическое утверждение: две квадратичные формы,

$$K(\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{q}}) = \sum_{i,k} k_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k, \quad U(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = \sum_{i,k} u_{ik} q_i q_k,$$

из которых первая (кинетическая энергия), является положительно определенной,² всегда можно одним и тем же (неособенным) преобразованием переменных

$$q_i = \sum_j u_{ij} \theta_j, \quad \dot{q}_i = \sum_j u_{ij} \dot{\theta}_j, \quad (10.1)$$

где $\det(u_{ij}) \neq 0$, привести к сумме квадратов:

$$K(\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{q}}) = \sum_j \dot{\theta}_j^2, \quad U(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = \sum_j \lambda_j \theta_j^2,$$

при этом все $\lambda_j > 0$. Переменные θ_j называются нормальными координатами, они, как это следует из (10.1), являются линейными комбинациями внутренних координат q_i . В результате задача о колебаниях молекулы сводится к задаче о колебаниях нескольких независимых осцилляторов,

$$\dot{\theta}_j^2 + \lambda_j \theta_j^2 = E_j. \quad (10.2)$$

где E_j — энергия осциллятора с номером j . Если среди значений λ_j встречается n одинаковых, то возникают n -кратно вырожденные колебания.³

¹Различают углы: валентные и двугранные.

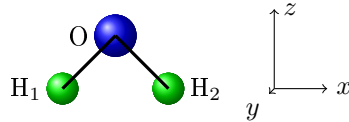
²Квадратичная форма называется положительно определённой, если она положительна для любых значений входящих в нее переменных.

³Предполагается, что слушатели эту тему знают из курса механики.

10.2 Применение теории групп для классификации колебаний

10.2.1 Определение характеров для смещений атомов молекулы

Пусть у нас имеется молекула, содержащая N атомов. Для наглядности общие положения будут поясняться на примере молекулы воды, H_2O . Группа симметрии воды — C_{2v} , ее таблица характеров дана в приложении С.1, но для удобства приведена ниже:



	Характеры				Таблица умножений				Операторы этой симметрии
	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	
A ₁	1	1	1	1	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	$d_z, \alpha_{xx}, \alpha_{zz}, \alpha_{yy}$
A ₂	1	1	-1	-1		A ₁	B ₂	B ₁	J_z, α_{xy}
B ₁	1	-1	-1	1			A ₁	A ₂	d_y, J_x, α_{zy}
B ₂	1	-1	1	-1				A ₁	d_x, J_y, α_{xz}
$H_2O(\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta \alpha_{12})$	3	1	3	1					
\vec{d}	3	-1	1	1					
\vec{J}	3	-1	-1	-1					
$H_2O(\Delta x_1, \Delta y_1, \dots, \Delta z_3)$	9	-1	3	-1					

Таблица 10.1: Группа C_{2v} : H_2O . В группе 4 преобразования симметрии, и 4 вида симметрии. Ось симметрии z , две вертикальные плоскости симметрии σ_v , xz и yz . В нижней части таблицы — решение задачи про смещения атомов в молекуле воды.

Здесь приведена "таблица умножений" этой группы. Ее очень легко проверить. Например, если мы хотим сосчитать произведение $B_1 \times B_2$, мы должны перемножить два вектора, то есть две строчки, соответствующие симметриям B_1 и B_2 . Перемножив, получим $1 \cdot 1 = 1$, $-1 \cdot -1 = 1$, что соответствует строчке с симметрией A_2 . И значит, $B_1 \times B_2 = A_2$.

Как уже говорилось раньше, для перемножения симметрий можно также пользоваться правилами, изложенными в таблице 9.9.

Симметрия компонент вектора дипольного момента.

В последнем столбце таблицы 10.1 приведены компоненты вектора дипольного момента \vec{d} (d_x, d_y, d_z), вектора вращательного момента \vec{J} (J_x, J_y, J_z), и тензора поляризуемости α_{ij} ($i, j = x, y, z$). И в результате можно узнать, какую симметрию имеет каждая из этих компонент.

Для наглядности, выведем эти правила самостоятельно. Начнем с вектора смещений, который с точностью до множителя (заряда) равен вектору дипольного момента \vec{d} . Приводим все четыре матрицы, соответствующие четырем операциям группы C_{2v} :

$$\begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} = \hat{A} \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}, \tag{10.3}$$

где

$$\hat{A}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \hat{A}(\varphi, C_z) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \hat{A}(\sigma_{xz}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \hat{A}(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{10.4}$$

Здесь подразумевается поворот на угол φ вокруг оси z , для оси второго порядка $\varphi = 180^\circ$. Следы этих матриц, то есть суммы диагональных элементов, равны 3, $2 \cos \varphi + 1$, -1 и -1 для операций E, C_n , σ_{xz} и σ_{yz} , соответственно. Можно обобщить, что такие суммы будут для поворотов вокруг любой оси, и для отражений относительно любой плоскости. В результате мы получили почти все элементы второго столбца таблицы характеров 10.3.

Симметрия компонент вектора вращательного момента.

Вместо компонент вектора момента следует брать шаровые функции Y_{11} , Y_{10} и Y_{1-1} . Действие операций симметрии на эти функции уже рассмотрено в секции 9.5.1. В результате получается третий столбец таблицы характеров 10.3.

Симметрия всех декартовых смещений ядер молекулы.

У нас имеется N ядер. И значит, $3N$ декартовых координат. Используем ту же самую логику, что и при выводе характеров дипольного момента, и получим четвертый столбец таблицы 10.3.

10.2.2 Симметрия колебаний нелинейной молекулы.

Заметим, что все декартовы смещения ядер молекулы состоят из трех видов движения: поступательного движения центра тяжести молекулы, вращения молекулы и колебаний молекулы. Другими словами, сумма первых трех столбцов таблицы 10.3 равны четвертому столбцу этой же таблицы.

Получается, что есть два способа нахождения симметрий колебаний молекул.

Первый, самый простой. Пользуемся первым столбцом таблицы 10.3, то есть находим характеры представления размерностью $3N - 6$, после чего раскладываем его на сумму неприводимых представлений.

Например, для H_2O : $\chi(E) = 3$, $\chi(C_2) = -1 \cdot (-1) = 1$, $\chi(\sigma(xz)) = 3$ и $\chi(\sigma(yz)) = 1$. Такое представление раскладывается на сумму $2A_1 + B_1$ — это и есть симметрия колебаний.

Второй, немного сложнее. Для нахождения представлений (симметрий) колебаний молекулы, нужно из характеров всех декартовых смещения ядер молекулы вычесть характеры векторов дипольного момента и вращения. Другими словами, пользуемся четвертым столбцом таблицы 10.3, то есть находим характеры представления размерностью $3N$, после чего вычитаем из него характеры шести представлений, d_x , d_y , d_z , J_x , J_y и J_z , и получаем характеры представления размерностью $3N - 6$, которое раскладываем на сумму неприводимых представлений. Характеры этих шести представлений можно либо вычислить по правилам, приведенным во втором и третьем столбцах таблицы 10.3, либо взять из таблицы характеров, где обычно указано, как преобразуются вектора \vec{d} и \vec{J} , см. последний столбец таблицы 10.1.

Оба способа представлены в последних строках таблицы 10.1.

Несколько пояснений к результатам классификации.

Колебания, симметричные по отношению к оси симметрии, относят к типу А. Нижний индекс или штрих сверху указывает на подтип внутри этого типа. Асимметричные колебания относят к типу В, дважды вырожденные — к типу Е, трижды вырожденные — к типам F или G.

Симметрия составного колебания.

Если у молекулы возбуждено n_1 квантов колебания ν_1 , n_2 квантов колебания ν_2 , и т.д., то, как пишется в некоторых учебниках, симметрия полной волновой функции вычисляется как

$$\Gamma_V = (\Gamma_1)^{n_1} \times (\Gamma_2)^{n_2} \times \dots \times (\Gamma_{3N-6})^{n_{3N-6}}, \quad (10.5)$$

где Γ_i — симметрия i -го колебания. Это формула верна, на наш взгляд, только для невырожденных колебаний, а для вырожденных она верна только при $n_i \leq 1$.

Рассмотрим, например, деформационное колебание ν_2 в молекуле CO_2 . Точное решение для этого колебания приведено в секции 8.1.1, см. (8.4). Сравнение точного решения и результатов, полученных по формуле (10.5) с учетом таблицы умножения 6.2 представлены в таблице 10.2.

n_2	0	1	2	3	4
точное решение	Σ^+	П	$\Sigma^+ + \Delta$	П + Ф,	$\Sigma^+ + \Delta + \Psi$,
число подуровней	1	2	3	4	5
формула (10.5)	Σ^+	П	$\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$	3П + Ф	$3\Sigma^+ 3\Sigma^- + 4\Delta + \Psi$
число подуровней	1	2	4	8	16

Таблица 10.2: Обсуждение способов нахождения количества и симметрий колебательных изгибных дваждывырожденных состояний линейной молекулы.

Мы знаем точные колебательные волновые функции, см. (8.3) и знаем, что среди них нет функций симметрии Σ^- , потому что все колебательные функции $\Psi_{v,l=0}(r, \theta)$ не имеют никакой угловой зависимости, и поэтому имеют симметрию Σ^+ , а все колебательные функции $\Psi_{v,l \neq 0}(r, \theta)$ имеют симметрии П, Δ , ...

Аналогична ситуация с другими группами симметрии. Так, в молекуле группы C_{3v} есть дваждывырожденные колебания E , и если возбудить их дважды, то по формуле (10.5) должны были бы получиться колебания $E \times E = E + A_1 + A_2$, но колебания симметрии A_2 невозможно себе представить.

	$\Delta r_1, \Delta r_2, \dots, \Delta \alpha_{12}, \dots$	\vec{d}	\vec{J}	$\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots \Delta x_N, \Delta y_N, \Delta z_N$
E	$3N - 6$	3	3	$3N$
C_n	$(N_c - 2)(1 + 2 \cos \varphi)$	$1 + 2 \cos \varphi$	$1 + 2 \cos \varphi$	$N_c(1 + 2 \cos \varphi)$
I	$-3N_I$	-3	3	$-3N_I$
σ	N_σ	1	-1	N_σ
S_n	$N_s(-1 + 2 \cos \varphi)$	$-1 + 2 \cos \varphi$	$1 - 2 \cos \varphi$	$N_s(-1 + 2 \cos \varphi)$

Таблица 10.3: Характеры для колебательных функций молекулы (имеющих внутренние координаты $\Delta r_1, \Delta r_2, \dots, \Delta \alpha_{12}$), для дипольного момента (\vec{d}), вращательного момента (\vec{J}), и для декартовых смещений всех ее атомов ($\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots \Delta x_N, \Delta y_N, \Delta z_N$). N , N_c , N_I , N_σ и N_s — это количество атомов в молекуле, не меняющих своего положения в результате операций E, C_n , I, σ и S_n , соответственно. φ — угол поворота (для оси порядка n равный $2\pi/n$).

10.2.3 Симметрия колебаний линейной молекулы.

В этом случае можно использовать оба вышеизложенных алгоритма, но с небольшой поправкой, потому что у линейной молекулы есть только два вращения, а количество колебаний равно не $3N - 6$, а $3N - 5$.

Покажем, как классифицировать колебания в этом случае. Рассмотрим задачу о классификации колебания линейной молекулы XeF_2 .

Общепринятый рецепт (см. табл. 9.1) подходит для нелинейных молекул. Он дает симметрии колебаний по принципу: из полной симметрии группы смещений 3-х ядер (размерность 9), эти правила уже автоматически вычли три вращения и три поступательных движения:

$$\Gamma(\text{Vibr}[3N - 6]) = \Gamma(\text{all}[3N]) - \Gamma(\text{rot}[3]) - \Gamma(\text{transl}[3]), \quad (10.6)$$

Поэтому симметрию колебаний линейной молекулы XeF_2 можно вычислить так: найдем по общепринятому рецепту все ее характеры (соответствующие 3-м колебаниям), а потом добавим к ним еще характеры вращения вдоль оси Z , в результате чего получим искомые характеры 4-х колебаний:

$$\Gamma(\text{Vibr}[3N - 5]) = \Gamma(\text{Vibr}[3N - 6]) + \Gamma(\text{rot}Z[1]), \quad (10.7)$$

Потом разложим четырехмерное представление по представлениям группы $D_{\infty h}$.

Таблица C.2 в приложении содержит характеры группы $D_{\infty h}$. Выкинем из нее малополезные операции, и получим таблицу:

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\varphi}$	σ_h	∞C_2	$\infty \sigma_v$	$S_2 = i$	
Σ_g^+	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$\alpha x x + \alpha y y + \alpha z z$
Σ_u^+	+1	+1	-1	-1	+1	-1	z
Σ_g^-	+1	+1	+1	-1	-1	+1	J_z
Σ_u^-	+1	+1	-1	+1	-1	-1	
Π_g	+2	$2 \cos \varphi$	-2	0	0	+2	$(J_x, J_y) (\alpha y x, \alpha x z)$
Π_u	+2	$2 \cos \varphi$	+2	0	0	-2	(x, y)
$\Gamma(\text{XeF}_2)'$	3	$1 + 2 \cos \varphi$	1	1	3	-3	
$\Gamma(\text{XeF}_2)$	4	$2 + 2 \cos \varphi$	2	0	2	-2	

В этой таблице $\Gamma(\text{XeF}_2)'$ — это характеры молекулы XeF_2 , вычисленные по стандартному рецепту для нелинейной молекулы:

- $2C_{\infty}^{\varphi} = C(Z)$: $N_c = 3$, $\chi = (N_c - 2)(1 + 2 \cos \varphi) = (1 + 2 \cos \varphi)$,
- $\infty C_2 = C_2(Y, X)$: $N_c = 1$, $\chi = (N_c - 2)(1 + 2 \cos \varphi) = 1$,
- I : $N_I = 1$, $\chi = -3N_I = -3$,
- $\sigma_v(xz, yz)$: $\chi = N_{\sigma_v} = 3$,
- $\sigma_h(xy)$: $\chi = N_{\sigma_h} = 1$.

В таблице приведены характеры суммы $\Gamma(\text{XeF}_2) = \Gamma(\text{XeF}_2)' + \Sigma_g^-$, которая и дает характеры колебаний этой молекулы.

После разложения этой суммы получается симметрия колебаний молекулы: $\Gamma(\text{XeF}_2) = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_u$.

Это разложение очевидно: полностью симметричное колебание, естественно, Σ_g^+ ; валентное антисимметричное колебание Σ_u^+ , потому что меняет знак при инверсии, но никак не меняется при отражении в плоскости, содержащей ось молекулы; деформационное колебание должно быть дважды вырожденным, и при этом меняет знак при инверсии, не меняя его при отражении $\sigma_h(xy)$.

Симметрии колебаний в некоторых линейных молекулах показаны на рис. 10.1.

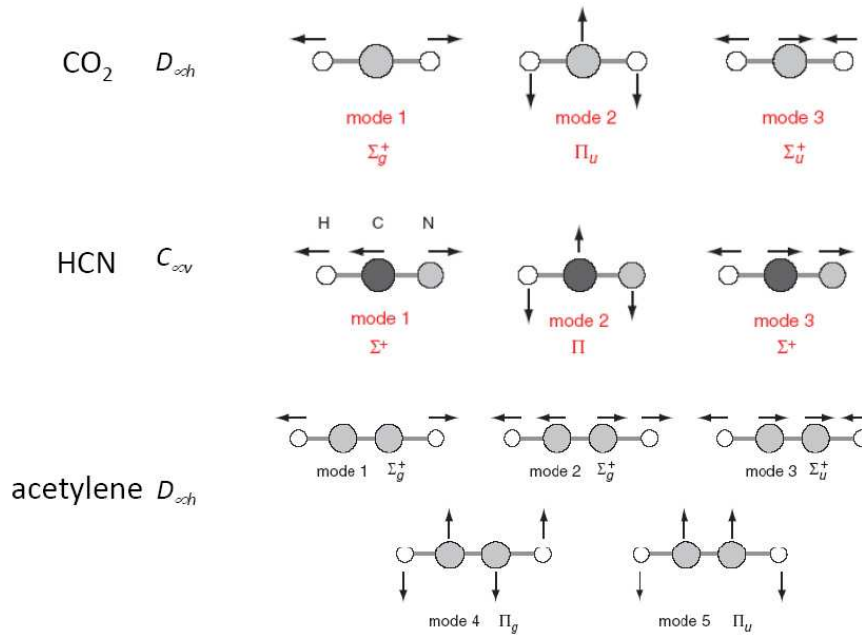


Рис. 10.1. Симметрии колебаний в линейных молекулах.

10.3 Другие классификации, термины и соглашения

10.3.1 Валентные, деформационные и торсионные колебания

Самая простая классификация колебаний молекулы: **валентные** колебания связаны с изменением длины связей, **деформационные**⁴ — с изменением углов между связями.

Если правильно ввести внутренние координаты молекулы (обычно это изменения длин связей и независимые углы между связями), то (почти) всегда можно сказать, что количество валентных и деформационных колебаний равно количеству валентных и деформационных координат в молекуле, соответственно. В частности, число валентных колебаний равно числу связей в молекуле.

Ситуация усложняется в случае "нежестких" молекул, когда, например, возможны "торсионные"⁵ колебания или даже **внутреннее вращение**⁶.

Молекула — "нежесткая", то есть поверхность потенциальной энергии в данном электронном состоянии имеет более одного минимума, и время перехода между этими двумя минимумами достаточно мало.

Слово "торсионное" колебание означает "колебание с большой амплитудой", это необязательно внутреннее вращение. Это может быть и инверсия, и изгиб, и кручение.⁷

Например, в молекуле нитрометана, $\text{CH}_3\text{-NO}_2$, вращения вокруг оси C-N происходят практически свободно — это и есть **внутреннее вращение**. В результате в молекуле не $3N - 6$, а $3N - 7$ колебаний, 3 вращения, 3 поступательных движения, и одна координата нового типа.

Это же самое относится, например, к молекуле диметилацетилена, $\text{CH}_3\text{-C-C-CH}_3$, в которой потенциальный барьер для внутреннего вращения очень низок. В результате в молекуле возникает "торсионное" колебание, которое мало похоже на нормальное колебание.

Если молекула — "нежесткая", то возникает возможность классифицировать колебания в разных группах. Например, колебания молекулы аммиака NH_3 можно классифицировать и в группе C_{3v} , и в группе D_{3h} .

Обычно валентные колебания существенно выше по энергии, чем деформационные, а тем более торсионные колебания.

10.3.2 Характеристические частоты

Многим типичным колебаниям часто соответствуют "характеристические частоты", которые слабо отличаются для различных молекул, содержащих одинаковые группы атомов (например, изменения связей C-H в метильных группах), см. рис. 10.2. Обычно характеристические частоты соответствуют валентным колебаниям. Их наличие в спектре очень облегчает их интерпретацию. Инфракрасные спектры часто называют "отпечатками пальцев" молекул, потому что они, с одной стороны, часто очень понятны и допускают качественную интерпретацию, а с другой стороны, никогда не совпадают у разных молекул. В интернете есть несколько общедоступных баз данных по ИК-спектрам, например:

<http://www.ansyco.de/CMS/frontend/index.php?idcatside=44>

<http://www.sigmaaldrich.com/russian-federation.html>

и др.

Для примера, на рисунке 10.3 представлен ИК-спектр бутанола. Разобраться в деформационных колебаниях вблизи 1200 см^{-1} трудно, но пики А и В очень характерны для C-H колебания (2970 см^{-1}) и O-H колебания (3600 см^{-1}), соответственно.

Другой пример, на рисунке 10.4 представлен ИК-спектр пропанола. Пики А и В очень характерны для C-H колебания и C-O колебания, соответственно.

⁴Деформационное = "изгибное".

⁵Торсионное = "крутильное".

⁶Прокручивание = twisting.

⁷Внутренние вращения вокруг одиночных связей в многоатомных молекулах являются очень важным видом движений. Они играют решающую роль в процессах согласования «ключ-замок» в биохимических реакциях. Ими же определяется и возможность некоторых изомер-изомерных превращений при сильном изменении геометрических форм исходных и конечных продуктов. В частности, это имеет место при превращении линейных углеводородов в разветвленные.

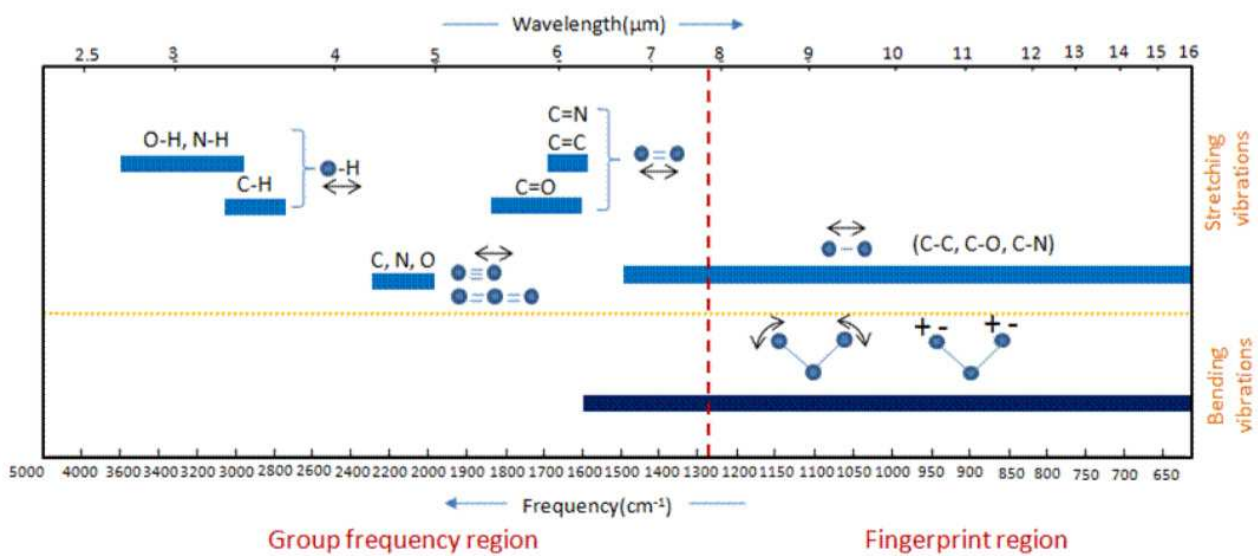


Figure 2. Group frequency and fingerprint regions of the mid-infrared spectrum

Рис. 10.2. Характеристические частоты в молекулах.

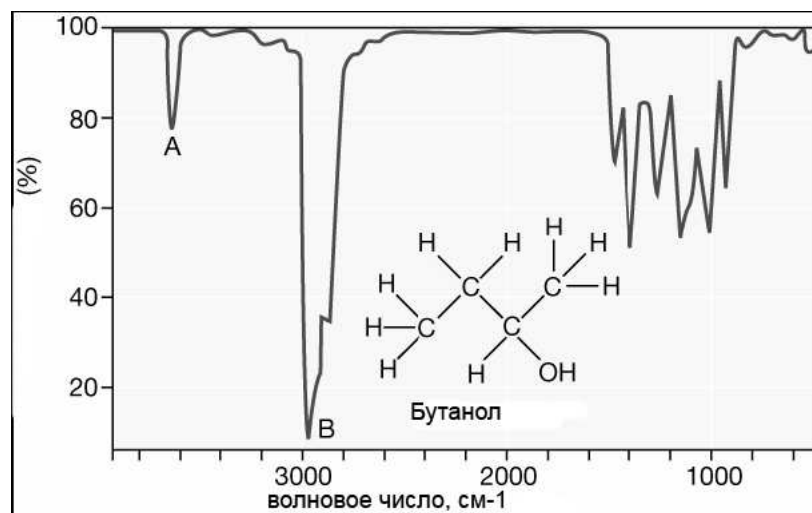


Рис. 10.3. ИК-спектр бутанола (butan-2-ol).

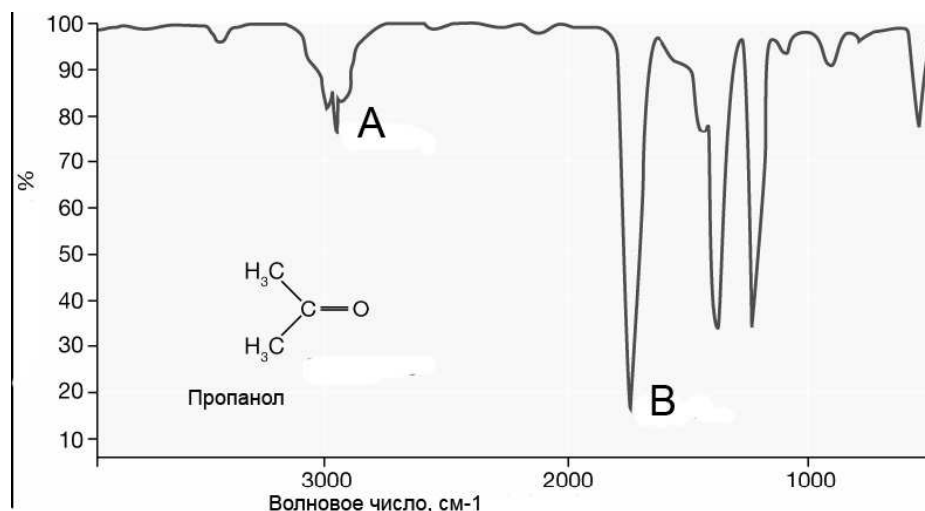


Рис. 10.4. ИК-спектр пропанола.

10.3.3 Нумерация и обозначения колебательных состояний.

Колебания многоатомных молекул бывают "полносимметричные" и остальные. Полносимметричные колебания не меняют симметрию молекулы, они симметричны относительно всех элементов своей группы симметрии. Среди колебаний молекулы всегда есть как минимум одно полносимметричное.

Если какие-нибудь из остальных колебаний однократно вырождены, то они обязательно антисимметричны относительно хоть какого-нибудь пространственного преобразования, и поэтому их можно называть "антисимметричными".

Колебания основных (фундаментальных) частот нумеруются, начиная с полносимметричных в порядке убывания частоты, затем переходят к следующему наиболее симметричному типу колебаний и опять проводят нумерацию в порядке убывания частот. При этом однократно вырожденные идут первыми, за ними двукратно, за ними трехкратно вырожденные и так далее. Например, в молекуле воды ν_1 — валентное полносимметричное, ν_2 — деформационное полносимметричное, ν_3 — валентное антисимметричное колебание.

Колебательное состояние молекулы принято обозначать в виде вектор-строки из целых чисел, обозначающих количество возбужденных квантов в каждой колебательной моде. Например, (n_1, n_2, n_3) — это колебательное состояние молекулы H_2O , у которой возбуждено n_1 квантов колебания ν_1 , n_2 квантов колебания ν_2 , и n_3 квантов колебания ν_3 .

Так же, как в линейных молекулах, в многоатомных молекулах есть фундаментальные полосы⁸, обертона и горячие полосы: например, $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 0, 1)$, $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 0, 3)$ и $(0, 2, 0) \rightarrow (0, 3, 0)$, соответственно.

Есть еще "составные" полосы — это, по сути, любые полосы, которые нельзя отнести к трем предыдущим. Например, $(0, 1, 2) \rightarrow (0, 1, 3)$.

Слово "полоса" надо понимать как колебательно-вращательный спектр, соответствующий изменению одного квантового числа.

10.3.4 Определение правил отбора с помощью теории групп

Правила отбора для оптических переходов имеет вид:

$$A_1 \in \Gamma_{v,f} \times \Gamma_{tr} \times \Gamma_{v,i}, \quad (10.8)$$

⁸Колебательная полоса = vibrational band

где A_1 — условное обозначение полносимметричного представления в группе симметрии этой молекулы, $\Gamma_{v,i}$ и $\Gamma_{v,f}$ — симметрии начального и конечного колебательного состояния, вычисленные по формуле (10.5), а Γ_{tr} — симметрия оператора возмущения, то есть дипольного момента, или вращательного момента, или тензора поляризуемости для электродипольных, магнитодипольных или рамановских переходов, соответственно. Для всех компонент этих трех возмущений симметрии Γ_{tr} обычно даются в таблицах характеров, но их также можно вычислить с помощью правил из таблицы 10.3.

Правил отбора для IRAS

Инфракрасная спектроскопия отражательного поглощения (IR reflection absorption spectroscopy, IRAS) на поверхностях металлов имеет свои правила отбора. От электрического вектора световой волны остается только перпендикулярная поверхности составляющая, потому что параллельная поверхности составляющая экранируется электронами металла. Дипольный момент в молекуле осциллирует, и его параллельные поверхности компоненты тоже экранируются металлом. В результате перпендикулярные поверхности металла компоненты усиливаются, а параллельные ослабляются.

Естественно, что ось, перпендикулярная поверхности, становится осью симметрии молекулы, вдоль нее направлено электрическое поле световой волны, и в результате правило отбора для электродипольных переходов имеет вид:

$$\Gamma_{v,f} = A_1. \quad (10.9)$$

10.4 Колебания, снимающие запрет на электронные переходы

Решим такую задачу: Показать, что запрещенный электронный электродипольный переход ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ в молекуле H_2O может стать разрешенным переходом, если в него дадут вклад колебательные переходы.

Решение:

Переход из основного состояния (колебательное A_1 , электронное 1A_1) в возбужденное состояние (колебательное симметрии X , электронное 1A_2) вдоль оси a , b , или c (симметрии Y), разрешен по симметрии, если произведение $\Gamma = A_1 \times A_1 \times Y \times A_2 \times X$ содержит A_1 ($A_1 \in \Gamma$). Оси a , b , или c соответствуют рисунку (С.6): ось b — ось вращения, молекула в плоскости ab . Мы уже знаем, что у воды есть два полносимметричных колебания $X = A_1$ и одно антисимметричное $X = B_2$.

Симметрии компонент дипольного момента равны $Y = A_1, B_1$ и B_2 , для переходов вдоль осей b, c и a , соответственно.

Перебираем все возможные комбинации:

$$\begin{aligned} X = A_1, Y = A_1: \Gamma &= A_1 \times A_1 \times A_1 \times A_2 \times A_1 = A_2, \\ X = A_1, Y = B_1: \Gamma &= A_1 \times A_1 \times B_1 \times A_2 \times A_1 = B_2, \\ X = A_1, Y = B_2: \Gamma &= A_1 \times A_1 \times B_2 \times A_2 \times A_1 = B_1, \\ X = B_2, Y = A_1: \Gamma &= A_1 \times A_1 \times A_1 \times A_2 \times B_2 = B_2, \\ X = B_2, Y = B_1: \Gamma &= A_1 \times A_1 \times B_1 \times A_2 \times B_2 = A_1, \\ X = B_2, Y = B_2: \Gamma &= A_1 \times A_1 \times B_2 \times A_2 \times B_2 = A_2. \end{aligned}$$

Как видим, произведение Γ равно A_1 при $Y = B_1$, то есть переход вдоль оси c (перпендикулярной плоскости молекулы) разрешен по симметрии. И значит, колебательное возбуждение молекулы воды в состоянии симметрии B_2 приводит к тому, что переходы вдоль оси c между электронными состояниями 1A_2 и 1A_1 становятся возможными.

10.5 Оператор спин-орбитального взаимодействия

Хотя мы часто пишем оператор спин-орбитального взаимодействия в виде (3.4): $\hat{V}_{so} = A \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, эта формула является приближительным следствием более общего выражения, главное слагаемое которого имеет вид

$$\hat{V}_{so} = \sum_i \xi_i (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i),$$

где подразумевается суммирование по всем электронам. Будем для простоты рассматривать задачу с двумя электронами. Преобразуем вышеприведенное выражение к такому виду

$$\hat{V}_{so} = \frac{1}{2} (\xi_1 \mathbf{l}_1 + \xi_2 \mathbf{l}_2)(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) + \frac{1}{2} (\xi_1 \mathbf{l}_1 - \xi_2 \mathbf{l}_2)(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2). \quad (10.10)$$

Можно показать, что любая из трех компонент векторного оператора $\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ коммутирует с \hat{S}^2 , и поэтому они не могут смешивать состояния разной мультиплетности. Покажем, что второе слагаемое может смешивать состояния со спиноми $S = 0$ и $S = 1$. Для простоты, в скалярном произведении выражения (10.10) рассмотрим только слагаемое с z -компонентами:

$$\langle 1, 0 | \frac{1}{2} (\xi_1 l_{1z} - \xi_2 l_{2z})(s_1 - s_2)_z | 0, 0 \rangle = \frac{1}{2} (\xi_1 l_{1z} - \xi_2 l_{2z}) \langle 1, 0 | (s_1 - s_2)_z | 0, 0 \rangle.$$

Учтем, что

$$(\mathbf{s}_{1z} - \mathbf{s}_{2z})|0, 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{s}_{1z} - \mathbf{s}_{2z})|\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2 \rangle = |1, 0 \rangle$$

где, как обычно, состояния со проекциями спина $M_S = 1/2$ и $M_S = -1/2$ обозначаются α и β , индекс везде указывает номер электрона. Получаем

$$\langle 1, 0 | (\hat{V}_{so})_z | 0, 0 \rangle = \frac{1}{2} (\xi_1 l_{1z} - \xi_2 l_{2z}). \quad (10.11)$$

Выражение справа — это проекции операторов момента на ось z , и поэтому оно имеет симметрию вращательного момента J_z . Аналогично можно показать, что в скалярном произведении выражения (10.10) x - и y - компоненты оператора \hat{V}_{so} тоже имеют симметрию компонент вращательного момента J_x и J_y .

В результате: оператор \hat{V}_{so} :

- 1) связывает состояния разной мультиплетности, и
- 2) его декартовы компоненты имеют такую же симметрию, как и операторы вращательного момента.

Для примера, **рассмотрим такую задачу**: Показать, что спин-орбитальное взаимодействие в молекуле симметрии C_{2v} может сделать оптически видимым переход ${}^3B_2 \leftarrow {}^1A_1$. Считать, что состояние 1A_1 — чистое и не содержит никаких примесей.

Решение.

Переход из основного состояния 1A_1 в возбужденное электронное состояние 3B_2 возможен за счет синглетной примеси в возбужденном состоянии, которую мы обозначим 1X . Эта синглетная примесь возникает за счет спин-орбитального взаимодействия, оператор \hat{V}_{so} которого преобразуется как вращательный момент. В группе симметрии C_{2v} вращения J_c , J_a и J_b преобразуются как $X = B_2$, B_1 и A_2 , соответственно. Оси a , b , или c соответствуют рисунку (С.6): b — ось вращения, молекула в плоскости ab . И значит, оператор \hat{V}_{so} способен к возбужденному состоянию 3B_2 добавить примеси ${}^1(B_2 \times (B_2 + B_1 + A_2))$, то есть 1A_1 , 1A_2 и 1B_1 , соответственно, которые мы обозначим как 1X .

Симметрии компонент дипольного момента равны $Y = A_1$, B_1 и B_2 , для переходов вдоль осей b , c и a , соответственно. Переход из основного состояния 1A_1 в одно из этих трех примесных синглетных состояний разрешен по симметрии, если произведение $\Gamma = A_1 \times Y \times X$ содержит A_1 ($A_1 \in \Gamma$).

Перебираем все возможные комбинации:

$$\begin{aligned} X = A_1, Y = A_1: \Gamma &= A_1 \times A_1 \times A_1 = A_1, \\ X = A_1, Y = B_1: \Gamma &= A_1 \times B_1 \times A_1 = B_1, \\ X = A_1, Y = B_2: \Gamma &= A_1 \times B_2 \times A_1 = B_2, \\ X = A_2, Y = A_1: \Gamma &= A_1 \times A_1 \times A_2 = A_2, \\ X = A_2, Y = B_1: \Gamma &= A_1 \times B_1 \times A_2 = B_2, \\ X = A_2, Y = B_2: \Gamma &= A_1 \times B_2 \times A_2 = B_1, \\ X = B_1, Y = A_1: \Gamma &= A_1 \times A_1 \times B_1 = B_1, \\ X = B_1, Y = B_1: \Gamma &= A_1 \times B_1 \times B_1 = A_1, \\ X = B_1, Y = B_2: \Gamma &= A_1 \times B_2 \times B_1 = A_2. \end{aligned}$$

Как видим, произведение Γ содержит A_1 в двух случаях:

- 1) при $Y = A_1$, то есть переход вдоль оси симметрии b в состояние $X = {}^1 A_1$ (c -компонента \hat{V}_{so}),
- 2) при $Y = B_1$, то есть переход вдоль оси симметрии c в состояние $X = {}^1 B_1$ (b -компонента \hat{V}_{so}).

10.6 Резонанс Ферми

10.6.1 Общее описание резонанса Ферми

Частоты колебаний многоатомных молекул, принадлежащие основному, составному тону или оберто- ну, случайно могут оказаться близкими. Тогда вследствие взаимодействий колебаний соответствующие уровни энергии смещаются в противоположных направлениях (расталкиваются). Между компонентами образовавшегося дублета наблюдается перераспределение интенсивности, вызванное смешиванием их волновых функций. Это явление носит название резонанса Ферми, см. рис. 10.5. Важно, что этот резонанс возникает между колебательными состояниями одной симметрии (точнее, имеющими хотя бы одну общую симметрию).

Исторически первый обнаруженный резонанс Ферми — спектр комбинационного рассеяния молекул CO_2 . В линейной молекуле CO_2 деформационное колебание ν_2 (667 см^{-1}) имеет симметрию Π_u . Первое колебательно-возбужденное состояние ν_2 обозначается $(0,1^1,0)$ и имеет симметрию Π_u . Здесь у двукратно-вырожденного колебания ν_2 верхний индекс обозначает проекцию углового момента, которая может быть равной ± 1 , подробно о колебательном угловом моменте рассказано в разделе 8.1.1.

Двукратно-возбужденное состояние ν_2 имеет симметрию $\Pi_u \times \Pi_u = \Sigma_g^+ + \Delta_g$. Их обозначают $(0,2^0,0)$ и $(0,2^2,0)$, соответственно.

Состояние $(0,2^0,0)$, имеющее симметрию Σ_g^+ , имеет энергию колебаний, очень близкую к энергии состояния $(1,0,0)$, в котором возбуждено полносимметричное колебание ν_1 , тоже имеющее симметрию Σ_g^+ . Если бы резонанса Ферми не было, то состояния $(1,0,0)$ и $(0,2^0,0)$ имели бы энергии 1337 и 1334 см^{-1} ($2 \times 667 = 1334$), соответственно. То есть они бы практически совпадали. Но поскольку эти состояния имеют одинаковую симметрию, то между возможен резонанс Ферми, они "отталкиваются" друг от друга, и поэтому их энергии равны 1389 и 1286 см^{-1} , соответственно.

В этом случае резонанс Ферми возникает за счет ангармонических слагаемых колебательного гамильтониана. Разложение потенциальной энергии по нормальным координатам имеет вид:

$$V = V_0 + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right) q_i q_j q_k + \dots \quad (10.12)$$

Например, в молекуле CO_2 взаимодействие между состояниями $(1,0,0)$ и $(0,2^0,0)$ возникает за счет последнего слагаемого в выражении (10.12),

$$\langle 1, 0, 0 | \left(\frac{\partial^3 V}{\partial^2 q_2 \partial q_1} \right) q_1 q_2^2 | 0, 2^0, 0 \rangle = \frac{\partial^3 V}{\partial^2 q_2 \partial q_1} \langle 1 | q_1 | 0 \rangle \langle 0 | q_2^2 | 2 \rangle \neq 0. \quad (10.13)$$

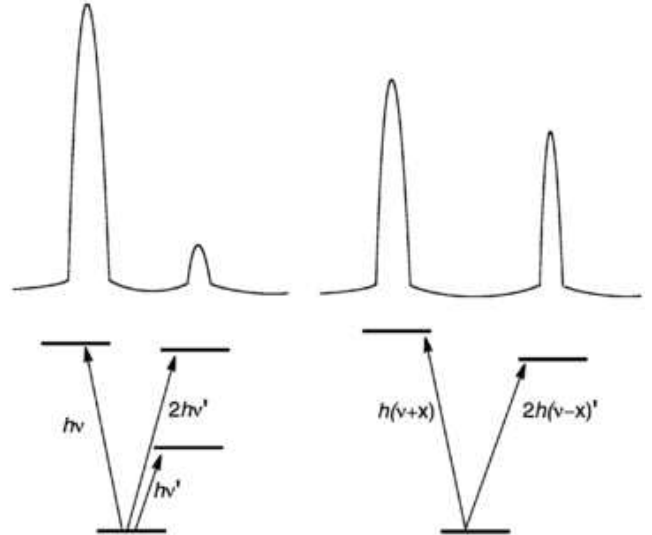


Рис. 10.5. Слева: так выглядел бы спектр в отсутствие Ферми-резонанса. Справа — в присутствии Ферми-резонанса. Предполагается взаимодействие нормальной моды с обертоном.

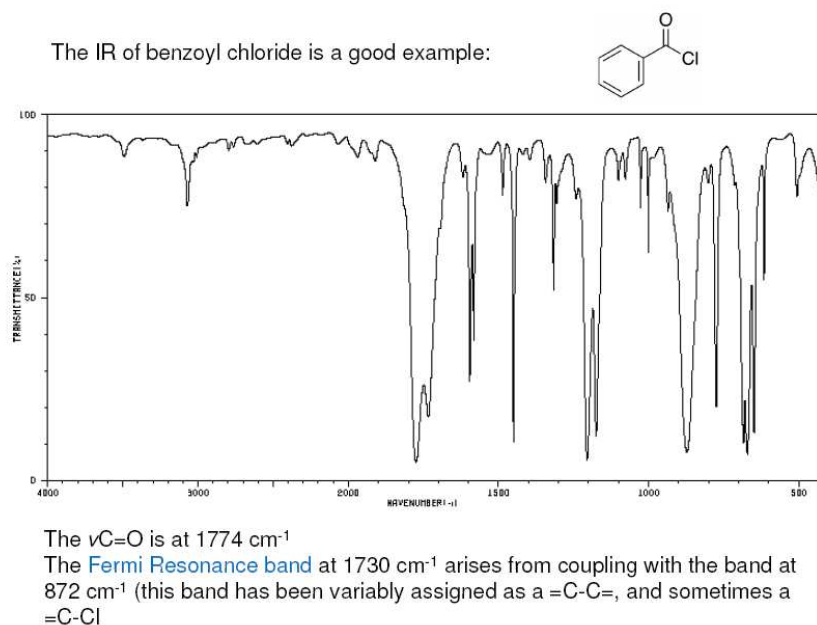


Рис. 10.6. Резонанс Ферми в кетонах

10.6.2 Примеры резонанса Ферми

Резонанс Ферми в кетонах

Резонанс Ферми как правило наблюдается в альдегидах и кетонах, где линия $\text{C}=\text{O}$ колебания около 1700 cm^{-1} "расщепляется" на две а счет взаимодействия с обертоном (дважды возбужденным) деформационного колебания $\text{H}-\text{C}-\text{H}$, см. рис. 10.6.

Резонанс Ферми в $\text{Cl}-\text{CN}$

Линейная молекула $\text{Cl}-\text{CN}$ имеет одну из фундаментальных частот вблизи 378 cm^{-1} , и поэтому ее первый обертон должен быть около $2 \times 378 = 756\text{ cm}^{-1}$. За счет ангармонизма — немного ниже. Но этот обертон почти совпадает с частотой $\text{C}-\text{Cl}$ колебания, равной 744 cm^{-1} . В результате взаимного отталкивания этих двух колебаний, мы наблюдаем две полосы, имеющие частоты 784 и 714 cm^{-1} .

Резонанс Ферми в KNCO

Обертон деформационного $\text{N}-\text{C}-\text{O}$ колебания должен быть на частоте $2 \times 630 = 1260\text{ cm}^{-1}$. Что почти совпадает с частотой $\text{C}=\text{O}$ колебания, равной 1240 cm^{-1} . В результате получаются две полосы, 1282 и 1202 cm^{-1} , см. рис. 10.7.

Резонанс Ферми в жидкой фазе

На рисунке 10.8 представлен дуплет Ферми, наблюдаемый в дифенилформамиде $\text{HCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в растворах с различными растворителями. При увеличении полярности растворителя дуплет исчезает. Это связано с тем, что полярный растворитель взаимодействует с поляризованной группой $\text{C}=\text{O}$, что приводит к понижению частоты этой группы, в результате чего частота $\text{C}=\text{O}$ колебания выходит из резонанса с другим колебанием (вероятно, $\text{C}-\text{C}$), которое с растворителем взаимодействует слабее.

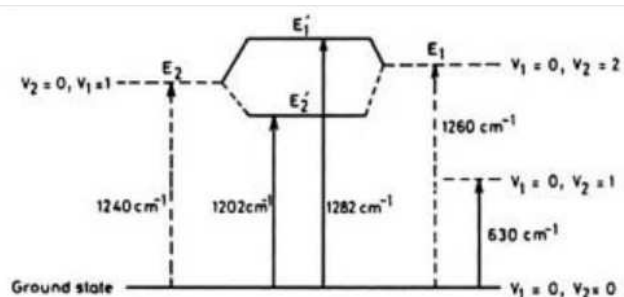


Fig. 1.26 Fermi resonance in KNCO

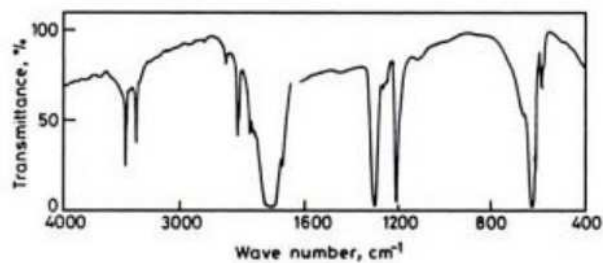


Fig. 1.27 Infrared spectrum of KNCO

Рис. 10.7. Резонанс Ферми в KNCO.

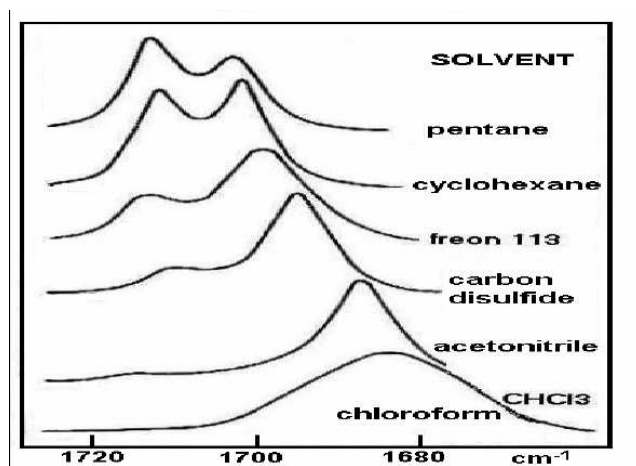


Рис. 10.8. Так выглядит дуплет Ферми дифенилформамида $\text{HCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, связанный с валентным колебанием связи $\text{C}=\text{O}$ в растворителях с различными полярностями. Как видно, в этот резонанс сильнее всего проявляется в циклогексане.

10.6.3 *Классическая задача о маятнике на пружинке

http://igorivanov.blogspot.com/2008/08/blog-post_29.html

Кстати, насчет удивительных вещей в физике. Вспомнилась мне такая вот школьная задачка с очень простым решением, но удивительным – и на первый наивный взгляд даже противоестественным – ответом. В школе механические колебания изучают на двух примерах: грузик на пружинке и материальная точка, подвешенная на нерастяжимой нити в поле тяжести. В первом случае задают массу грузика m и жесткость пружины k , и тогда частота колебаний получается равной:

$$\omega_1 = \sqrt{k/m} \tag{10.14}$$

Во втором случае важными параметрами являются ускорение свободного падения g и длина нити L , и тогда частота (малых) колебаний равна

$$\omega_2 = \sqrt{g/L} \tag{10.15}$$

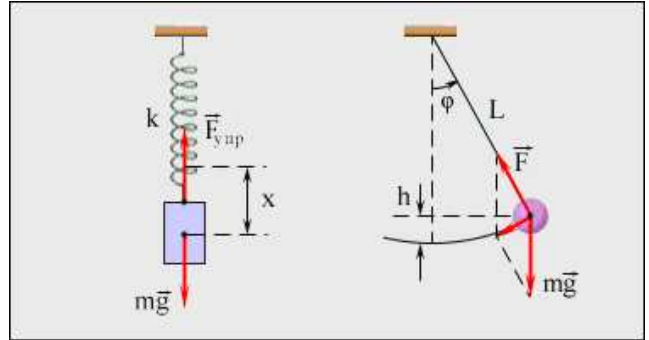


Рис. 10.9. Школьная задачка и удивительный ответ

А теперь рассмотрим маятник на пружинке, подвешенный в поле тяжести. Он задается четырьмя параметрами: k, m, g, L_0 (последнее – это длина нерастянутой пружинки). Этот маятник может колебаться как вертикально (т.е. словно грузик на пружинке), или горизонтально (словно обычный маятник). На основании написанных выше формул может возникнуть естественное ощущение, что частоты этих двух колебаний могут соотноситься друг с другом произвольно – ведь они выражаются через разные, не связанные друг с другом параметры! А на самом деле, частота вертикальных колебаний всегда строго больше частоты горизонтальных.

Доказывается в одну строчку.

А вообще у этого маятника есть и гораздо более интересные свойства. При соотношении частот $\omega_y = 2\omega_x$ имеет место так называемый резонанс Ферми. Горизонтальные и вертикальные колебания начинают резонансно взаимодействовать, и энергия перетекает из одних колебаний в другие и обратно. Говорят, Энрико Ферми впервые понял, как за счет этого механизма объяснить спектр колебаний молекулы CO₂.

Я всё хочу как-нибудь написать подробнее про этот резонанс, т.к. он, на мой взгляд, служит отличным примером визуализации нестабильных частиц. В данном случае "квант вертикальных колебаний" как бы распадается на два "кванта горизонтальных колебаний". Ну типа $L = L_0 + (mg/k)$, где L_0 длина нерастянутой пружины. Тогда:

$$(\omega_1/\omega_2)^2 = kL/mg = (kL_0 + mg)/mg = (kL_0/mg) + 1 > 1 \tag{10.16}$$

Так предполагалось?

Примечательно то, что данная система имеет два положения равновесия, и эти положения не равноправны, то есть система может совершать колебания около горизонтального положения равновесия (на пружинке) при этом находясь в вертикальном равновесии, но не может совершать колебания около вертикального положения равновесия (мат. маятник) при этом, не совершая колебаний (на пружинке). Думается, что в этом зарыта причина подобного соотношения частот. Стоит просто отклонить эту систему от вертикального положения равновесия и отпустить - установится соотношение $\omega_y = 2\omega_x$.

Я сразу вспомнил Фейнмана: "Примерно через неделю я был в кафетерии, и какой то парень, дурачась, бросил тарелку в воздух. Пока она летела вверх, я увидел, что она покачивается, и заметил, что красная эмблема Корнелла на тарелке вращается. Мне было совершенно очевидно, что эмблема вращается быстрее, чем покачивается тарелка. Мне было нечего делать, и поэтому я начал обдумывать движение вращающейся тарелки. Я обнаружил, что, когда угол наклона очень маленький, скорость

вращения эмблемы вдвое больше, чем скорость покачивания, - два к одному. Так получалось из некоторого сложного уравнения. Затем я подумал: "Нет ли какого нибудь способа получить то же самое более фундаментальным способом, рассмотрев силы или динамику, почему два к одному?" Я не помню, как сделал это, но в конце концов я разработал описание движения массивных частиц и разобрался, как складываются ускорения, приводя к соотношению два к одному. ... Диаграммы и все остальное, за что я получил Нобелевскую премию, вышли из этой пустынной возни с покачивающейся тарелкой."

10.7 *CO₂ - лазер

В этом лазере в качестве активной среды используется специальная смесь газов CO₂, N₂ и He.

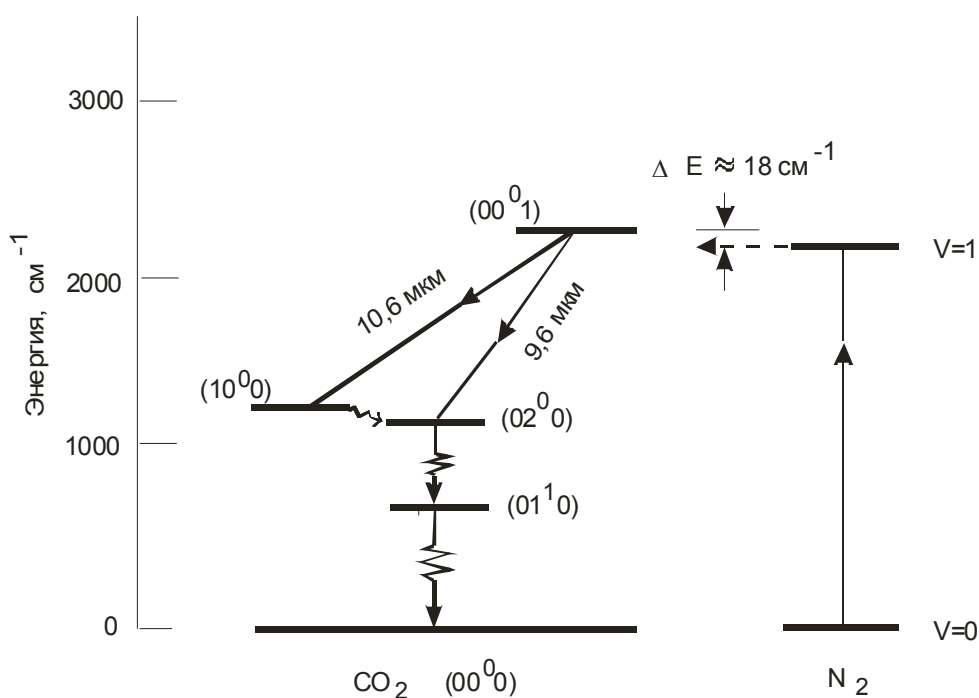


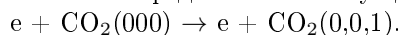
Рис. 10.10. Уровни молекул CO₂ и N₂, поясняющие работу CO₂-лазера.

Генерация происходит на переходе между двумя колебательными уровнями молекулы CO₂, а азот и гелий, как будет показано ниже, значительно повышают КПД лазера. CO₂ лазер является одним из самых мощных (на газодинамическом CO₂ лазере получена выходная мощность порядка 700 кВт) и одним из наиболее эффективных лазеров (дифференциальный КПД 15–20 %).

Генерация происходит обычно на переходе между уровнями (0,0,1) и (1,0,0) (≈10.6 мкм), хотя можно получить генерацию и на переходе (0,0,1) и (0,2⁰,0) (≈9.6 мкм). Время релаксации верхнего лазерного уровня молекулы CO₂ при давлении смеси ≈15 мм. рт. ст. приблизительно равно 400 мкс. При том же давлении время жизни нижних лазерных уровней много меньше (≈20 мкс).

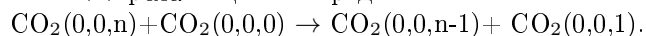
Накачка на верхний лазерный уровень (0,0,1).

1. Непосредственное возбуждение молекулы CO₂ при столкновении с электроном:



Сечение этого процесса намного больше, чем сечение возбуждения уровней (100) и (020).

2. VV-релаксация — передача колебательной энергии:



3. Резонансная передача энергии от возбужденной молекулы N_2 :
 $N_2^* + CO_2(0,0,0) \rightarrow N_2 + CO_2(0,0,1)$.

Этот процесс имеет так же большую эффективность благодаря тому, что разница энергий между возбужденными уровнями двух молекул невелика ($\Delta E = 18 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, очень эффективным является процесс возбуждения молекулы N_2 из основного состояния на уровень $v = 1$ при столкновениях с электронами, причем уровень $v = 1$ является метастабильным. В самом деле, переход $1 \rightarrow 0$ является запрещенным (в электродипольном приближении), поскольку в силу своей симметрии молекула N_2 не может обладать полным дипольным моментом.

Конструкции CO_2 -лазеров:

отпаянные, волноводные, с продольной прокачкой, с поперечной прокачкой, лазеры атмосферного давления, поперечным возбуждением, газодинамические лазеры.

10.8 *Инверсионное удвоение (на примере NH_3)

Величина инверсионного удвоения рассчитывается по формуле из Ландавшица (стр 224.[22]):

$$\Delta E = (\omega \hbar / \pi) \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int_{-a}^{+a} |p| dx \right), \quad (10.17)$$

где a — точка поворота, отвечающая энергии в середине расщепления.

Доказательство очень эффектное. $\Psi_0(x)$ — волновая функция в одной ямке. Грубо говоря, $\Psi_0 = \exp(-(x - x_0)^2)$. $\Psi_1 \equiv \Psi_0(x) + \Psi_0(-x)$. Уравнения Шредингера:

$$\begin{aligned} \Psi_0'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E_0 - U(x))\Psi_0 &= 0, \\ \Psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - U(x))\Psi_1 &= 0, \end{aligned}$$

умножаем первое на $\Psi_1(x)$, второе на $\Psi_0(x)$, вычитаем друг из друга,

$$\begin{aligned} [\Psi_0(x) + \Psi_0(-x)]\Psi_0''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E_0 - U)[\Psi_0(x) + \Psi_0(-x)]\Psi_0(x) &= 0, \\ \Psi_0(x)[\Psi_0''(x) + \Psi_0''(-x)] + \frac{2m}{\hbar^2}\Psi_0(x)(E_1 - U)[\Psi_0(x) + \Psi_0(-x)] &= 0, \end{aligned}$$

Преобразуем

$$\begin{aligned} [\Psi_0(x) + \Psi_0(-x)]\Psi_0''(x) - \Psi_0(x)[\Psi_0''(x) + \Psi_0''(-x)] &= \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - E_0)[\Psi_0(x)\Psi_0(x) + \Psi_0(x)\Psi_0(-x)], \\ \int_0^\infty [\Psi_0''(x)\Psi_0(-x) - \Psi_0(x)\Psi_0''(-x)]dx &= \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - E_0), \\ \int_0^\infty [\Psi_0'(x)\Psi_0(-x) - \Psi_0(x)\Psi_0'(-x)]'dx &= \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - E_0), \\ 2\Psi_0(0)'\Psi_0(0) &= \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - E_0), \end{aligned}$$

Квазиклассическая формула для подбарьерного прохождения:

$$\begin{aligned} \Psi_0(0) &= \frac{\omega}{2\pi v_0} \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^{+a} |p| dx \right), \\ \Psi_0(0)' &= \frac{mv_0}{\hbar} \Psi_0(0), \end{aligned}$$

где $p = \sqrt{2(U - E_0)/m}$. Из чего и следует окончательный ответ (10.17).

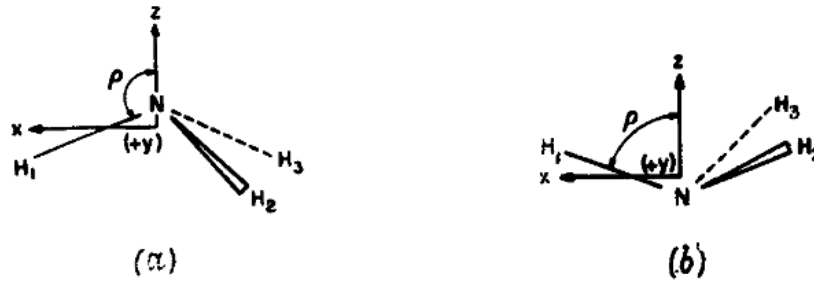


Рис. 12.7. Опорная конфигурация молекулы NH_3 .
 Значения длин связей равны их равновесным значениям, а все углы HNH равны между собой. Молекулярно-фиксированные оси (x, y, z) совпадают с главными осями инерции.

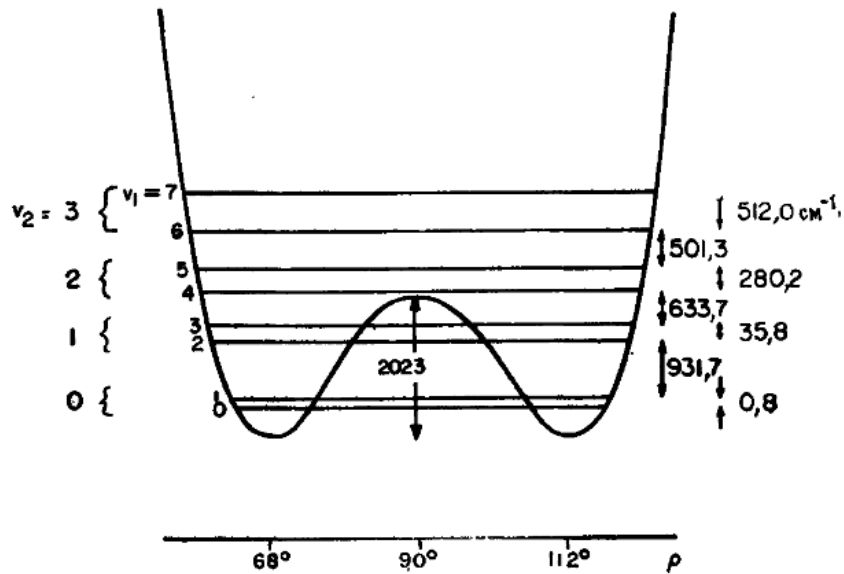


Рис. 12.8. Инверсионные энергетические уровни молекулы NH_3 .
 Расщепление уровней дано в cm^{-1} .

Рис. 10.11. Инверсионное удвоение в молекуле NH_3 . (Стр. 390 [27])

10.9 *Эффект Реннера-Теллера

Для линейных многоатомных молекул с вырожденным электронным состоянием при деформационных колебаниях также возможно смещение минимума от линейной конфигурации (высокосимметричной) к менее симметричной изогнутой конфигурации; это так называемый эффект Реннера-Теллера.

Эффект может быть слабым, тогда он проявляется лишь в том, что уменьшается силовая постоянная деформационного колебания линейной молекулы; сильный эффект приводит к нелинейной равновесной конфигурации молекул.

Реннер и Герцберг в 1933 году рассматривали деформационное колебание в CO_2 — линейной трехатомной молекуле в состоянии П. По-видимому, имелся ввиду ион молекулы CO_2 , потому что рассматривалось взаимодействие деформационного колебания с электронным орбитальным моментом. А экспериментально наблюдали этот эффект в 1959 в электронно-возбужденных молекулах NH_2 (и ND_2).

Идея состоит в следующем. ([86, 6]) Как известно, если возбудить деформационное колебание в молекуле (ионе) CO_2 , возникнет вращательный момент l , направленный вдоль оси молекулы. Например, если возбудить один колебательный квант ($v = 1$), то возникнет два состояния с моментом $l = \pm 1$. А если возбудить колебательный квант v , то возникнут состояния с $l = v, l = v - 2, l = v - 4, \dots$. При этом колебательная энергия равна $E_v = h\nu(v + 1)$, см. раздел 8.1.1.

У молекулы есть также электронный момент Λ , направленный вдоль этой же оси. Суммарный электронно-колебательный (вибронный) момент характеризуется квантовым числом

$$K = |\pm \Lambda + l|, \quad (10.18)$$

$K = 0, 1, 2, \dots$. Естественно, хорошим квантовым числом является K , а не числа Λ и l . Каждому числу K соответствуют две волновые функции,

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \Psi_{el}(\Lambda) \Psi_{vibr}(v, K - \Lambda), \\ \Psi_2 &= \Psi_{el}(-\Lambda) \Psi_{vibr}(v, K + \Lambda), \end{aligned}$$

здесь и дальше подразумевается, что $K = \Lambda + l$. При этом $\Psi_{el}(\Lambda)$ — собственная функция оператора L_z^{el} а $\Psi_{vibr}(v, l)$ — собственная функция оператора L_z^{vibr} ,

$$\begin{aligned} L_z^{el} \Psi_{el}(\Lambda) &= \pm \Lambda \Psi_{el}(\Lambda), \\ L_z^{vibr} \Psi_{vibr}(v, l) &= l \Psi_{vibr}(v, l). \end{aligned}$$

Эффект Реннера состоит в том, что из-за электронно-колебательного взаимодействия молекула изгибается, возникает расщепление уровней

$$E(v, 0) = h\nu \sqrt{(1 \pm \varepsilon)(v + 1)}, \quad K = 0, v = 1, 3, 5, \dots, \quad (10.19)$$

$$E(v, K) = h\nu[(v + 1) - \varepsilon^2 K(K + 1)/8], \quad K > 0, v = K - 1 \quad (10.20)$$

$$E(v, K) = (1 - \varepsilon^2/8)(v + 1) \pm h\nu\varepsilon/2\sqrt{(v + 1)^2 - K^2}, \quad K > 0, v > K - 1, \quad (10.21)$$

а волновые функции получившихся невырожденных состояний являются линейными комбинациями функций Ψ_1 и Ψ_2 . Здесь $\varepsilon \equiv \alpha/2a$, где a — силовая постоянная для деформационного колебания ($U_{vibr} = ar^2$), а α — коэффициент, характеризующий расщепление электронных состояний

$$\Delta E_{el} = V^+ - V^- = \alpha r^2, \quad (10.22)$$

везде r — величина смещения центрального атома из положения равновесия. Подробнее: когда центральный атом смещается из положения равновесия, возникает дипольный момент, который взаимодействует с электроном. При усреднении этого взаимодействия по пространственному распределению электронов получается (10.22).

10.10 *Лазерное обогащение урана по методу SILEX

См., например, <http://science.compulenta.ru/630220/>, 24.08.2011.

Работать над лазерными методами разделения в Курчатнике начали прим. в 1967 году; в 1972 году добились успехов в разделении изотопов ртути; в 1977 году получены результаты на уране. Использовалась технология AVLIS, реализованная на установке ТАЛИСМАН — до сих пор уникальной в России. Подобные же установки есть во Франции, Англии, Японии, Корее, самая совершенная в LLNL (США). Для изотопов урана, как я понял, это наиболее разработанная технология, которая, в принципе, продемонстрировала своя эффективность.

Работы по лазерным технологиям разделения изотопов урана прекратились во многих странах в конце 90-х (см., например, про судьбу экспериментального производства в LLNL). И у нас прекратились исследования, в основном, по причинам финансовым, а значит, мы не в курсе состояния дел у конкурентов. Но с тех пор существенно прогрессировали лазерные установки и намечались пути решения некоторых других технических трудностей, которые могут существенно увеличить к.п.д. установок.

Метод SILEX (акроним Separation of Isotopes by Laser Excitation, разделение изотопов путём лазерного возбуждения) был изобретён в Австралии в конце 1980-х; он отличается от традиционных технологий обогащения урана с помощью лазера - атомной (основанной на фотоионизации с помощью лазера со специфической длиной волны только атомов урана-235, но не атомов урана-238) и молекулярной (при которой ионизируются лишь молекулы UF_6 , содержащие атомы урана-235). Разделение изотопов при использовании SILEX осуществляется за счёт приведения атомов урана-235 в возбуждённое состояние; метод является первым эффективным и выгодным способом лазерного обогащения урана (в 1960-1970-х годах на исследования в этой области тратились большие средства, проблемой занимались тысячи учёных в разных странах, но потом направление было признано неперспективным).

С конца 90-х научных публикаций по SILEX нет, и неизвестно, в чём суть этого метода, который прочат в коммерческие кандидаты N 1! Конечно, есть подозрение, что SILEX всего лишь часть коммерческой аферы — акции, все такое... И это при том, что SILEX собирается пустить коммерческий каскад за 500 млн долларов к 2012 году, а к 2017 иметь мощностей от 3,5 до 5 млн. ЕРР/год!

Суть метода: холодный пучок смеси UF_6 и газа-носителя облучается излучением около 16 мкм, который поглощается в основном изотопом $^{235}UF_6$. Это излучение получается из излучения импульсного CO_2 -лазера (10.8 мкм) с помощью рамановской ячейки, заполненной пара-водородом при большом давлении. Скорее всего, происходит многофотонная диссоциация. Дальше — лазерная ионизация продуктов и сборание их с помощью электрического поля.

Теоретические вопросы для экзамена

10.1. Резонанс Ферми и его проявление резонанса Ферми в инфракрасных спектрах.

10.2. От чего зависит дипольный момент перехода в линейной молекуле для вращательных, колебательных и электронных спектров. Принцип Франка-Кондона в линейной молекуле.

10.3. Задача о колебательном вращательном моменте в линейной молекуле. Обозначения колебаний и определение симметрии колебаний линейной молекулы с помощью теории групп.

Задачи к главе 10

Звездочками и красным цветом отмечены задачи для домашней работы. Синим — задачи с приведенными в разделе 12.1 решениями.

10.1 * Используя общий подход (таблицы 9.1 и С.17) найти симметрии всех колебаний молекулы SF_6 . Указать, какие из них полносимметричны, сколько раз они вырождены, какие из них валентные, а какие — деформационные.

10.2 Найти симметрию колебаний молекулы ацетилена C_2H_2 . Указать симметрии всех двукратно возбужденных деформационных колебаний.

- 10.3 Найти симметрию колебаний молекулы SF_4 .
- 10.4 Найти симметрию колебаний вымышленной молекулы AB_4 симметрии C_{4v} . Существует ли такая молекула (по Гиллеспи)?
- 10.5 Используя рисунок 10.11, выяснить частоту, с которой аммиак в основном состоянии проходит инверсионный барьер. (Про аммиачный мазер, работающий на этом переходе, у Фейнмана есть целая глава.)

Тема 11

Конфигурации, симметрии, ППЭ, распад многоатомных молекул

11.1 Теория объединенного атома и объединенной молекулы

Модель "объединенного атома" состоит в следующем: пусть у нас есть атом, например, неон, и мы стали адиабатически вытаскивать из него, например, 4 протона. Естественно, это мысленный эксперимент, в котором пренебрегается кулоновским отталкиванием между ядрами. Уровни атома адиабатически перешли в уровни метана, CH_4 , причем возбужденные состояния атома перешли в возбужденные состояния молекулы. Согласно обычным корреляционным правилам, порядок состояний по симметрии должен совпасть в атоме и в молекуле.

Корреляции между низшими состояниями атома Ne и состояниями молекул CH_4 , NH_3 и H_2O С.3. Для построения такой же таблицы для других объединенных молекул надо пользоваться таблицей С.2, а читать лучше всего Герцберга [6].

Мы видим, что при симметричном вытягивании из атома неона двух протонов получается молекула воды, причем ее основное состояние — 1A_1 , а шесть следующих — $^1,3A_1 + ^1,3B_1 + ^1,3B_2$, причем триплеты должны быть немного ниже синглетов. Это предсказание мы проверим дальше.

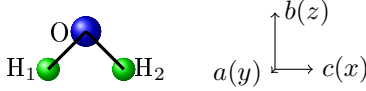
Аналогично модели "объединенного атома" строится модель "объединенной молекулы". Например, "вытягивая" из атомов кислорода по два протона, можно получить молекулу этилена C_2H_4 .

Объединенный атом Ne		$\text{CH}_4 (T_d)$	$\text{NH}_3 (C_{3v})$	$\text{H}_2\text{O} (C_{2v})$
$1s^2 2S^2 2p^6$	1S_g	1A_1	1A_1	1A_1
$1s^2 2S^2 2p^5 3s$	3P_u	3F_2	$^3A_1 + ^3E$	$^3A_1 + ^3B_1 + ^3B_2$
	1P_u	1F_2	$^1A_1 + ^1E$	$^1A_1 + ^1B_1 + ^1B_2$
$1s^2 2S^2 2p^5 3p$	3D_g	$^3E + ^3F_2$	$^3A_1 + 2^3E$	$2^3A_1 + ^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2$
	1D_g	$^1E + ^1F_2$	$^1A_1 + 2^1E$	$2^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2$
	3P_g	3F_1	$^3A_2 + ^3E$	$^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2$
	1P_g	1F_1	$^1A_2 + ^1E$	$^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2$
	3S_g	3A_1	3A_1	3A_1
	1S_g	1A_1	1A_1	1A_1

Таблица 11.1: Корреляция низших состояний атома неона с состояниями молекул CH_4 , NH_3 и H_2O .

11.2 Построение корреляционной диаграммы для H₂O

Группа симметрии воды — C_{2v}, ее таблица характеров дана в приложении С.1, но для удобства приведена ниже:



	Характеры				Компоненты векторов \vec{d}, \vec{J}
	E	C _{2b}	σ_{bc}	σ_{ab}	
A ₁	1	1	1	1	b
A ₂	1	1	-1	-1	J _b
B ₁	1	-1	-1	1	a, J _c
B ₂	1	-1	1	-1	c, J _a

Таблица 11.2: Группа C_{2v}. H₂O: ось симметрии b(z), молекула в плоскости bc(zx).

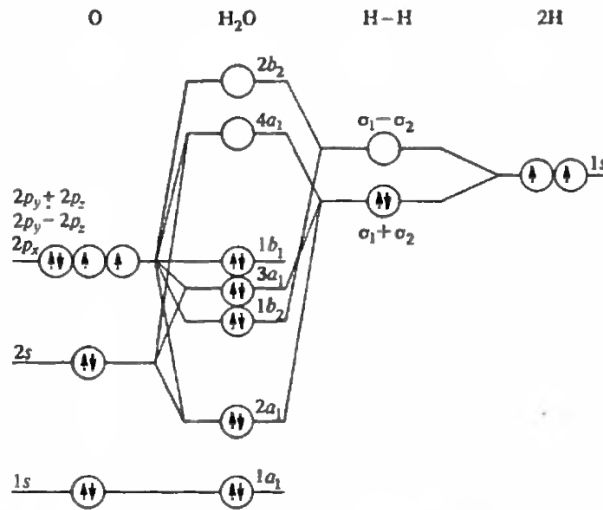


Рис. 11.1. Построение корреляционной диаграммы для H₂O.

Атомные орбитали атомов кислорода и водорода:

1s(O)	2s(O)	2p _x (O)	2p _y (O)	2p _z (O)	1s(H ₁)+1s(H ₂)	1s(H ₁)-1s(H ₂)
1a ₁	2a ₁	(1-2)b ₂	1b ₁	(3-4)a ₁	(3-4)a ₁	(1-2)b ₂

Построение корреляционной диаграммы из этих орбиталей для H₂O показано на рисунке 11.1. Электронная конфигурация основного состояния молекулы H₂O записывается так:

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2 (4a_1)^0 (2b_2)^0.$$

Перемножая все эти симметрии, получаем симметрию основного термина: ¹A₁. Если возбудить молекулу переходом 1b₁ → 4a₁, то возбужденное состояние будет ^{1,3}B₁, и т.д.:

$$\begin{aligned} 1b_1 &\rightarrow 4a_1: {}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}B_1, \\ 3a_1 &\rightarrow 4a_1: {}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}A_1, \\ 1b_2 &\rightarrow 4a_1: {}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}B_2. \end{aligned}$$

Получается, что все 6 возбужденных состояний — это результат корреляции объединенного атома неона в первом возбужденном состоянии $3,1P$ с молекулой H_2O , см. таблицу 11.1.

Следующие 8 возбужденных состояний $3,1(2A_1, A_2, B_1, B_2)$ — это результат корреляции объединенного атома неона в первом возбужденном состоянии $3,1D$ с молекулой H_2O .

Они получаются так:

$$\begin{aligned} 1b_1 &\rightarrow 2b_2: {}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}A_2, \\ 3a_1 &\rightarrow 2b_2: {}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}B_2, \\ 1b_2 &\rightarrow 2b_2: {}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}A_1. \end{aligned}$$

Дальше, наверное,

$$\begin{aligned} 2a_1 &\rightarrow 4a_1: {}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}A_1, \\ 1b_1, 3a_1 &\rightarrow 4(a_1)^2: {}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}B_1, \end{aligned}$$

но почему-то не $2a_1 \rightarrow 2b_2: {}^1A_1 \rightarrow {}^{1,3}B_2$.

Вообще-то модель "объединенного атома" и не должна давать точные предсказания в этом случае, потому что атомные состояния $1,3P$, $1,3D$, $1,3S$ имеют одинаковую электронную конфигурацию и поэтому должны быть близки по энергии.

11.3 Конфигурации, симметрии и термы многоатомных молекул

11.3.1 Конфигурации, симметрии и термы молекул CH_2Cl

Электронная конфигурация основного состояния молекулы CH_2Cl записывается так:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2 \underbrace{(1b_1)^2(4a_1)^2(1b_2)^2}_{Cl:2p_x, 2p_y, 2p_z} \underbrace{(5a_1)^2}_{Cl(3s)} \underbrace{(6a_1)^2(2b_2)^2}_{C-H \text{ связь}} \underbrace{(7a_1)^2}_{\sigma} \underbrace{(2b_1)^2}_{\pi} \underbrace{(3b_2)^2}_{Cl(3p_x)} \underbrace{(3b_1)^1}_{\pi^*}, \dots \underbrace{(11a_1)^0}_{\sigma^*}$$

где подразумевается группа симметрии C_{2v} . Красным показаны орбитали хлора, синим — углерода. После перемножения симметрий всех этих орбиталей, получим симметрию основного состояния, или же, что то же самое, симметрию терма: B_1 .

Здесь $1a_1, 3a_1, 1b_1, 4a_1, 1b_2$ и $5a_1$ — это орбитали $1s, 2s, 2p_y, 2p_z, 2p_x$ и $3s$ атома хлора, соответственно, а орбиталь $2a_1$ — это $1s$ орбиталь атома углерода. Орбитали $6a_1$ и $2b_2$ соответствуют симметричным и антисимметричным линейным комбинациям двух связей $C-H$, полученных в результате $s-p$ гибридизации. Орбитали $7a_1$ и $11a_1$ — это σ -связывающая и σ^* разрыхляющая орбиталь для связи $C-Cl$, а $2b_1$ и $3b_1$ — это молекулярные π и π^* орбитали $C-Cl$ связи. $3b_2$ — это $3p_x$ орбиталь атома хлора, перпендикулярная плоскости молекулы и поэтому нейтральная.

Возбужденные состояния и переходы в радикале CH_2Cl показаны на рисунке 11.2 и представлены в таблице 11.3. Эти данные получены с помощью квантовохимического расчета методом $EOM-CCSD/6-311(3+, 3+)G(3df, 3pd)$. [97] В этом обсуждении мы исключили из рассмотрения $C-H$ связи и присутствующие на них электроны. Это оправдано тем, что возбуждение этих связей требует существенно больше энергии, чем рассматривается в нашем примере.

Первое, что хотелось бы отметить — это большое количество ридберговских состояний, которых гораздо больше, чем валентных. Что интересно, положения ридберговских состояний даже в молекулах можно оценить по стандартной формуле [97]

$$E_{ex} = IP - \frac{13.61}{(n - \delta)^2} \quad (11.1)$$

где E_{ex} — энергия возбуждения (в эВ) ридберговского состояния, IP — потенциал ионизации (в эВ, $IP = 8.87$ для CH_2Cl), n — главное квантовое число, δ — эмпирический параметр, который иногда называют "квантовый дефект". Обычно параметр δ варьируется в диапазоне $0.9-1.2$ для s -состояний, в диапазоне $0.3-0.6$ для p -состояний, и ≤ 0.1 для d -состояний.

Корреляция между состояниями возбужденной молекулы CH_2Cl и продуктами $\text{CH}_2 + \text{Cl}$ показаны на рис. 11.2. Вместе с таблицей 11.3 эти корреляции предсказывают, какие состояния с какой вероятностью возбуждаются светом и какие продукты получаются в результате фотодиссоциации. Для построения корреляционной диаграммы следует выяснить симметрию продуктов распада, для чего надо просто перемножить симметрии состояний радикала CH_2 и атома хлора, например:

$${}^3B_1 \times {}^2(A_1 + B_1 + B_2) = {}^{2,4}(B_1 + A_1 + A_2).$$

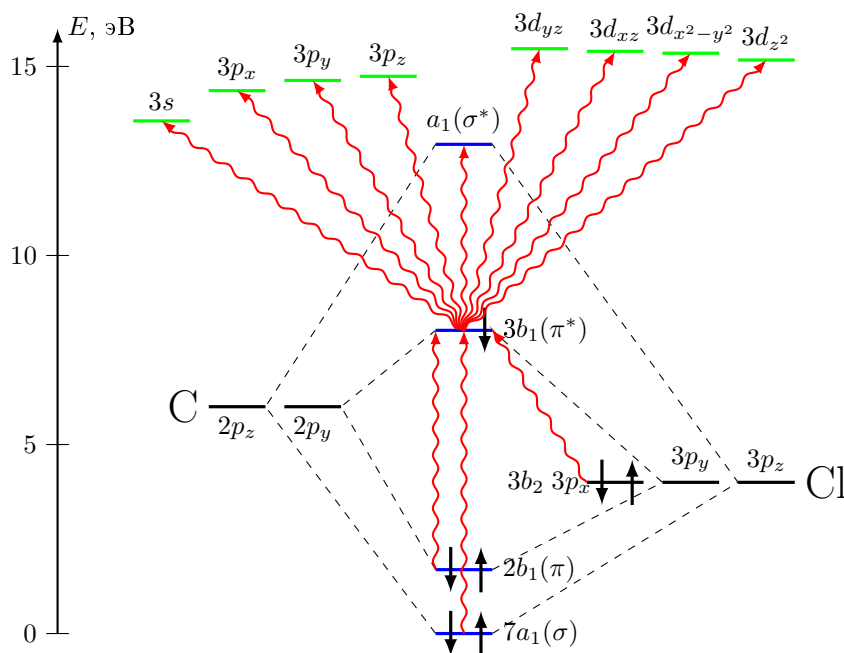


Рис. 11.2. Образование молекулярных орбиталей в молекуле CH_2Cl на основании таблицы 11.3. [97]

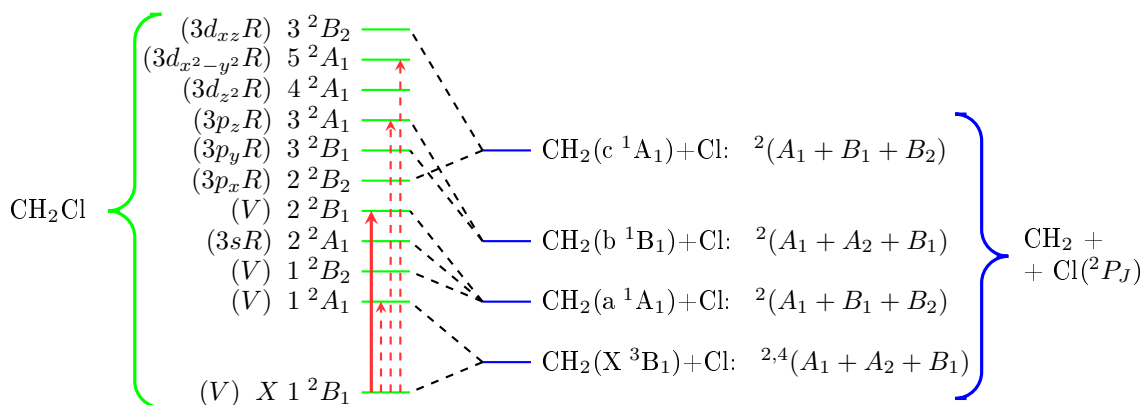


Рис. 11.3. Корреляция между состояниями возбужденной молекулы CH_2Cl и продуктами $\text{CH}_2 + \text{Cl}$. [98] Слева показаны симметрии и типы электронных состояний молекулы CH_2Cl , см. таблицу 11.3. Справа — состояния продуктов распада и их симметрии. Стрелками показаны наиболее интенсивные переходы. Уровни энергии, связанные с разрывом связей C–H, здесь не учитываются.

Верхнее состояние			E_e , эВ	Дипол. мом.,		Орбиталь		
N	сим.	V/R ^a		μ^2 , а.е.	ось	Нижняя	→	Верхняя
1	² A ₁	V	4.92	0.0423	y	$\pi^*(\text{CCl})$	→	$\sigma(\text{CCl})$
1	² B ₂	V	5.24			$n_x(\text{Cl})$	→	$\pi(\text{CCl})$
2	² A ₁	R	5.54	0.0056	y	$\pi^*(\text{CCl})$	→	3s
2	² B ₁	V	6.33	0.4584	z	$\pi(\text{CCl})$	→	$\pi(\text{CCl})$
2	² B ₂	R	6.34			$\pi^*(\text{CCl})$	→	3p _x
3	² B ₁	R	6.61	0.0002	z	$\pi^*(\text{CCl})$	→	3p _y
3	² A ₁	R	6.72	0.0505	y	$\pi^*(\text{CCl})$	→	3p _z
4	² A ₁	R	7.15	0.0009	y	$\pi^*(\text{CCl})$	→	3d _{z²}
5	² A ₁	R	7.33	0.0496	y	$\pi^*(\text{CCl})$	→	3d _{x²-y²}
3	² B ₂	R	7.38			$\pi^*(\text{CCl})$	→	3d _{xz}
4	² B ₁	R	7.45	0.0001	z	$\pi^*(\text{CCl})$	→	3d _{yz}
6	² A ₁	R	7.47	0.0120	y	$\pi^*(\text{CCl})$	→	4s
1	⁴ A ₂	V	7.54			$n_x(\text{Cl})$	→	$\sigma(\text{CCl})$
4	² B ₂	R	7.67			$\pi^*(\text{CCl})$	→	4p _x
5	² B ₁	R	7.75	0.0144	z	$\pi^*(\text{CCl})$	→	4p _y
7	² A ₁	R	7.76	0.0326	y	$\pi^*(\text{CCl})$	→	4p _z
8	² A ₁	R	7.99	0.0262	y	$\pi^*(\text{CCl})$	→	4d _{z²}
9	² A ₁	V	8.02	231025	y	$\sigma(\text{CCl})$	→	$\pi(\text{CCl})$
5	² B ₂	R	8.07			$\pi^*(\text{CCl})$	→	4d _{xz}
10	² A ₁	R	8.09	0.0005	y	$\pi^*(\text{CCl})$	→	5s
6	² B ₁	R	8.12	0.0011	z	$\pi^*(\text{CCl})$	→	4d _{yz}
2	⁴ A ₂	R	8.26			$n_x(\text{Cl})$	→	3s

^a V и R означает "Валентный" и "Ридберговский" — виды возбужденных состояний.

Таблица 11.3: Возбужденные состояния радикала CH₂Cl.[97]

Теоретические вопросы для экзамена

11.1. Электронная конфигурация и термы молекул. Какие возможны оптические переходы? Все— на примере молекулы H_2O , рассматривать только $2s$ и $2p$ орбитали.

Задачи к главе 11

Звездочками и красным цветом отмечены задачи для домашней работы. Синим — задачи с приведенными в разделе 12.1 решениями.

- 11.1 Все принимающие участие в фотодиссоциации CH_2N состояния представлены на рис.??.
- 1) Найти симметрии электронных состояний молекулы CH_2N , основного и первых двух возбужденных.
 - 2) Есть ли разрешенные электродипольные переходы из основного состояния в одно из этих двух?
 - 3) Если есть, то вдоль какой оси молекулы?
 - 4) А если нет, то нельзя ли так возбудить молекулу колебательно, чтобы они стали разрешенными?
 - 5) Предположим, что наблюдаемый в эксперименте спектр связан с переносом электрона с орбитали $5a_1$ на орбиталь $2b_2$. Каким должен быть β -параметр для атомов Н, наблюдаемых в результате быстрого распада молекулы? Для справки: наблюдаемый β -параметр — отрицателен.
- 11.2 Найти симметрии электронных состояний молекулы бензола, если учитывать только p -орбитали, перпендикулярные плоскости молекулы. Предложить порядок следования этих состояний.
- 11.3 Какие состояния бензола смешиваются с ${}^3B_{1u}$ и ${}^3B_{2u}$ спин-орбитальным взаимодействием? Подсказка: 6 -орбиталей бензола дают орбитали, рассмотренные в задаче 10.1.
- 11.4 Доказать, что переход $\pi^* \leftarrow \pi$ в карбонильной группе разрешен, а дипольный момент перехода направлен вдоль оси $\text{C}=\text{O}$.
- 11.5 В ароматической молекуле симметрии D_{2h} нижний триплетный терм имеет симметрию ${}^3B_{1u}$. Какой синглетный терм может смешиваться с ${}^3B_{1u}$? Какова поляризацию фосфоресценции? Основное состояние имеет симметрию 1A_g .

Тема 12

Задачи и решения

12.1 Задачи и решения, часть 1, открытая

Отплякиваясь от сурых пляк, каждый хамсик шмыряет на глын по 5 гнусиков. Сколько гнусиков шмырнут на глын 12 гнусиков, отплякивающих от сурых пляк?

"Задачи по математике", Г.Остер

Задачи к главе 1

1.1 Рассчитать интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 Z}{Z^2} dZ$, использованный при выводе "золотого правила" Ферми.

Решение. Учтем, что $\sin x = (e^{ix} - e^{-ix})/2i$:

$$I \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 Z}{Z^2} dZ = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(1 - e^{i2Z}) + (1 - e^{-i2Z})}{4Z^2} dZ = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - e^{i2Z}}{4Z^2} dZ + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - e^{-i2Z}}{4Z^2} dZ.$$

Заметим, что второй интеграл равен первому (что доказывается заменой Z на $-Z$).

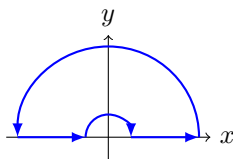


Рис. 12.1. Берем первый интеграл, считая его вытянутой вдоль оси x частью изображенного на этом рисунке контура в верхней полуплоскости комплексной плоскости. Внутри контура особых точек нет, поэтому интеграл по контуру равен нулю.

Интеграл по большому кругу очевидно равен нулю, вычисляем интегралы по маленькому контуру, подразумевая, что $Z = re^{i\varphi}$:

$$I = 2(1/4) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - e^{i2Z}}{Z^2} dZ = (i/2) \lim_{|Z| \rightarrow 0} \oint_0^\pi \frac{1 - e^{i2Z}}{Z} d\varphi = (i/2)(-i2\pi) = \pi.$$

1.2 Как изменится "золотое правило Ферми", если у возмущения вместо $e^{i\omega t}$ взять $\cos \omega t$?

Решение:

Ответ дан в подстрочных примечаниях. В этом случае имеется эрмитово возмущение $[\hat{V}'(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + \hat{V}'^*(\mathbf{r})e^{i\omega t}]/2$, в котором величина $\hat{V}'(\mathbf{r})$ действительна. В этом случае одно слагаемое вызывает переходы $i \rightarrow f$, а другое — переходы $f \rightarrow i$. Вторым можно пренебречь, и в результате мы получаем то же самое "золотое правило" Ферми, только вместо матричного элемента \hat{V}'_{if} в нем должно стоять $(1/2)\hat{V}'_{if}$.

1.3 Вывести "золотое правило" для адиабатического включения возмущения:

$$\hat{V} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \hat{V}(\mathbf{r}) e^{\varepsilon t + i\omega t},$$

причем начальные условия $A = 1$, $B = 0$ заданы при $t = -\infty$. Чем результат отличается от обычного "внезапного" включения возмущения (1.2)?

Решение. [7] Оба случая, внезапный и адиабатический, приводят к такому выражению для матричного элемента:

$$B(t) = -\frac{V_{if}}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{if} + \omega)t} - \sigma}{\omega_{if} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{if} - \omega)t} - \sigma}{\omega_{if} - \omega} \right], \quad (12.1)$$

где $\sigma = 0$ для адиабатического и $\sigma = 1$ для внезапного включения. Для вероятности перехода получаем:

$$P = \frac{|V_{if}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{1 - 2\sigma \cos \Sigma t + \sigma^2}{\Sigma^2} + \frac{1 - 2\sigma \cos \Delta t + \sigma^2}{\Delta^2} + 2 \frac{\cos 2\omega t - \sigma(\cos \Sigma t + \cos \Delta t) + \sigma^2}{\Sigma \Delta} \right], \quad (12.2)$$

где $\Delta \equiv \omega_{if} - \omega$ и $\Sigma \equiv \omega_{if} + \omega$. Средние вероятности переходов равны

$$\langle P_0 \rangle = \frac{|V_{if}|^2}{\hbar^2} \frac{\omega_{if}^2 + \omega^2}{(\omega_{if}^2 - \omega^2)^2} \quad \langle P_1 \rangle = \frac{|V_{if}|^2}{\hbar^2} \frac{3\omega_{if}^2 + \omega^2}{(\omega_{if}^2 - \omega^2)^2} \quad (12.3)$$

При адиабатическом включении вероятность перехода осциллирует с той же частотой $\omega - \omega_{if}$ около значения $W = \frac{V_{if}^2}{2\hbar^2} \frac{\omega^2 + \omega_{if}^2}{(\omega^2 - \omega_{if}^2)^2}$, которое вдвое меньше, чем в случае внезапного включения.

Если $\Delta \ll \omega$, то $\langle P_1 \rangle \approx 2 \langle P_0 \rangle$.

1.4 Преобразование Фурье от функции $f(t)$, по определению, имеет вид:

$$h(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt.$$

Запишите "золотое правило" (1) через Фурье-компоненты действующего на систему возмущения.

Решение:

Решение очевидно, см., например, Елютин [7], Л.2, стр 6,

$$W = |V_{if}|^2 / \hbar^2 |2\pi g(-\omega_{if})|^2.$$

То есть, вероятность перехода пропорциональна квадрату модуля амплитуды фурье-компоненты возмущения на частоте перехода (с обратным знаком).

Переход с повышением энергии ($\omega_{if} > 0$, $E_f > E_i$) вызывается спектральной компонентой отрицательной частоты, а переход с уменьшением энергии ($\omega_{if} < 0$, $E_f < E_i$) — компонентой положительной частоты. Если $f(t)$ — вещественная функция времени, то эти вероятности равны.

Почему это важно? Потому что существует принцип соответствия между классической и квантовой физикой: квантово-механические выражения получаются из классических, если в последних Фурье-компоненты физических величин заменить на матричные элементы этих величин. Причем частота квантового перехода должна совпадать с частотой Фурье-компоненты.

1.5 Вывести правило (1.42)

$$\hat{F} = (i/\hbar)[\hat{H}, \hat{F}]$$

Решение. Производная по времени от среднего значения оператора \hat{F} равна нулю:

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \frac{d}{dt} \int \Psi^* \hat{F} \Psi dV = 0.$$

Расписываем это требование подробнее:

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \int \underbrace{\left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right)}_{(i/\hbar) \hat{H}^* \Psi^*} \hat{F} \Psi + \Psi^* \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \right)}_{(-i/\hbar) \hat{H} \Psi} + \Psi^* \hat{F} \underbrace{\left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)}_{(-i/\hbar) \hat{H} \Psi} dV = \int \Psi^* \left[\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{F} - \hat{F} \hat{H}) \right] \Psi dV = 0.$$

здесь внизу указано, чему равны первые производные по времени, как это следует из стационарного уравнения Шредингера. Была также использована эрмитовость Гамильтониана: $\int (\hat{H}^* \psi^*) \varphi dV = \int \psi^* \hat{H} \varphi dV$. Чтобы получившееся равенство выполнялось, выражение в квадратных скобках должно быть равно нулю, что и требовалось доказать.

Задачи к главе 2

Задачи к главе 3

3.2 Доказать, что "центр тяжести" спин-орбитального мультиплет...

Решение:

Мы надеемся, что читателя не удивит чисто математическое равенство:

$$\langle J_z^2 \rangle = \frac{1}{2J+1} \sum_{M=-J, -J+1, \dots, M=+J} M^2 = \frac{1}{3} J(J+1), \quad (12.4)$$

ведь с его помощью можно доказать, например, что квадрат момента в квантовой механике равен $J(J+1)$.

А теперь сама задача. Будем для определенности считать, что $S < L$. Тогда, согласно (3.7),

$$\begin{aligned} \sum (2J+1) E_{SLJ} &\sim \sum (2J+1) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \equiv B - A. \\ A &= \sum_{J=L-S}^{L+S} (2J+1) [L(L+1) + S(S+1)] = (2L+1)(2S+1) [L(L+1) + S(S+1)], \\ B &= \sum_{J=L-S}^{L+S} (2J+1) J(J+1) = \sum_{X=-S}^{+S} (2(L+X)+1)(L+X)(L+X+1) = \\ &= \sum_{X=-S}^{+S} [2X^2(L + \frac{1}{2} + L + L + 1) + (2L+1)L(L+1)] = (2S+1)(2L+1)L(L+1) + (6L+3) \sum_{X=-S}^{+S} X^2 = \\ &= (2S+1)(2L+1)L(L+1) + (2L+1)S(S+1)(2S+1) = (2S+1)(2L+1)[S(S+1) + L(L+1)]. \end{aligned}$$

Поскольку $A = B$, то искомая сумма равна нулю, что и требовалось доказать. Здесь мы учли, что в каждой сумме по $(2S+1)$ слагаемых, в полиноме третьей степени по X мы оставили только слагаемые с четной степенью X , а в последней строчке мы использовали сумму (12.4).

3.4 Какие термы возможны для трех эквивалентных d -электронов (конфигурация nd^3)?

Решение:

Возможны только две схемы Юнга, с $S = 3/2$ и $S = 1/2$. Возможны проекции $+2, +1, 0, -1, -2$. Возьмем первую схему Юнга, транспонируем ее и заполняем этими проекциями:

$$S = 3/2 \begin{array}{cccccccccc} \boxed{2} & \boxed{2} & \boxed{2} & \boxed{2} & \boxed{2} & \boxed{2} & \boxed{1} & \boxed{1} & \boxed{1} & \boxed{0} \\ \boxed{1} & \boxed{1} & \boxed{1} & \boxed{0} & \boxed{0} & \boxed{-1} & \boxed{0} & \boxed{0} & \boxed{-1} & \boxed{-1} \\ \boxed{0} & \boxed{-1} & \boxed{-2} & \boxed{-1} & \boxed{-2} & \boxed{-2} & \boxed{-1} & \boxed{-2} & \boxed{-2} & \boxed{-2} \\ 3 & 2 & 1 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & -2 & -3 \end{array}$$

Последовательность $M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ очевидно соответствуют терму 4F . Оставшиеся проекции $M_L = 1, 0, -1$ соответствуют терму 4P .

Возьмем вторую схему Вейла со спином $S = 1/2$. Заполняем ее числами $-2, -1, 0, 1, 2$:

$$S = 1/2$$

$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 2 \\ \hline 1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 2 \\ \hline 0 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 2 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 2 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 1 \\ \hline 1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 1 \\ \hline 0 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 1 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 1 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	5	4	3	2	4	3	2	1
$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 0 \\ \hline 1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 0 \\ \hline 0 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 0 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 0 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & -1 \\ \hline 1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & -1 \\ \hline 0 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & -1 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & -1 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	3	2	1	0	2	1	0	-1
$\begin{array}{ c c } \hline 2 & -2 \\ \hline 1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & -2 \\ \hline 0 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & -2 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & -2 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 1 \\ \hline 0 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 1 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 1 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 0 \\ \hline 0 & \\ \hline \end{array}$	1	0	-1	-2	2	1	0	1
$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 0 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 0 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & -1 \\ \hline 0 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & -1 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & -1 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 0 & 0 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 0 & 0 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 0 & -1 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	0	-1	0	-1	-2	-1	-2	-2
$\begin{array}{ c c } \hline 0 & -1 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 0 & -2 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 0 & -2 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline -1 & -1 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline -1 & -2 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & -2 \\ \hline 0 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & -2 \\ \hline -1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & -2 \\ \hline -2 & \\ \hline \end{array}$	-3	-31	-4	-4	-5	-1	-2	-3

Итого, найдено 40 проекций, они перечислены в таблице:

M_L	± 5	± 4	± 3	± 2	± 1	0
1	2	3	5	6	6	6

Легко видеть, получается ${}^2(\text{H,G,F,D,D,P})$. Добавляя сюда полученные раньше термы ${}^4\text{F}$ и ${}^4\text{P}$, получим все термы конфигурации d^3 .

Что, естественно, совпадает с данными таблицы 3.6.

3.5 Используя таблицы Вейла, найти основное состояние атома с конфигурацией $(n_1 f)^6 (n_2 d)^1$.

Решение:

На f -орбитали имеется 6 электронов, проекции каждого от $M_L = -3$ до 3. На d -орбитали имеется 1 электрон, проекции от $M_L = -2$ до 2. По правилу Гунда, спин основного состояния — максимален, проекция — тоже, и поэтому схема Юнга — 7 квадратиков в линию. В этих квадратиках номера должны стоять в возрастающей последовательности, и при этом номер от d -электрона должен встретиться только один раз.

Выбрасываем f -электрон с проекцией -3 и ставим в d -электрон с проекцией $+2$. Очевидно, что получится состояние с максимально возможной проекцией, равной $M_L = 5$. Дальнейший анализ не нужен — все остальные проекции меньше. И значит, основное состояние — это ${}^8\text{H}$, то есть $L = 5, S = 3/2$.

Задачи к главе 4

4.2 Решение:

* Найти приведенный матричный элемент для неприводимого тензорного оператора второго порядка $\langle j', \tau' | T_q^{(2)} | j, \tau \rangle$.

Теорема Вигнера–Эккарта, см. (4.3):

$$\langle \tau', J', M' | T_q^{(k)}(\mathbf{J}) | \tau, J, M \rangle = (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle \tau', J' || T^{(k)}(\mathbf{J}) || \tau, J \rangle .$$

где в данной задаче подразумевается $k = 2$. Эта формула справедлива при любом значении q . Возьмем $q = 0$, сосчитаем матричный элемент и 3-j символ вручную, и получим приведенный матричный элемент. Очевидно, что

$$\langle \tau', J', M' | 3J_z^2 - \mathbf{J}^2 | \tau, J, M \rangle = \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \frac{1}{\sqrt{6}} [3M^2 - J(J+1)].$$

Аналитическое решение для 3-j символа, см. таблицу В.1:

$$\begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} = (-1)^{J-M} \frac{2[3M^2 - J(J+1)]}{\sqrt{(2J-1)(2J)(2J+1)(2J+2)(2J+3)}}.$$

Два последних выражения подставляем в исходное, и получаем¹:

$$\langle \tau', J' || T^{(2)}(\mathbf{J}) || \tau, J \rangle = (-1)^{J-M} \frac{2[3M^2 - J(J+1)]}{\sqrt{(2J-1)(2J)(2J+1)(2J+2)(2J+3)}}.$$

♠
стр. 164 [88].

Задачи к главе 5

5.1 Вычислить вероятность спонтанного перехода $2p \rightarrow 1s$ в атоме водорода.

Решение: См., например, учебник Елютина[32], стр. 280.

Нас интересует время жизни верхнего состояния ($2p^1 \ ^2P$) в атоме водорода, которое распадается в основное состояние ($1s^1 \ ^2S$). Энергия перехода между этими состояниями равна, см. (3.13): $\hbar\omega_{if} = (1/2 - 1/8) me^4/\hbar^2 = (3/8) me^4/\hbar^2$. Согласно (5.8), матричный элемент дипольного момента перехода равен

$$\langle |d_{if}|^2 \rangle = \frac{1}{2l_i + 1} e^2 r_{21,10}^2,$$

здесь $l_i = 1$. Интеграл от радиальных функций (3.7) вычисляется так:

$$r_{21,10} = \int_0^\infty \left[\frac{r}{2\sqrt{6}} e^{-r/2} \right] r [2e^{-r}] r^2 dr = \frac{a_0}{\sqrt{6}} \int_0^\infty e^{-3r/2} r^4 dr = \frac{a_0}{\sqrt{6}} \left(\frac{2}{3} \right)^5 4! = \sqrt{\frac{2^{15}}{3^9}} a_0.$$

Время жизни дается выражением (2.5), вычисляем его, переходя к атомным единицам:

$$A_{2p \rightarrow 1s} = \frac{4\omega_{if}^3}{3\hbar c^3} |d_{if}|^2 = \frac{4}{9} \underbrace{\alpha^3}_{=1/137} \left(\frac{3}{8} \right)^3 \frac{2^{15}}{3^9} \underbrace{\frac{m_e e^4}{\hbar^3}}_{=4.134 \times 10^{16} \text{ c}^{-1}} = 0.627 \text{ c}^{-1}.$$

Получилось типичное время распада электронно-возбужденного состояния для разрешенного электронного E1-перехода, 1.6 нс.

5.2 Тензор квадрупольного момента Q равен...

Решение:

Из определения шаровых функций (В.35–В.37) можно получить их связь с декартовыми координатами:

$$\begin{aligned} r^2 Y_{2,0} &= C (3z^2 - r^2), & r^2 Y_{2,\pm 1} &= \pm C \sqrt{6} (x \pm iy)z, \\ r^2 Y_{2,\pm 2} &= \pm C/2 \sqrt{6} (x \pm iy)^2, & C &\equiv \sqrt{5/16\pi}. \end{aligned}$$

Подставляем эти выражения в определение (5.25), и получаем:

$$\begin{aligned} r^2 Y_{2,0} &= C Q_{33}, & r^2 Y_{2,\pm 1} &= \pm C \sqrt{2/3} (Q_{13} \pm iQ_{23}^*), \\ r^2 Y_{2,\pm 2} &= C \sqrt{2/3} ((Q_{11} - Q_{22})/2 \pm iQ_{12}). \end{aligned}$$

¹[88], page. 164.

Хотя у тензора (5.25) есть 6 компонент, след его матрицы (т.е. сумма диагональных элементов) равен нулю, и поэтому независимых элементов только 5, как и у шаровой функции Y_{2m} . Как следует из последних выражений, компоненты квадрупольного моменты при вращениях преобразуются также, как и компоненты шаровой функции Y_{2m} .²

При аксиально-симметричном распределении заряда, очевидно, $Q_{12} = Q_{13} = Q_{23} = 0$, и у тензора остается единственная независимая компонента

$$Q = Q_{33} = -Q_{11}/2 = -Q_{22}/2, \quad (12.5)$$

которую и называют квадрупольным моментом.

5.8 Найти силу линии $S_{J,J'} = (1/|S|) \sum_{M_J, M_J'} \langle J', M_J' | S_q | J, M_J \rangle \dots$

Решение. Поскольку $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, то волновые функции состояний J, M_J (и J', M_J') могут быть выражены по формулам сложения моментов через волновые функции состояний S, M_S и L, M_L :

$$|J, M_J \rangle = \sum_{M_S, M_L} C_{LM_L, SM_S}^{J, M_J} |L, M_L \rangle |S, M_S \rangle,$$

где C_{\dots} — коэффициенты Клебша-Гордана. Используя формулы для этих коэффициентов из таблицы В.1, получаем явный вид волновых функций:

$$\begin{aligned} |\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \rangle &= |1, \frac{1}{2} \rangle, \\ |\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |0, \frac{1}{2} \rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, -\frac{1}{2} \rangle, & \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | &= -\sqrt{\frac{1}{3}} \langle 0, \frac{1}{2} | + \sqrt{\frac{2}{3}} \langle 1, -\frac{1}{2} |, \\ |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |0, -\frac{1}{2} \rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |-1, -\frac{1}{2} \rangle, & \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | &= -\sqrt{\frac{1}{3}} \langle 0, -\frac{1}{2} | - \sqrt{\frac{2}{3}} \langle -1, -\frac{1}{2} |, \\ |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle &= |-1, -\frac{1}{2} \rangle, \end{aligned} \quad (12.6)$$

здесь для краткости у функций справа мы не пишем символы L и S , ведь они все одинаковы, а пишем только значения проекций этих моментов.

Поскольку волновые функции $|S, M_S \rangle$ являются собственными для оператора \hat{S}_z , то матричные элементы этого оператора равны $\langle S, M_S' | \hat{S}_z | S, M_S \rangle = \delta_{M_S, M_S'} M_S$. Но если бы нам захотелось направить магнитное поле световой волны перпендикулярно оси квантования, направление которой обычно совпадает с направлением внешнего магнитного поля, то нам пришлось бы искать матричные элементы оператора \hat{S}_x . Используя правила (В.1) из Приложения В, получаем:

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |S, M_S \rangle &= \delta_{M_S, M_S'} M_S |S, M_S \rangle, \\ \hat{S}_x |S, M_S \rangle &= \frac{1}{2} [\hat{S}_1 + \hat{S}_{-1}] |S, M_S \rangle = \frac{1}{2} [\sqrt{S(S+1) - M_S(M_S+1)} |S, M_S+1 \rangle + \\ &+ \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S-1)} |S, M_S-1 \rangle]. \end{aligned}$$

С помощью этих выражений вычисляем все матричные элементы вида $\langle J', M_J' | S_{x,z} | J, M_J \rangle$:

J, M_J	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle$
$\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} $	$\sqrt{1/6}$	$-\sqrt{2/9}$	$-\sqrt{1/18}$	0
$\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} $	0	$\sqrt{1/18}$	$-\sqrt{2/9}$	$-\sqrt{1/6}$

(12.7)

В этой таблице жирным шрифтом выделены матричные элементы для переходов вдоль оси z , все остальные относятся к переходам вдоль оси x .

Используя эту таблицу, мы можем проверить, например, что вероятность перехода одинакова для магнитного поля, направленного вдоль осей z, x (или y):

$$\begin{aligned} \sum_{M_J', M_J} |\langle J', M_J' | \hat{S}_z | J, M_J \rangle|^2 &= 2/9 + 2/9 = 4/9, \\ \sum_{M_J', M_J} |\langle J', M_J' | \hat{S}_x | J, M_J \rangle|^2 &= 1/6 + 1/18 + 1/18 + 1/6 = 4/9. \end{aligned}$$

²См. задачник Флюгге, т.1, стр 146.[87]

Собираем все результаты (5.10, 12.7) вместе, подставим $J = 1/2$, и получаем силу линии:

$$S_{J,J'} = \frac{3}{|S|} \sum_{M'_J, M_J} |\langle J', M'_J | \hat{S}_z | J, M_J \rangle|^2 = \frac{3}{1/2} (2/9 + 2/9) = \frac{8}{3}. \quad (12.8)$$

5.9 Состояния тонкой структуры атома брома...

Решение:

Оператор, вызывающий магнитнодипольные переходы, имеет вид:

$$H_{M2} = (g_s - g_e)\mu_B B_0 T_0^1(\mathbf{S}), \quad (12.9)$$

Требуется вычислить матричный элемент $M_{M2} \equiv \langle L', S', J', I, F', M'_F | T_0^1(\mathbf{S}) | L, S, J, I, F, M_F \rangle$. Согласно теореме Вигнера-Эккарта

$$M_{M2} = (-1)^{F'-M'_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & 0 & M'_F \end{pmatrix} \langle L', S', J', I, F' || T^1(\mathbf{S}) || L, S, J, I, F \rangle, \quad (12.10)$$

но спин связан с другими моментами, подразумевается такая схема сложения моментов $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$ и $\mathbf{J} + \mathbf{I} = \mathbf{F}$. Используем цепочку преобразований:

$$\begin{aligned} \langle J', I', F' || T^1(S) || J, I, F \rangle &= \delta_{I,I'} (-1)^{F+J'+I'+1} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \\ &\quad \left\{ \begin{matrix} J & F & I' \\ F' & J' & 1 \end{matrix} \right\} \langle J' || T^1(S) || J \rangle, \\ \langle S', L', J' || T^1(S) || S, L, J \rangle &= \delta_{L,L'} (-1)^{J+S'+L'+1} \\ &\quad \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \left\{ \begin{matrix} S & J & L' \\ J' & S' & 1 \end{matrix} \right\} \langle S' || T^1(S) || S \rangle, \\ \langle S' || T^1(S) || S \rangle &= \delta_{S,S'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)}, \end{aligned} \quad (12.11)$$

и собираем результат:

$$\begin{aligned} M_{M2} &= (-1)^{F'-M_F+F+J'+I+J+S'+L'} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)(2J'+1)(2J+1)S(S+1)(2S+1)} \\ &\quad \delta_{S,S'} \delta_{L,L'} \delta_{I,I'} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & 0 & M'_F \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} J & F & I' \\ F' & J' & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & J & L' \\ J' & S' & 1 \end{matrix} \right\} \\ &= (-1)^{F'-M_F+F+1} \sqrt{12(2F+1)(2F'+1)} \\ &\quad \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & 0 & M'_F \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 3/2 & F & 3/2 \\ F' & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 3/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\} \end{aligned}$$

В последней формуле учтено, что $S = 1/2$, $I = 3/2$, $L = 1$, $J = 3/2$, $J' = 1/2$. Наконец, просуммируем вероятности, используя соотношение (B.6):³

$$\sum_{M_F, M'_F} (F, F') \equiv \sum_{M_F, M'_F} |M_{M2}|^2 = (4/9)(2F+1)(2F'+1) \left\{ \begin{matrix} 3/2 & F & 3/2 \\ F' & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\}^2$$

Приведем явный выражение для стоящего здесь 6j-символа, см. (B.19-B.25):

$$\left\{ \begin{matrix} F & 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & F' & 1 \end{matrix} \right\} = \begin{cases} (-1)^{1+F} (1/20) \sqrt{(5+F)(4-F)}, & \text{если } F' = 2, \\ (-1)^{1+F} (1/20) \sqrt{(4+F)(3-F)}, & \text{если } F' = 1, \end{cases} \quad (12.12)$$

³...а также см. Варшалович, стр. 282: $\left\{ \begin{matrix} 1/2 & 3/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\} = -1/3$

Получаем окончательный ответ:

$$\sum (F, F') \equiv \sum_{M_F, M_F'} |M_{M2}|^2 = (2F + 1)/900 \begin{cases} 5(5 + F)(4 - F), & \text{если } F' = 2, \\ 3(4 + F)(3 - F), & \text{если } F' = 1, \end{cases} \quad (12.13)$$

Проверяем численно:

$$\sum_{F'} \sum (F, F') = [(2F + 1)/900][5 \cdot 7 \cdot 2 + 3 \cdot 5 \cdot 2] = (2F + 1)/9.$$

Теперь проверим результат, используя правило сумм (B.17):

$$\begin{aligned} \sum_{F'} \sum_{M_F, M_F'} |M_{M2}|^2 &= (4/9)(2F + 1) \sum_{F'} (2F' + 1) \left\{ \begin{matrix} 3/2 & F & 3/2 \\ F' & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\}^2 = (2F + 1)/9, \\ \sum_{F, F'} \sum_{M_F, M_F'} |M_{M2}|^2 &= \sum_{F=0}^3 (2F + 1)/9 = 16/9. \end{aligned}$$

Если же населенность основного состояния $J = 3/2$ считать равным единице, то сумма вероятностей всех переходов $3/2 \rightarrow 1/2$ окажется равной $1/9$.

Конкретно этот результат можно легко проверить, задача о сложении момента $L = 1$ и спина $S = 1/2$ имеет решение:

$$\begin{aligned} \langle J = 3/2, M_J = 3/2 | &= \langle M_S = 1/2, M_L = 1 |, \\ \langle J = 3/2, M_J = 1/2 | &= \sqrt{2/3} \langle M_S = 1/2, M_L = 0 | + \sqrt{1/3} \langle M_S = -1/2, M_L = 1 |, \\ \langle J = 3/2, M_J = -1/2 | &= \sqrt{2/3} \langle M_S = -1/2, M_L = 0 | + \sqrt{1/3} \langle M_S = 1/2, M_L = -1 |, \\ \langle J = 3/2, M_J = -3/2 | &= \langle M_S = -1/2, M_L = -1 |, \\ \langle J = 1/2, M_J = 1/2 | &= -\sqrt{1/3} \langle M_S = 1/2, M_L = 0 | + \sqrt{2/3} \langle M_S = -1/2, M_L = 1 |, \\ \langle J = 1/2, M_J = -1/2 | &= \sqrt{1/3} \langle M_S = -1/2, M_L = 0 | - \sqrt{2/3} \langle M_S = 1/2, M_L = -1 |. \end{aligned}$$

Суммируем интенсивности магнитнодипольных переходов:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2J+1} [| \langle J = 3/2, M_J = 1/2 | S_z | J = 1/2, M_J = 1/2 \rangle |^2 + \\ + | \langle J = 3/2, M_J = -1/2 | S_z | J = 1/2, M_J = -1/2 \rangle |^2] = 1/9, \end{aligned}$$

где $J = 3/2$.

5.16 Найти сечение поглощения поляризованного лазерного излучения...

Решение:

Искомое сечение дается выражением (1.52):

$$\sigma = \frac{4\pi^2}{\hbar c} |\mu_{(z)if}|^2 \underbrace{\sqrt{\frac{mc^2}{2\pi kT}}}_{=W}.$$

Как видим, это выражение не зависит от величины тонкого расщепления.

Вычисляем квадратный корень: $W = 1.311587 \times 10^6 \sqrt{127/300} = 8.53 \times 10^5$. Величина магнитнодипольного момента перехода была нами вычислена тремя разными способами, (??), (12.8) и (5.13):

$$\mu_{if}^2 = | \langle f | \boldsymbol{\mu} | i \rangle |^2 = \mu_B^2 | \langle f | \mathbf{S} | i \rangle |^2 = \frac{2}{3} \mu_B^2.$$

Но в данной задаче надо использовать выражение

$$|\mu_{(z)if}|^2 = 2 \frac{1}{3} \left(\frac{2}{3} \mu_B^2 \right). \quad (12.14)$$

Здесь множитель 2 возник оттого, то начальное состояние $J = 3/2$, а не $J = 1/2$, как в задаче про спонтанный распад, а множитель $1/3$ возник оттого, что мы учитываем только переходы вдоль оси z . После чего выражение для сечения в атомных единицах приобретает вид:

$$\sigma_{M_1}(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}) = \pi^2 (4/9) \underbrace{\alpha}_{=1/137}^3 \underbrace{a_0}_{=0.5292\text{Å}}^2 (8.53 \cdot 10^5) = 0.407 \text{Å}^2.$$

Задачи к главе 6

6.4 Доказать правило (6.32) о нормировке волновой функции непрерывного спектра...

Решение. Входящие в правило (6.32) волновые функции удовлетворяют стационарному уравнению Шредингера (6.28):

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} \chi_k + [k^2 - V(r)] \chi_k &= 0, \\ \frac{d^2}{dr^2} \chi_{k'} + [k'^2 - V(r)] \chi_{k'} &= 0. \end{aligned}$$

Комплексно сопряжем второе уравнение, умножим первое уравнение на $\chi_{k'}^*$, второе — на χ_k и вычтем одно из другого:

$$\chi_{k'}^* \chi_k'' - \chi_k \chi_{k'}^{*''} = (k^2 - k'^2) \chi_k \chi_{k'}^*.$$

Интегрируем это равенство по r , и получаем

$$(\chi_{k'}^* \chi_k' - \chi_k \chi_{k'}^{*'}) \Big|_0^R = (k'^2 - k^2) \int_0^R \chi_k \chi_{k'}^* dr.$$

Мы предполагаем, что $U(r)$ — отталкивательный потенциал, в нуле бесконечно большой и поэтому $\chi_{k'}(r \rightarrow 0) = \chi_k(r \rightarrow 0) \rightarrow 0$. Поскольку $V(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, то волновую функцию можно выбрать действительной и равной

$$\chi_k(r \rightarrow \infty) = A(k) \sin(kr + \varrho). \quad (12.15)$$

Подставляем это асимптотическое выражение в интеграл, интегрируем, и получаем:

$$\begin{aligned} \int_0^R \chi_k \chi_{k'}^* dr &= A(k) A^*(k') (T^+(r) - T^-(r)), \\ T^\pm(r) &\equiv \frac{\sin[(k' \mp k)r + \varrho' \mp \varrho]}{2(k' \mp k)}. \end{aligned}$$

При $r \rightarrow \infty$ частота осцилляций функций $T^\pm(r)$ увеличивается, и поэтому считаем, что эти функции "эффективно" равны нулю. Слово "эффективно" означает, что если функции $T^\pm(r)$ умножить на любые гладкие функции и проинтегрировать, то получится ноль.

А вот если разница $k - k'$ очень мала, то получится, что

$$\int_0^R \chi_k \chi_{k'}^* dr = A(k) A^*(k') \frac{\sin(k' - k)r}{2(k' - k)},$$

здесь мы учли, что $|(k' - k)r| \gg |\varrho' - \varrho|$. Вспомним, что (см. задачу (12.5))

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\sin(ax)}{x} = \pi \delta(x),$$

и получим, что

$$\int_0^R \chi_k \chi_{k'}^* dr = \frac{\pi}{2} A(k) A^*(k') \delta(k - k').$$

И значит, для выполнения правила нормировки (6.32) следует выбрать $A(k) = \sqrt{2/\pi}$ и перейти к безразмерным единицам длины $z = r/R_0$.

Задачи к главе 7

7.3 Какие молекулярные состояния получатся при сближении атомов $H^+ + Cl(^2P)$?

Решение:[99]. Задача аналогична предыдущей и является ее продолжением. Протон вообще ни на что не влияет, и при его сближении с атомом хлора получают термы

$$^1S \times ^2P = ^1\Sigma^+ \times ^2(\Sigma^+ + \Pi) = ^2(\Sigma^+ + \Pi). \quad (12.16)$$

Молекулярному состоянию Σ , происходящему из атома хлора, мы приписали симметрию $+$, потому что четность атома Cl равна $P_{Cl}(-1)^{L_{Cl}} = (-1)^5 \cdot (-1) = 1$.

Как показано в предыдущей задаче, молекула имеет три орбитали, π , σ и σ^* , на которой находятся 5 электронов. Первые две орбитали — связывающие, последняя — разрыхляющая. Терм основного состояния иона $HCl^+ - (\sigma^2, \pi^3; X^2\Pi)$, но он коррелирует с атомами $H(^2S) + Cl(^3P)$, которые ниже по энергии, и поэтому не может коррелировать с $H^+ + Cl(^2P)$.

Одноэлектронные возбуждения дают 5 термов: $(\sigma^1, \pi^4; A^2\Sigma^+)$, $(\sigma, \pi^3, \sigma^*; ^2\Pi)$ и $(\sigma, \pi^3, \sigma^*; ^4\Pi)$, $(\sigma^2, \pi^2, \sigma^*; ^2,4\Sigma^-)$. Из них последние три тоже коррелирует с $H(^2S) + Cl(^3P)$, и поэтому не могут коррелировать с $H^+ + Cl(^2P)$.

Логично думать, что оставшиеся два, $A^2\Sigma^+$ и $(^2)^2\Pi$, — это и есть результат сближения $H^+ + Cl(^2P)$. Первый из них тоже связывающий, потому что у него тоже не заполнена разрыхляющая орбиталь.

Итак, основное состояние для $H^+ + Cl(^2P) - A^2\Sigma^+$. А другое $(^2)^2\Pi$ — выше по энергии и скорее всего отталкивательное. Цифра (2) означает, что это состояние уже третья $^2\Pi$, считая снизу.

7.5 Какие молекулярные состояния получатся при сближении атомов $H(^2S) + Cl(^3P)$? Какое из них основное?

Решение:[99].

Состояние атома хлора — две "дырки" на p -орбитали, сложенные в суммарный орбитальный момент момент, равный единице.⁴ И значит, есть 3 атомных состояния с проекцией момента на ось молекулы $\Lambda = 0, \pm 1$. Если к ним "прилепить" атом водорода 1S , то проекция не изменится, и получатся состояния Σ и Π . Теперь учтем спины. Суммарный спин равен $S = 1/2$ или $3/2$, поэтому получатся состояния $^2,4\Sigma$ и $^2,4\Pi$.

То же самое, но на другом языке:⁵

$$^2S \times ^3\Pi = ^2\Sigma^+ \times ^3(\Sigma^- + \Pi) = ^2,4(\Sigma^- + \Pi). \quad (12.17)$$

Молекулярному состоянию Σ , происходящему из иона хлора, мы приписали симметрию $-$, потому что четность атома Cl^+ равна $P_{Cl}(-1)^{L_{Cl}} = (-1)^4 \cdot (-1) = -1$, а четность атома водорода очевидно положительна.

Будем учитывать только $3p$ орбитали атома Cl, которые переходят в молекулярные орбитали $3r\sigma$ и $3r\pi$. Орбиталь $3r\sigma$ взаимодействует с орбиталью $1s$ атома водорода, и получается две молекулярные орбитали, σ и σ^* . Итак, молекула имеет три орбитали, π , σ и σ^* , на которой находятся 5 электронов. Как видим, две орбитали связывающие, одна — разрыхляющая.

Ниже всего по энергии, очевидно, терм основного состояния иона $HCl^+ - (\sigma^2, \pi^3; X^2\Pi)$, остальные выше по энергии. Например, одноэлектронные возбуждения дают 5 термов $(\sigma^1, \pi^4; A^2\Sigma^+)$, $(\sigma^2, \pi^2, \sigma^*; ^2,4\Sigma^-)$ и $(\sigma, \pi^3, \sigma^*; ^2,4\Pi)$. Согласно (12.17), из этих пяти термов только три $(^2,4\Sigma^-, ^4\Pi)$ получают при сближении атомов $H(^2S) + Cl(^3P)$. Термы иона показаны на рисунках ??.

⁴Правила Хунда: 1) Минимальной энергией данной электронной конфигурации обладает терм с наибольшим возможным значением спина S и с наибольшим возможным при таком S значении L . 2) При этом квантовое число $J = |L - S|$, если подоболочка заполнена менее, чем наполовину, и $J = L + S$ в остальных случаях.

⁵Термы атома Cl^+ можно вывести, а можно вспомнить термы аналогичного атома кислорода: 3P , 1D и 1S .

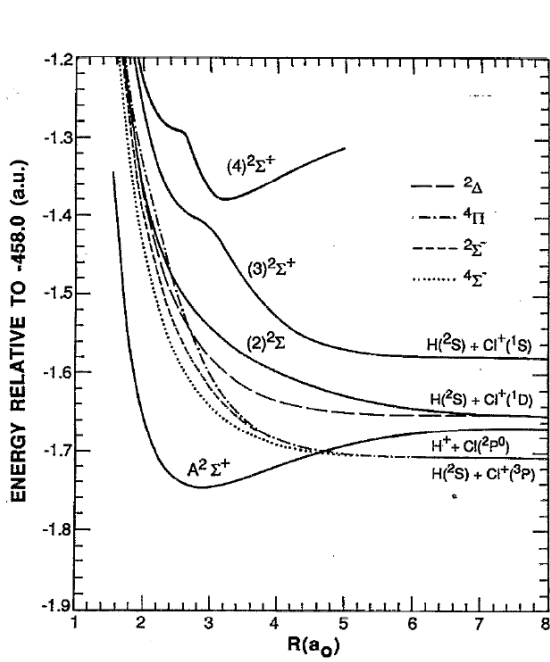


FIG. 3. Potential energy curves of $2\Sigma^-$, 2Δ , $4\Sigma^-$, 4Π , and $2\Sigma^+$ symmetry.

(a) ... для состояний $2\Sigma_g^-$ и др.

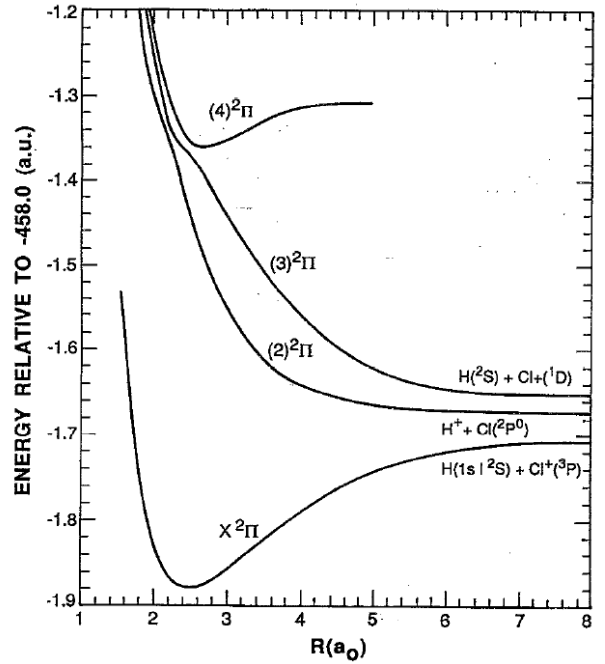


FIG. 2. Potential energy curves of 2Π symmetry.

(b) ... для состояний 2Π .

Рис. 12.2. Кривые потенциальной энергии нижних по энергии состояний ионов HCl^+ . [99]

Задачи к главе 8

8.2 Найти, какая доля двухатомных молекул находится в первом колебательно-возбужденном состоянии.

Решение:

$$f(v=1) = \frac{N(v=1)}{Z_{\text{vibr}}} = \frac{N(v=1)}{\sum_{i=0}^{\infty} N(i)} = \frac{q}{1+q+q^2+q^3+\dots} = q(1-q),$$

здесь $q \equiv e^{-\hbar\omega/kT}$ — параметр геометрической прогрессии. Окончательно,

$$f(v=1) = \frac{e^{-\hbar\omega/kT}}{Z_{\text{vibr}}} = e^{-\hbar\omega/kT}(1 - e^{-\hbar\omega/kT}). \quad (12.18)$$

Задачи к главе 9

Задачи к главе 10

Задачи к главе 11

Приложение А

Основные константы спектроскопии

А.1 Фундаментальные постоянные

Константа	Численное значение	Множитель в системах	
		СИ	СГС
Скорость света в вакууме (c)	2.997 924 58	10^8 м/с	10^{10} см/с
Постоянная Планка (h)	6.626 070	10^{-34} Дж·с	10^{-27} эрг·с
Постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$)	1.054 572	10^{-34} Дж·с	10^{-27} эрг·с
Элементарный заряд (e)	1.602 176 6	10^{-19} Кл	4.803204×10^{-10} СГСЭ
Атомная единица массы ($m(^{12}C)/12$)	1.660 538	10^{-27} кг	10^{-24} г
Универсальная газовая постоянная (R_0)	8.314 46	Дж/(моль·К)	10^7 эрг/(моль·К)
Постоянная Авогадро (N_A)	6.022 141	10^{23} моль $^{-1}$	10^{23} моль $^{-1}$
Объем моля ид. газа (* V_m)	22.711	10^{-3} м 3	моль $^{-1}$
Число Лошмидта (* $n_0 = N_A/V_m$)	2.651 65	10^{25} м $^{-3}$	10^{19} см $^{-3}$
Число Лошмидта (** $n_0 = N_A/V_m$)	2.686 78	10^{25} м $^{-3}$	10^{19} см $^{-3}$
Постоянная Больцмана ($k = R_0/N_A$)	1.380 65	10^{-23} Дж/К	10^{-16} эрг/К
Масса покоя электрона (m_e)	0.910 938 3	10^{-30} кг	10^{-27} г
Масса покоя протона (m_p)	1.672 621 8	10^{-27} кг	10^{-24} г
Масса покоя нейтрона (m_n)	1.674 927 4	10^{-27} кг	10^{-24} г
Постоянная тонкой структуры ($\alpha = e^2/\hbar c$)	7.297 352 57	10^{-3}	
Обратная величина ($1/\alpha = \hbar c/e^2$)	137.035 999		
Боровский радиус ($a_0 = \hbar^2/m_e e^2$)	5.291 772 11	10^{-11} м	10^{-9} см
Энергия Хартри ($2Ry = H = m_e e^4/\hbar^2$)	4.359 744	10^{-18} Дж	10^{-11} эрг
Атомная единица времени ($\hbar^3/m_e e^4$)	2.418 887	10^{-17} с	
Атомная единица частоты ($m_e e^4/\hbar^3$)	4.134 133	10^{16} с $^{-1}$	
Магнетон Бора (μ_B)	9.274 010	10^{-24} Дж/Тл	10^{-21} эрг/Гс
Ядерный магнетон (μ_N)	5.050824	10^{-27} Дж/Тл	10^{-24} эрг/Гс
Магнитный момент электрона (μ_e)	9.284 764	10^{-24} Дж/Тл	10^{-21} эрг/Гс
Магнитный момент протона (μ_p)	1.410 606 7	10^{-26} Дж/Тл	10^{-23} эрг/Гс
Гиромагнитное отношение для протона	2.675 222 0	10^8 с	
Радиус электрона ($r_e = e^2/mc^2$)	2.817 940 33	10^{-15} м	10^{-13} см
g -фактор для электрона (g_e)	2.002 319 304		
Постоянная Ридберга (R_∞)	1.097 373 157	10^7 м $^{-1}$	10^5 см $^{-1}$
Постоянная Вина (b)	0.289 777	10^{-2} м·К	1 см·К
Постоянная Стефана-Больцмана (σ)	5.670 37	10^{-8} $\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}^4}$	10^{-5} $\frac{\text{эрг}}{\text{с} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{К}^4}$

* 273 К, 100 кПа

** 273 К, 101.325 кПа.

Примечание. Данные в этой таблице взяты с сайта NIST: <http://physics.nist.gov/constants>.

А.2 Переводные множители для единиц энергии

Ед.	см ⁻¹	с ⁻¹ (Гц)	эрг	эВ	К	кал/моль
1 см ⁻¹	1	2.99792×10 ¹⁰	1.98644×10 ⁻¹⁶	1.23984×10 ⁻⁴	1.4388	2.8573
1 Гц	3.33564×10 ⁻¹¹	1	6.62607×10 ⁻²⁷	4.13567×10 ⁻¹⁵	4.7992×10 ⁻¹¹	0.95309×10 ⁻¹⁰
1 эрг	5.0341×10 ¹⁵	1.50919×10 ²⁶	1	6.2415×10 ¹¹	7.24297×10 ¹⁵	1.4384×10 ¹⁶
1 эВ	8065.54	2.41799×10 ¹⁴	1.602177×10 ⁻¹²	1	11604.5	23045
1 К	0.69503	2.08366×10 ¹⁰	1.380649×10 ⁻¹⁶	0.86173×10 ⁻⁴	1	1.9859
1 $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	0.34999	1.0492×10 ¹⁰	6.9524×10 ⁻¹⁷	4.3393×10 ⁻⁵	0.50356	1

Примечание. Для перехода к системе СИ: 10⁷ эрг = 1 Дж, 1 кал = 4.1868 Дж.

Данные в этой таблице взяты с сайта NIST: <http://physics.nist.gov/constants>, кроме ккал/моль — эти данные взяты из справочника Радцига-Смирнова.

Атомная единица энергии (Хатри) = $E_h = H = 2Ry = 27.211385$ эВ.¹

А.3 Переводные множители для единиц поглощения света

В первой таблице — обозначения для семи коэффициентов поглощения света, среди которых первые три — стандартные, остальные — нестандартные.

краткое	обозначение подробное	при основании
σ	σ (см ² /молекула)	e
ε	ε [дм ³ (моль·см)]	10
$k_{273,e}$	k (атм, 273 К) ⁻¹ ·см ⁻¹	10
$k_{273,10}$	k (атм, 273 К) ⁻¹ ·см ⁻¹	e
$k_{298,e}$	k (атм, 298 К) ⁻¹ ·см ⁻¹	e
$k_{298,10}$	k (атм, 298 К) ⁻¹ ·см ⁻¹	10
$k_{\text{Торр},298}$	k (Торр, 298 К) ⁻¹ ·см ⁻¹	10

Таблица А.1: Обозначения коэффициентов поглощения.

Любой из семи коэффициентов можно перевести в один из трех стандартных коэффициентов, умножая на соответствующий множитель из второй таблицы.

	σ	ε	$k_{273,e}$
σ	1	2.6×10 ²⁰	2.69×10 ¹⁹
ε	3.82×10 ⁻²¹	1	0.103
$k_{273,e}$	3.72×10 ⁻²⁰	9.73	1
$k_{273,10}$	8.57×10 ⁻²⁰	22.4	2.303
$k_{298,e}$	4.06×10 ⁻²⁰	10.6	1.09
$k_{298,10}$	9.35×10 ⁻²⁰	24.4	2.51
$k_{\text{Торр},298}$	7.11×10 ⁻¹⁷	1.86×10 ⁴	1.91×10 ³

Таблица А.2: Переводные множители для коэффициентов поглощения, из книги [35], стр.437.

А.4 Полезные соотношения

$$m_p/m_e = 1836.152672. \quad m_e c^2 = 8.187\,105 \times 10^{-14} \text{ Дж} = 0.510\,998\,9 \text{ эВ.}$$

Энергия связи электрона в атоме водорода $Ry = H/2 = e^2/2a_0 = 13.606$ эВ.

¹ Иногда пишут Ry, а иногда — Ryd.

Квадрат заряда электрона $e^2 = 14.395 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$.

Комптоновская длина волны электрона $\lambda = \hbar/mc = 3.861 \times 10^{-11} \text{ см}$.

Произведение энергии на длину волны фотона $hc = 12398.5 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$.

1 мДж (198.646 нм) = 10^{15} фотонов.

Как запомнить m_p/m_e и $a.m.u./m_e$ Электрон намного легче протона и нейтрона:

Сколько нужно электронов
Из розетки приобрести
Массу чтоб набрать протона?
18-36 !

$m_p/m_e = 1836$ — конец поэзии Пушкина, год рождения Н.А. Добролюбова, а Гоголь написал первую версию "Ревизора" .

Сколько нужно электронов
Где-нибудь наковырять
Что атомную массу
Равноценно разменять?
Разменял ? Тогда смотри:
18-23 !

$m_{amu}/m_e = 1823$ — год рождения А. Н. Островского, Начат «Евгений Онегин».

А.5 Некоторые полезные интегралы

$$\int_{-\infty}^{+\infty} 1/(1+x^2) dx = \pi \quad (\text{A.1})$$

$$\int 1/(a^2+x^2) dx = \frac{1}{a} \operatorname{arctg}\left(\frac{x}{a}\right) + C \quad (\text{A.2})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax} dx = n! \quad (n = 0, 1, 2, \dots; 0! = 1!, 2! = 2, \dots), \quad (\text{A.3})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax} dx = \Gamma(n+1) \quad (n > -1), \quad (\text{A.4})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}, \quad (\text{A.5})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}/2, \quad (\text{A.6})$$

$$\int_0^{+\infty} \sin bx e^{-ax} dx = \frac{b}{a^2+b^2} \quad (a > 0), \quad (\text{A.7})$$

$$\int_0^t e^{-a\tau+ib\tau} d\tau = \frac{1 - e^{(ib-a)t}}{a - ib}, \quad (\text{A.8})$$

$$\int_0^{+\infty} \cos bx e^{-ax} dx = \frac{a}{a^2+b^2} \quad (a > 0), \quad (\text{A.9})$$

$$\int_0^{+\infty} x \sin bx e^{-ax} dx = \frac{2ab}{a^2+b^2} \quad (a > 0), \quad (\text{A.10})$$

$$\int_0^{+\infty} x \cos bx e^{-ax} dx = \frac{a^2-b^2}{a^2+b^2} \quad (a > 0), \quad (\text{A.11})$$

$$\int_0^{2\pi} e^{x \cos \theta} d\theta = 2\pi I_0(x) \quad (I_0 - \text{мод. функция Бесселя}). \quad (\text{A.12})$$

Приложение В

3j, 6j-символы, сферические функции, неприводимые тензорные операторы

В.1 Основные свойства момента импульса

Оператор импульса \mathbf{J} имеет три декартовых проекции J_x , J_y и J_z , и три сферических проекции J_0 , J_1 и J_{-1} , которые связаны между собой соотношениями:

$$J_0 = J_z, \quad J_1 = J_x + iJ_y, \quad J_{-1} = J_x - iJ_y, \quad (\text{В.1})$$

где подразумевается, что z — ось квантования. Коммутационные соотношения между ними:

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= iJ_z, & [J_y, J_z] &= iJ_x, & [J_z, J_x] &= iJ_y, \\ [J_z, J_{\pm 1}] &= \pm J_{\pm 1}, & [J_1, J_{-1}] &= 2J_z. \end{aligned}$$

Основные свойства:

$$\begin{aligned} \langle J, M | J' M' \rangle &= \delta_{JJ'} \delta_{MM'}, \\ \mathbf{J} | J, M \rangle &= J(J+1) | J, M \rangle, \\ J_z | J, M \rangle &= M | J, M \rangle, \\ J_{\pm 1} | J, M \rangle &= \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} | J, M \pm 1 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{В.2})$$

В.2 Коэффициенты Клебша-Гордана

Коэффициенты Клебша-Гордана¹ $C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J, M}$ являются коэффициентами унитарного преобразования, возникающего в задаче о сложении моментов $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$:

$$|j_1 j_2 J M \rangle = \sum_{m_1 m_2} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J, M} |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle. \quad (\text{В.3})$$

Эти коэффициенты вещественны. Они не равны нулю, если выполняется "неравенство треугольника": $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$ и равенство $m_1 + m_2 = M$. Симметрия коэффициентов:

$$\begin{aligned} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J, M} &= (-1)^{j_1 + j_2 - J} C_{j_2, m_2, j_1, m_1}^{J, M} = (-1)^{j_1 - J + m_2} \frac{2J + 1}{2j_1 + 1} C_{J, M, j_2, m_2}^{j_1, m_1} = \\ &= (-1)^{j_2 - J - m_1} \frac{2J + 1}{2j_2 + 1} C_{j_1, m_1, J, M}^{j_2, m_2} = (-1)^{j_1 + j_2 - J} C_{j_1, -m_1, j_2, -m_2}^{J, -M}. \end{aligned} \quad (\text{В.4})$$

¹Clebsch-Gordan

Таблица В1. Выражения для коэффициентов Клебша-Гордана (стр. 228,229 [33])

$C_{a\alpha,1/2\beta}^{c\gamma}$		$C_{a\alpha,1\beta}^{c\gamma}$	
c	$\beta = \pm 1/2$	c	$\beta = 0$
$a + 1/2$	$\sqrt{\frac{c \pm \gamma}{2c}}$	$a + 1$	$\sqrt{\frac{(c \pm \gamma - 1)(c \pm \gamma)}{(2c - 1)2c}}$
$a - 1/2$	$\mp \sqrt{\frac{c \mp \gamma - 1}{2(c + 1)}}$	a	$\mp \sqrt{\frac{(c \pm \gamma)(c \mp \gamma + 1)}{2c(2c + 1)}}$
		$a - 1$	$\sqrt{\frac{(c \mp \gamma + 1)(c \mp \gamma + 2)}{(2c + 2)(2c + 3)}}$
			$\frac{\gamma}{\sqrt{c(c + 1)}}$
			$-\sqrt{\frac{(c + \gamma + 1)(c - \gamma + 1)}{(c + 1)(2c + 3)}}$
$C_{a\alpha,3/2\beta}^{c\gamma}$			
c	$\beta = \pm 3/2$	c	$\beta = \pm 1/2$
$a + 3/2$	$\sqrt{\frac{(c \pm \gamma - 2)(c \pm \gamma - 1)(c \pm \gamma)}{(2c - 2)(2c - 1)2c}}$	$a + 3/2$	$\sqrt{\frac{3(c \pm \gamma - 1)(c + \gamma)(c - \gamma)}{(2c - 2)(2c - 1)2c}}$
$a + 1/2$	$\mp \sqrt{\frac{3(c \pm \gamma - 1)(c \pm \gamma)(c \mp \gamma + 1)}{(2c - 1)2c(2c + 2)}}$	$a + 1/2$	$\mp (c \mp 3\gamma \pm 1) \sqrt{\frac{(c + \gamma)}{(2c - 1)2c(2c + 2)}}$
$a - 1/2$	$\mp \sqrt{\frac{3(c \pm \gamma)(c \mp \gamma + 1)(c \mp \gamma + 2)}{2c(2c + 2)(2c + 3)}}$	$a - 1/2$	$-(c \pm 3\gamma) \sqrt{\frac{(c - \gamma + 1)}{2c(2c + 2)(2c + 3)}}$
$a - 3/2$	$\mp \sqrt{\frac{(c \mp \gamma + 1)(c \mp \gamma + 2)(c \mp \gamma + 3)}{(2c + 2)(2c + 3)(2c + 4)}}$	$a - 3/2$	$\pm \sqrt{\frac{3(c + \gamma + 1)(c - \gamma + 1)(c \mp \gamma + 2)}{(2c + 2)(2c + 3)(2c + 4)}}$
$C_{a\alpha,2\beta}^{c\gamma}$			
c	$\beta = \pm 2$	$\beta = \pm 1$	$\beta = 0$
$a + 2$	$\sqrt{\frac{(c \pm \gamma - 3)(c \pm \gamma - 2)(c \pm \gamma - 1)(c \pm \gamma)}{(2c - 3)(2c - 2)(2c - 1)2c}}$	$a + 2$	$\sqrt{\frac{(c + \pm \gamma - 2)(c \pm \gamma - 1)(c + \gamma)(c - \gamma)}{(2c - 3)(c - 1)(2c - 1)c}}$
$a + 1$	$\mp \sqrt{\frac{(c \pm \gamma - 2)(c \pm \gamma)(c \pm \gamma)(c \mp \gamma + 1)}{(2c - 2)(2c - 1)(2c - 1)c(c + 1)}}$	$a + 1$	$\mp (c \mp 2\gamma + 1) \sqrt{\frac{(c \pm \gamma - 1)(c \pm \gamma)}{(2c - 2)(2c - 1)c(c + 1)}}$
a	$\sqrt{\frac{3(c \pm \gamma - 1)(c \pm \gamma)(c \mp \gamma + 1)(c \mp \gamma + 2)}{(2c - 1)2c(c + 1)(2c + 3)}}$	a	$(1 \mp 2\gamma) \sqrt{\frac{3(c \pm \gamma)(c \mp \gamma + 1)}{(2c - 1)2c(c + 1)(2c + 3)}}$
$a - 1$	$\mp \sqrt{\frac{(c \pm \gamma)(c \mp \gamma + 1)(c \mp \gamma + 2)(c \mp \gamma + 3)}{c(c + 1)(2c + 3)(2c + 4)}}$	$a - 1$	$(\pm c + 2\gamma) \sqrt{\frac{(c \mp \gamma + 1)(c \mp \gamma + 2)}{c(c + 1)(2c + 3)(2c + 4)}}$
$a + 2$	$\sqrt{\frac{(c \mp \gamma + 1)(c \mp \gamma + 2)(c \mp \gamma + 3)(c \mp \gamma + 4)}{(2c + 2)(2c + 3)(2c + 4)(2c + 5)}}$	$a + 2$	$\pm \sqrt{\frac{(c + \gamma + 1)(c - \gamma + 1)(c \mp \gamma + 2)(c \mp \gamma + 3)}{(c + 1)(2c + 3)(c + 2)(2c + 5)}}$
			$\sqrt{\frac{3(c + \gamma + 1)(c + \gamma)(c - \gamma - 1)(c - \gamma)}{(2c - 3)(2c - 2)(2c - 1)c}}$
			$\gamma \sqrt{\frac{(c + \gamma)(c - \gamma)}{(c - 1)(2c - 1)c(c + 1)}}$
			$\frac{(3\gamma^2 - c(c + 1))}{\sqrt{(2c - 1)c(c + 1)(2c + 3)}}$
			$-\gamma \sqrt{\frac{3(c + \gamma + 1)(c - \gamma + 1)}{c(c + 1)(2c + 3)(c + 2)}}$
			$\sqrt{\frac{3(c + \gamma + 1)(c + \gamma + 2)(c - \gamma + 1)(c - \gamma + 2)}{(c + 1)(2c + 3)(2c + 4)(2c + 5)}}$

Алгебраические выражения для этих коэффициентов представлены в таблице В1.

Практически для быстрого вычисления этих коэффициентов следует пользоваться специальными 3j-, 6j-, 9j-калькуляторами, которых много в интернете. Например, <http://www-stone.ch.cam.ac.uk/wigner.html>, или <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/369j.html>. Можно скачать плагины или программы, вычисляющий все эти символы без доступа к интернету. Например, на сайте <http://www.svengato.com/threej.html>

В.3 3j-символы Вигнера

В.3.1 Основные свойства

$$3j\text{-символы Вигнера: } \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

отличны от нуля при выполнении следующих условий:

- Величины j_1, j_2 и j_3 образуют стороны треугольника: $|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2$ "неравенство треугольника".
- Сумма величин j_1, j_2 и j_3 должна быть четной: $j_1 + j_2 + j_3 = 2n$,
- Магнитные квантовые числа должны удовлетворять условию: $m_1 + m_2 + m_3 = 0$.

Симметрия:

- 1) инвариантен при циклической перестановке столбцов,
- 2) умножается на $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ при перестановке двух столбцов,
- 3) умножается на $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ при одновременном изменении знаков у m_1, m_2, m_3

В.3.2 Связь между коэффициентами Клебша-Гордана и 3j-символами Вигнера

Подразумевается задача о сложении моментов $\vec{j}_1 + \vec{j}_2 = \vec{J}$.

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1-j_2+M}}{\sqrt{2J+1}} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J, M}. \quad (\text{B.5})$$

В.3.3 Правила сумм и соотношения ортогональности

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J' \\ m_1 & m_2 & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \frac{1}{2J+1} \quad (\text{B.6})$$

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J (2J+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m'_1 & m'_2 & M \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (\text{B.7})$$

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J, M} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J', M'} = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \quad (\text{B.8})$$

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J, M} C_{j_1, m'_1, j_2, m'_2}^{J, M} = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (\text{B.9})$$

В.3.4 Частные случаи

Если J и M принимают наибольшие значения, то $C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{j_1+j_2, m_1+m_2} = 1$.

Если одно из j_i равно нулю, то

$$C_{J,M,0,0}^{J,M} = 1, \text{ что тоже самое, что и } \begin{pmatrix} J & J & 0 \\ M & -M & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{J-M} / \sqrt{2J+1}. \quad (\text{B.10})$$

Если $j_1 + j_2 + j_3 \equiv 2p$ чётно, то

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^p \frac{p!}{(p-j_1)!(p-j_2)!(p-j_3)!} \sqrt{\Delta(j_1, j_2, j_3)}, \quad (\text{B.11})$$

где $\Delta(a, b, c) \equiv (a+b-c)!(-a+b+c)!(a-b+c)!/(a+b+c+1)!$.

Из этого равенства следует, что, если $j_3 = 1$, и $j \equiv j_2 > j_1$, то

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^j \sqrt{\frac{j}{(2j-1)(2j+1)}}. \quad (\text{B.12})$$

Еще полезный случай:

$$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{m}{\sqrt{(j+1)(2j+1)}}. \quad (\text{B.13})$$

В.4 $6j$ -символы Вигнера

Основные свойства.

- 1) Все $6j$ -символы вещественны.
- 2) Символ $\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ A & B & C \end{matrix} \right\}$ не равен нулю, если из его компонент можно построить тетраэдр, причем эти символы равны длине ребер тетраэдра, а ребра a и A , b и B , c и C — не соприкасаются.
- 3) Это последнее требование можно сформулировать по-другому: чтобы $6j$ -символ не равнялся нулю, необходимо, чтобы элементы каждой тройки :

$$(a \ b \ c), (a \ B \ C), (A \ b \ C) (A \ B \ c) \quad (\text{B.14})$$

удовлетворяли неравенству треугольника, и все имели целочисленную сумму.

Свойства симметрии.

- 4) $6j$ -символы не меняются при перестановке любых столбцов:

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ A & B & C \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} b & a & c \\ B & A & C \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} b & c & a \\ B & C & A \end{matrix} \right\},$$

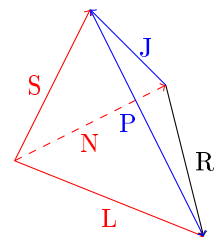
Это, по смыслу, соответствуют операциям вращения тетраэдра.

- 5) $6j$ -символы не меняются при перестановке двух элементов верхней строки с соответствующими двумя элементами нижней строки:

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ A & B & C \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} A & B & c \\ a & b & C \end{matrix} \right\}.$$

Это, по смыслу, соответствуют операциям отражения в подходящих плоскостях тетраэдра.

Немного подробнее. В символе $\left\{ \begin{matrix} S & N & J \\ R & P & L \end{matrix} \right\}$ важно то, что ребро S находится напротив (не касается) ребра R , ребро L — напротив ребра J , и ребро N — напротив P . И поэтому S и R всегда находятся в одном столбце, L и J — в другом, N и P — в третьем. Любые перестановки, не меняющие значения символа, не должны менять это его



главное свойство. На рисунке справа обозначения соответствуют векторам вращательной спектроскопии из таблицы 8.1. Как видим, каждая грань тетраэдра соответствует сложению двух векторов.

Соотношения Рака-Эллиота:

$$\sum_x (-1)^{2x} (2x+1) \begin{Bmatrix} a & b & x \\ a & b & f \end{Bmatrix} = 1, \quad (\text{B.15})$$

$$\sum_x (-1)^{a+b+x} (2x+1) \begin{Bmatrix} a & b & x \\ a & b & f \end{Bmatrix} = \delta_{f,0} \sqrt{(2a+1)(2b+1)}, \quad (\text{B.16})$$

$$\sum_x (2x+1) \begin{Bmatrix} a & b & x \\ c & d & f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} c & d & x \\ a & b & g \end{Bmatrix} = \delta_{f,g} / (2f+1), \quad (\text{B.17})$$

$$\sum_x (-1)^{f+g+x} (2x+1) \begin{Bmatrix} a & b & x \\ c & d & f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} c & d & x \\ b & a & g \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} a & b & f \\ b & c & g \end{Bmatrix}. \quad (\text{B.18})$$

Частные случаи:

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 0 & c & b \end{Bmatrix} = (-1)^s / \sqrt{(2b+1)(2c+1)}, \quad (\text{B.19})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1/2 & c-1/2 & b+1/2 \end{Bmatrix} = (-1)^s \sqrt{\frac{(a+c-b)(a+b-c+1)}{(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)}}, \quad (\text{B.20})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1/2 & c-1/2 & b-1/2 \end{Bmatrix} = (-1)^s \sqrt{\frac{(b+c-a)(a+b+c+1)}{2b(2b+1)2c(2c+1)}}, \quad (\text{B.21})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b-1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \sqrt{\frac{s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-1)2b(2b+1)(2c-1)2c(2c+1)}}, \quad (\text{B.22})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b \end{Bmatrix} = (-1)^s \sqrt{\frac{(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{b(2b+1)(2b+2)(2c-1)2c(2c+1)}}, \quad (\text{B.23})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b+1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \sqrt{\frac{(s-2b)(s-2b-1)(s-2c+1)(s-2c+2)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)2c(2c+1)}}, \quad (\text{B.24})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c & b \end{Bmatrix} = (-1)^s \frac{2X}{\sqrt{2b(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)(2c+2)}}, \quad (\text{B.25})$$

где $s \equiv a+b+c$ и $X \equiv a(a+1) - b(b+1) - c(c+1)$.

В.5 Сферические функции

Приводим очень краткое описание сферических функций. Нормированные сферические функции задаются выражением:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \varepsilon \Phi_m(\varphi) \Theta_l^{|m|}(\theta),$$

где функции $\Phi_m(\varphi)$ являются собственными для оператора проекции углового момента $\hat{l}_z = -i \frac{d}{d\varphi}$, функции $\Theta_l^{|m|}(\theta)$ не являются собственными для каких-либо операторов момента, но взаимно ортогональны при различных l :

$$\begin{aligned} \Phi_m(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), \\ \Theta_l^{|m|}(\theta) &= \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta). \end{aligned}$$

a	b	c	d	e	f	$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix}$	a	b	c	d	e	f	$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix}$
1/2	1/2	1	1/2	1/2	1	1/6	3/2	3/2	3	3/2	3/2	1	3/20
3/2	1/2	1	1/2	1/2	1	-1/3	5/2	1/2	3	1/2	5/2	1	$\sqrt{5}/6\sqrt{7}$
3/2	1/2	1	3/2	1/2	1	-1/12	5/2	1/2	3	3/2	3/2	1	$1/2\sqrt{6}$
3/2	3/2	1	1/2	1/2	1	$\sqrt{5}/6\sqrt{2}$	5/2	3/2	3	1/2	5/2	1	$-\sqrt{2}/3\sqrt{7}$
3/2	3/2	1	3/2	1/2	1	1/6	5/2	3/2	3	3/2	3/2	1	$-\sqrt{2}/5\sqrt{3}$
3/2	3/2	1	3/2	3/2	1	-11/60	5/2	3/2	3	3/2	5/2	1	$1/30\sqrt{14}$
5/2	3/2	1	1/2	3/2	1	-1/4	5/2	3/2	3	5/2	3/2	1	-1/10
5/2	3/2	1	3/2	3/2	1	-1/10	5/2	5/2	3	3/2	3/2	1	1/10
5/2	3/2	1	5/2	3/2	1	-1/60	5/2	5/2	3	5/2	3/2	1	$\sqrt{3}/5\sqrt{7}$
5/2	5/2	1	3/2	3/2	1	$\sqrt{7}/10\sqrt{2}$	5/2	1/2	2	5/2	5/2	1	-11/210
5/2	5/2	1	5/2	3/2	1	1/15	3/2	3/2	2	3/2	1/2	2	1/20
5/2	5/2	1	5/2	5/2	1	-31/210	3/2	3/2	2	3/2	1/2	2	-1/10
3/2	1/2	2	1/2	3/2	1	$1/2\sqrt{10}$	3/2	1/2	2	3/2	3/2	2	3/20
3/2	1/2	2	3/2	1/2	1	1/4	5/2	1/2	2	3/2	1/2	2	-1/5
3/2	3/2	2	3/2	1/2	1	$-1/2\sqrt{5}$	5/2	3/2	2	5/2	1/2	2	-1/30
3/2	3/2	2	3/2	3/2	1	1/20	5/2	3/2	2	1/2	3/2	2	3/20
5/2	1/2	2	1/2	3/2	1	$-1/\sqrt{15}$	5/2	3/2	2	3/2	1/2	2	$\sqrt{7}/10\sqrt{2}$
5/2	1/2	2	1/2	5/2	1	$\sqrt{7}/6\sqrt{5}$	5/2	3/2	2	3/2	3/2	2	-1/10
5/2	1/2	2	3/2	3/2	1	$-1/2\sqrt{30}$	5/2	3/2	2	5/2	1/2	2	1/15
5/2	3/2	2	1/2	3/2	1	$\sqrt{7}/4\sqrt{15}$	5/2	5/2	2	5/2	3/2	2	-47/420
5/2	3/2	2	1/2	5/2	1	$1/3\sqrt{5}$	5/2	5/2	2	3/2	1/2	2	$-\sqrt{2}/5\sqrt{3}$
5/2	3/2	2	3/2	3/2	1	$\sqrt{7}/10\sqrt{3}$	5/2	5/2	2	3/2	3/2	2	-110\sqrt{21}
5/2	3/2	2	3/2	5/2	1	$-13/30\sqrt{14}$	5/2	5/2	2	5/2	1/2	2	-1/10
5/2	3/2	2	5/2	3/2	1	1/20	5/2	5/2	2	5/2	3/2	2	4/35
5/2	5/2	2	3/2	3/2	1	$-\sqrt{7}/10\sqrt{3}$	5/2	5/2	2	5/2	5/2	2	-1/60
5/2	5/2	2	5/2	3/2	1	$-\sqrt{2}/5\sqrt{7}$	3/2	3/2	3	5/2	5/2	2	1/20
5/2	5/2	2	5/2	5/2	1	23/210	5/2	1/2	3	3/2	3/2	2	$1/2\sqrt{70}$
5/2	3/2	3	1/2	5/2	2	$-1/\sqrt{105}$	5/2	1/2	3	3/2	3/2	2	1/6
5/2	3/2	3	3/2	3/2	2	$-\sqrt{2}/5\sqrt{7}$	3/2	3/2	3	3/2	3/2	3	1/140
5/2	3/2	3	3/2	5/2	2	$11/20\sqrt{21}$	5/2	1/2	3	5/2	1/2	3	1/42
5/2	3/2	3	5/2	1/2	2	$-2\sqrt{2}/3\sqrt{35}$	5/2	3/2	3	3/2	3/2	3	-1/35
5/2	3/2	3	5/2	3/2	2	23/210	5/2	3/2	3	5/2	1/2	3	-1/21
5/2	5/2	3	3/2	3/2	2	9/70	5/2	3/2	3	5/2	3/2	3	71/840
5/2	5/2	3	5/2	1/2	2	$\sqrt{3}/2\sqrt{35}$	5/2	5/2	3	3/2	3/2	3	9/140
5/2	5/2	3	5/2	3/2	2	$-\sqrt{3}/35\sqrt{2}$	5/2	5/2	3	5/2	1/2	3	1/14
5/2	5/2	3	5/2	5/2	2	-29/420	5/2	5/2	3	5/2	3/2	3	-1/10
							5/2	5/2	3	5/2	5/2	3	79/1260

Таблица В.2: $6j$ -символы с четырьмя полуцелыми индексами (a, b, d, e) . Ни один из индексов не равен нулю и не превышает 3. Если хотя бы один из индексов равен нулю, то надо использовать формулу (В.19). Дополнительные условия: 1) $a \geq b, d, e$; 2) $c \geq f$; 3) если $a = b$, то $d \geq e$; 4) если $c = f$, то $b \geq e$. Стр. 282 [33].

Формулы для 3J-символов

$\begin{pmatrix} j+1/2 & i & 1/2 \\ m & -m-1/2 & 1/2 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-1/2} \left[\frac{j-m-1/2}{(2j+1)(2j+2)} \right]^{1/2}$	
$(-1)^{j-m} \begin{pmatrix} i_1 & i & 1 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$	
i_1	$m_3 = 0$
j	$\frac{2m}{[2j(2j+1)(2j+2)]^{1/2}}$
$j+1$	$-\left[\frac{2(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}$
i_1	$m_3 = 1$
j	$\left[\frac{2(j-m)(j+m+1)}{2j(2j+1)(2j+2)} \right]^{1/2}$
$j+1$	$-\left[\frac{(j-m)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}$
$(-1)^{j-m+1/2} \begin{pmatrix} i_1 & i & 3/2 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$	
i_1	$m_3 = 1/2$
$j + \frac{1}{2}$	$-(j+3m+3/2) \left[\frac{j-m+1/2}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}$
$j + \frac{3}{2}$	$\left[\frac{3(j-m+1/2)(j-m+3/2)(j+m+3/2)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2}$
i_1	$m_3 = 3/2$
$j + \frac{1}{2}$	$-\left[\frac{3(j-m-1/2)(j-m+1/2)(j+m+3/2)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}$
$j + \frac{3}{2}$	$\left[\frac{(j-m-1/2)(j-m+1/2)(j-m+3/2)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2}$
$(-1)^{j-m} \begin{pmatrix} i_1 & i & 2 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$	
i_1	$m_3 = 0$
j	$\frac{2 3m^2 - j(j+1) }{1(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)^{1/2}}$

Рис. В.1. Таблица 3-j символов, начало.[22]

Здесь $P_l^{|m|}$ — присоединенные полиномы Лежандра. Стандартный выбор фазового множителя ε имеет вид

$$\varepsilon = \begin{cases} (-1)^m, & \text{если } m > 0, \\ 1, & \text{если } m < 0. \end{cases}$$

Условие ортогональности и нормировки:

$$\langle l, m | l', m' \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^* Y_{l'm'} \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{B.26})$$

Полезные матричные элементы:

$$\langle l, m | L_x | l, m \pm 1 \rangle = \frac{\hbar}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}, \quad (\text{B.27})$$

$$\langle l, m | L_y | l, m \pm 1 \rangle = \frac{\pm i \hbar}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}, \quad (\text{B.28})$$

$$\langle l, m | L_z | l, m \rangle = \hbar m, \quad (\text{B.29})$$

$$\langle l, m | L^2 | l, m \rangle = \hbar^2 l(l+1) \quad (\text{B.30})$$

Таблица 9 (продолжение)

$j+1$	$-2m \left[\frac{6(j+m+1)(j-m+1)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2}$
$j+2$	$\left[\frac{6(j+m+2)(j+m+1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)} \right]^{1/2}$
i_1	$m_1 = 1$
j	$(1+2m) \left[\frac{6(j+m+1)(j-m)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}$
$j+1$	$-2(j+2m+2) \left[\frac{(j-m+1)(j-m)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2}$
$j+2$	$2 \left[\frac{(j+m+2)(j-m+2)(j-m+1)(j-m)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)} \right]^{1/2}$
i_1	$m_1 = 2$
j	$\left[\frac{6(j-m-1)(j-m)(j+m+1)(j+m+2)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}$
$j+1$	$-2 \left[\frac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j+m+2)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2}$
$j+2$	$\left[\frac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)} \right]^{1/2}$

Рис. В.2. Таблица 3-j символов, продолжение.[22]

Симметричный по всем индексам интеграл

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1, m_1} Y_{l_2, m_2} Y_{l_3, m_3} \sin \theta d\theta d\varphi = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.31})$$

Разложение произведения сферических функций:

$$\begin{aligned} Y_{l_1, m_1} Y_{l_2, m_2} &= \sum_{L=|l_2-l_1|}^{l_1+l_2} \sum_{M=-L}^L \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2L+1)}} C_{l_1, 0, l_2, 0}^{L, 0} C_{l_1, m_1, l_2, m_2}^{L, M} Y_{L, M} = \\ &= \sum_{L=|l_2-l_1|}^{l_1+l_2} \sum_{M=-L}^L (-1)^M \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2L+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} Y_{L, -M}. \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

Если же захочется вычислять интеграл от произведения четырех и более сферических функций, то следует пользоваться соотношениями типа:

$$\begin{aligned} \cos \theta Y_{l, m}(\theta, \varphi) &= a(l, m) Y_{l+1, m} + a(l-1, m) Y_{l-1, m}, \\ e^{i\varphi} \sin \theta Y_{l, m}(\theta, \varphi) &= b(l, m) Y_{l+1, m+1} - b(l-1, -m-1) Y_{l-1, m+1}, \\ e^{-i\varphi} \sin \theta Y_{l, m}(\theta, \varphi) &= -c(l, m) Y_{l+1, m-1} + c(l-1, 1-m) Y_{l-1, m-1}, \end{aligned}$$

где

$$a(l, m) \equiv \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}, \quad b(l, m) \equiv \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}, \quad c(l, m) \equiv \sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}.$$

Явные выражения для нескольких сферических функций Y_{lm} и присоединенных полиномов Лежандра P_l^m :

$$Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Y_{10} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta \quad (\text{B.33})$$

$$Y_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (\text{B.34})$$

$$Y_{20} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{B.35})$$

$$Y_{2\pm 1} = \mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \quad (\text{B.36})$$

$$Y_{2\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (\text{B.37})$$

$$Y_{30} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$Y_{3\pm 1} = \mp \frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{3\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_{3\pm 3} = \mp \frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$$

В некоторых учебниках[23] функции $Y_{l\pm 1}$, $Y_{l\pm 3}$, $Y_{l\pm 5}, \dots$ берутся с обратным знаком. На выбор знаков совпадает с [25, 88].

В.6 Присоединенные полиномы Лежандра

Правило вычисления присоединенных полиномов Лежандра состоит в следующем:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l. \quad (\text{B.38})$$

Условие нормировки:

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_k(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{lk}. \quad (\text{B.39})$$

Явный вид нескольких полиномов:

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1, \\ P_1(x) &= x, \\ P_2(x) &= (-1 + 3x^2)/2, \\ P_3(x) &= (-3x + 3x^3)/2, \\ P_4(x) &= (3 - 30x^2 + 35x^4)/8, \\ P_5(x) &= (15x - 70x^3 + 63x^5)/8. \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

$$P_{l_1}(\cos \theta) P_{l_2}(\cos \theta) = \sum_l (2l+1) \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 P_l(\cos \theta), \quad (\text{B.41})$$

$$\int_0^\pi P_{l_1}(\cos \theta) P_{l_2}(\cos \theta) P_{l_3}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = 2 \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (\text{B.42})$$

В.7 Углы Эйлера. Пассивное и активное вращение.

Преобразование координат вследствие вращения можно рассматривать с двух точек зрения, «активной» и «пассивной», см. рис. В.3. Первая рассматривает повороты точки на сфере, вторая — поворачивает сферу (то есть систему координат) относительно точки.

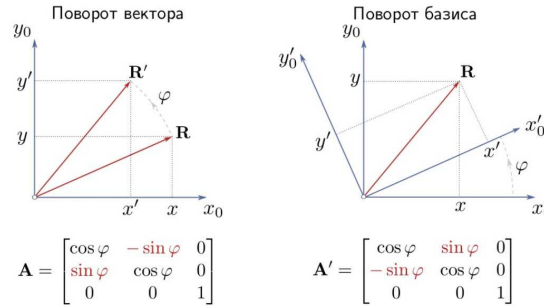


Рис. В.3. "Активная" точка зрения: поворачивается вектор в неизменном базисе. "Пассивная" точка зрения: поворачивается базис, после чего определяются координаты неизменившегося вектора в новом базисе.

"Пассивное" вращение: каждое новое вращение происходит относительно какой-нибудь новой оси. Физически корректно, но труднее математически.

- 1) Система координат (e_x, e_y, e_z) вращается на угол α вокруг оси e_z , получается с.к. (e'_x, e'_y, e'_z) .
 - 2) Система координат (e'_x, e'_y, e'_z) вращается на угол β вокруг оси e'_y , получается с.к. (e''_x, e''_y, e''_z) .
 - 3) Система координат (e''_x, e''_y, e''_z) вращается на угол γ вокруг оси e''_z , получается с.к. (e'''_x, e'''_y, e'''_z) .
- В результате, оператор "пассивного" вращения

$$\hat{\mathcal{R}}^{(p)}(\alpha, \beta, \gamma) \equiv \hat{\mathcal{R}}_{z''}^{(p)}(\gamma) \hat{\mathcal{R}}_{y'}^{(p)}(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z^{(p)}(\alpha). \quad (\text{B.43})$$

"Активное" вращение: каждое вращение происходит относительно какой-нибудь не меняющейся оси. Физически менее корректно, но легче математически.

- 1) Система координат (e_x, e_y, e_z) вращается на угол γ вокруг оси e_z , получается с.к. (e'_x, e'_y, e'_z) .
 - 2) Система координат (e'_x, e'_y, e'_z) вращается на угол β вокруг оси e_y , получается с.к. (e''_x, e''_y, e''_z) .
 - 3) Система координат (e''_x, e''_y, e''_z) вращается на угол α вокруг оси e_z , получается с.к. (e'''_x, e'''_y, e'''_z) .
- В результате, оператор "активного" вращения:

$$\hat{\mathcal{R}}^{(a)}(\alpha, \beta, \gamma) \equiv \hat{\mathcal{R}}_z^{(a)}(\alpha) \hat{\mathcal{R}}_{y'}^{(a)}(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z^{(a)}(\gamma) = \exp(-i\alpha \hat{J}_z) \exp(-i\beta \hat{J}_y) \exp(-i\gamma \hat{J}_z). \quad (\text{B.44})$$

Заметим кстати, что \hat{J}_z и \hat{J}_y — не коммутируют,² поэтому этот оператор демонстративно не пишут в виде одной экспоненты. Во всех случаях $0 \leq \alpha \leq 2\pi$, $0 \leq \beta \leq \pi$ и $0 \leq \gamma \leq 2\pi$.

В.8 Обобщенные сферические функции (функции Вигнера)

Пусть операторы \mathbf{J}^2 , \hat{M} , \hat{K} образуют полный набор коммутирующих операторов момента, зависящих от углов Эйлера α , β и γ . Общие собственные функции этих операторов называются либо обобщенные

²Иначе можно было бы одновременно определить две компоненты вектора момента.

сферические функции, либо функции Вигнера, либо "матрицами вращения", и чаще всего обозначаются $D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma)$.

По определению,

$$\hat{\mathcal{R}}^{(a)}(\alpha, \beta, \gamma)|J, M\rangle = \sum_{K=-J}^{K=+J} |J, K\rangle \underbrace{\langle J, K|\hat{\mathcal{R}}^{(a)}(\alpha, \beta, \gamma)|J, M\rangle}_{\equiv D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma)} \quad (\text{B.45})$$

$$\hat{\mathcal{R}}^{(p)}(\alpha, \beta, \gamma)|J, M\rangle = \sum_{K=-J}^{K=+J} |J, K\rangle \underbrace{\langle J, K|\hat{\mathcal{R}}^{(p)}(\alpha, \beta, \gamma)|J, M\rangle}_{\equiv D_{MK}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma)} \quad (\text{B.46})$$

В этом разделе мы дадим все формулы для углов Эйлера при "активном вращении" (B.44)-(B.45), как это делает большинство современных авторов. Но если мы хотим использовать определение углов Эйлера для "пассивного вращения" (B.43), то вместо D_{KM}^J надо взять эрмитово-сопряженную матрицу D_{MK}^{J*} .

Свойства функций Вигнера:

$$\mathbf{J}^2 D_{MK}^J = \hbar^2 J(J+1) D_{MK}^J, \quad (\text{B.47})$$

$$\hat{M} D_{MK}^J = -\hbar i \frac{d}{d\alpha} D_{MK}^J = \hbar M D_{MK}^J, \quad (\text{B.48})$$

$$\hat{K} D_{MK}^J = -\hbar i \frac{d}{d\gamma} D_{MK}^J = \hbar K D_{MK}^J, \quad (\text{B.49})$$

$$J^\pm D_{MK}^J = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)} D_{M\pm 1, K}^J, \quad (\text{B.50})$$

$$\tilde{J}^\pm D_{MK}^J = \hbar \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} D_{M, K\pm 1}^J. \quad (\text{B.51})$$

Здесь подразумевается, что \hat{M} и \hat{K} — это компоненты оператора момента, заданные в лабораторной, \mathbf{J} , и молекулярной, $\tilde{\mathbf{J}}$, системах координат. Компоненты в молекулярной системе координат мы будем обозначать тильдой. То есть, $M = J_z = J_0$ и $K = \tilde{J}_0 = \tilde{J}_z$. В этих двух системах координат построены операторы повышения и понижения $J^\pm = J_x \pm iJ_y$ и $\tilde{J}^\pm = \tilde{J}_x \pm i\tilde{J}_y$. Разница между этими системами координат состоит в коммутационных правилах:

$$[J_x, J_y] \equiv J_x J_y - J_y J_x = iJ_z, \quad [\tilde{J}_x, \tilde{J}_y] \equiv \tilde{J}_x \tilde{J}_y - \tilde{J}_y \tilde{J}_x = i\tilde{J}_z \quad (\text{B.52})$$

Явный вид функций Вигнера:

$$D_{MK}^J = e^{-iM\alpha} d_{M,K}^J(\beta) e^{-iK\gamma}, \quad (\text{B.53})$$

где J , M и K должны быть целыми или полуцелыми числами.

Явный вид функций $d_{K,K}^J$ может быть найден с помощью следующих рекуррентных соотношений:

$$\begin{aligned} d_{J,J}^J &= [\cos(\beta/2)]^{2J}, \\ d_{M-1,K}^J &= \frac{1}{\sqrt{(J+M)(J-M+1)}} \left(-\frac{d}{d\beta} + \frac{K}{\sin\beta} - M \operatorname{ctg}\beta \right) d_{MK}^J, \\ d_{M,K-1}^J &= -\frac{1}{\sqrt{(J+K)(J-K+1)}} \left(-\frac{d}{d\beta} + \frac{M}{\sin\beta} - K \operatorname{ctg}\beta \right) d_{MK}^J. \end{aligned}$$

Симметрия:

$$D_{MK}^J(-\gamma, -\beta, -\alpha) = D_{KM}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (\text{B.54})$$

$$D_{MK}^{J*}(-\alpha, -\beta, -\gamma) = (-1)^{M-K} D_{-M-K}^J(\alpha, \beta, \gamma), \quad (\text{B.55})$$

$$D_{MK}^J(\alpha + \pi n_\alpha, \beta + \pi n_\beta, \gamma + \pi n_\gamma) = (-1)^{2J n_\beta + M n_\alpha + K n_\gamma} D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma), \quad (\text{B.56})$$

где n_α, n_β и n_γ — целые числа.

Унитарность, $D^{-1} = D^+$.³

$$\sum_{M=-J}^{M=+J} D_{MK}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{MK'}^J(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{K, K'}, \quad (\text{B.57})$$

$$\sum_{K=-J}^{K=+J} D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma) D_{M'K}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{M, M'}. \quad (\text{B.58})$$

Связь с шаровыми функциями:

$$D_{M,0}^J(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{2J+1}} Y_{J,M}^*(\beta, \alpha), \quad (\text{B.59})$$

$$D_{0,K}^J(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^J \sqrt{\frac{4\pi}{2J+1}} Y_{J,-K}(\beta, \gamma). \quad (\text{B.60})$$

Связь с нормированной волновой функцией симметричного волчка:

$$|J, K, M\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{K,M}^{J*}. \quad (\text{B.61})$$

Условие ортогональности и нормировки:

$$\int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (D_{M_1, K_1}^{J_1})^* D_{M_2, K_2}^{J_2} d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma = \frac{8\pi^2}{2J_1+1} \delta_{J_1, J_1'} \delta_{K_1, K_1'} \delta_{M_1, M_1'}. \quad (\text{B.62})$$

Интеграл от произведения трех функций Вигнера:

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (D_{M_1, K_1}^{J_1})^* D_{M_2, K_2}^{J_2} D_{M_3, K_3}^{J_3} d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma = \\ & 8\pi^2 (-1)^{K_1+M_1+2J_2-2J_3} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ -K_1 & K_2 & K_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ -M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \\ & = \frac{8\pi^2}{2J_1+1} C_{J_2 K_2 J_3 K_3}^{J_1 K_1} C_{J_2 M_2 J_3 M_3}^{J_1 M_1}. \end{aligned} \quad (\text{B.63})$$

Явный вид нескольких первых функций:

$$D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-iK\alpha} d_{KM}^J(\beta) e^{-iM\gamma}, \quad (\text{B.64})$$

где

$$d_{M,K}^J(-\beta) = (-1)^{M-K} d_{M,K}^J(\beta) = d_{K,M}^J(\beta) = d_{-M,-K}^J(\beta) = (-1)^{K-M} d_{-K,-M}^J(\beta). \quad (\text{B.65})$$

³Знак + означает эрмитово сопряжение, то есть транспонирование плюс комплексное сопряжение.

$$\begin{aligned}
 d_{1/2,1/2}^{1/2} &= \cos(\beta/2), & d_{1/2,-1/2}^{1/2} &= -\sin(\beta/2), & d_{0,0}^1 &= \cos \beta, \\
 d_{1,\pm 1}^1 &= (1 \pm \cos \beta)/2, & d_{1,0}^1 &= -\sin \beta/\sqrt{2}, \\
 d_{3/2,3/2}^{3/2} &= \frac{1 + \cos \beta}{2} \cos \frac{\beta}{2}, & d_{3/2,1/2}^{3/2} &= -\sqrt{3} \frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \frac{\beta}{2}, \\
 d_{3/2,-1/2}^{3/2} &= \sqrt{3} \frac{1 - \cos \beta}{2} \cos \frac{\beta}{2}, & d_{3/2,-3/2}^{3/2} &= -\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \frac{\beta}{2}, \\
 d_{1/2,1/2}^{3/2} &= \frac{3 \cos \beta - 1}{2} \cos \frac{\beta}{2}, & d_{1/2,-1/2}^{3/2} &= -\frac{3 \cos \beta + 1}{2} \sin \frac{\beta}{2}, \\
 d_{2,\pm 2}^2 &= \frac{1}{4} (1 \pm \cos \beta)^2, & d_{2,\pm 1}^2 &= -\frac{1}{2} \sin \beta (1 \pm \cos \beta), & d_{2,0}^2 &= \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta, \\
 d_{1,\pm 1}^2 &= \frac{1}{2} (\pm 2 \cos^2 \beta + \cos \beta - 1), & d_{1,0}^2 &= -\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta, & d_{0,0}^2 &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1).
 \end{aligned} \tag{B.66}$$

Сферические гармоники для частиц со спином.⁴

К волновой функции атома или двухатомной молекулы Y_{JM} можно добавить спин S , введя еще одну угловую переменную ψ и получится волновая функция

$$D_{-M, M_S}^J(\varphi, \theta, \psi) = (-1)^M \sqrt{\frac{4\pi}{2J+1}} Y_{JM}(\theta, \varphi) e^{-iM_S \psi}. \tag{B.67}$$

Эта функция при повороте системы координат вокруг оси на угол ψ умножается на $e^{-iM_S \psi}$, как и должна умножаться спиновая волновая функция.

Соотношения между функциями Вигнера разных авторов

У большого количества авторов обозначения совпадают с принятыми здесь, часть из них перечислена в [100], но есть авторы, у которых приняты другие обозначения, некоторые из них перечислены ниже:

$D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = R_{KM}^J(\varphi, \theta, \psi)$	Мессиа (1966), Аппендикс С.10, Выр. (С.54) [101]
$D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = D_{KM}^J(\varphi, \theta, \psi)$	Normand (1980), Выр. (6-21)
$D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = D_{KM}^{J*}(\varphi, \theta, \psi)$	Bohr and Mottelson (1969), Выр. (1A-35)
$D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = D_{KM}^J(-\alpha, -\beta, -\gamma)$	Edmonds (1960), Выр. (4.1.12)
	Weissbluth (1979), Выр. (4.1.12)
	Hammermesh (1972), Выр. (9.76)
	Fano and Racah (1959), Выр. (D.2)
	Wigner (1959), Выр. (15.27)
$D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = D_{MK}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma)$	Pack and Hirschfelder (1970), Выр. (B1)

Надо выяснить насчет отечественных авторов [102], [20],... а также [88].

В.9 Свойства неприводимых тензорных операторов

Неприводимый тензорный оператор (НТО): тензорный оператор $T^{(k)}$ является неприводимым тензорным оператором порядка k , если составляющие его компоненты (которых $(2k+1)$), обозначенные $T_q^{(k)}$ ($q = -k, \dots, +k$), при вращении преобразуются по формуле

$$\hat{R}T_q^{(k)} = RT_q^{(k)}R^{-1} = \sum_{q'=-k}^{+k} T_{q'}^{(k)} R_{q'q}^{(k)}. \tag{B.68}$$

⁴Spin-weighted spherical harmonics.

Неприводимость (по отношению к вращениям) означает, что нельзя выбрать какие-нибудь компоненты из $T_q^{(k)}$, которые бы при вращениях не смешивались с остальными компонентами.

Например, скалярный оператор — это НТО порядка 0.

Вектор \vec{V} — это НТО порядка 1 со стандартными компонентами[88, 101]

$$T_1^{(1)} = V_1 = -(V_x + iV_y)/\sqrt{2}, \quad T_0^{(1)} = V_0 = V_z, \quad T_{-1}^{(1)} = V_{-1} = (V_x - iV_y)/\sqrt{2}. \quad (\text{B.69})$$

Естественно, НТО порядка 1 является любой оператор момента $T_q^{(1)} = J_q$.

Связь между декартовыми и сферическими компонентами тензора второго порядка:[88]

$$\begin{aligned} T_0^{(0)} &= -(1/\sqrt{3})(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}), \\ T_0^{(1)} &= (i/\sqrt{2})(T_{xy} - T_{yx}), \\ T_{\pm 1}^{(1)} &= \mp(i/\sqrt{2})(T_{yz} - T_{zy}) \pm i(T_{zx} - T_{xz}), \\ T_0^{(2)} &= (1/\sqrt{6})(2T_{zz} - T_{xx} - T_{yy}), \\ T_{\pm 1}^{(2)} &= \mp(1/2)(T_{xz} + T_{zx}) \pm i(T_{yz} + T_{zy}), \\ T_{\pm 2}^{(2)} &= (1/2)(T_{xx} - T_{yy}) + i(T_{xy} + T_{yx}). \end{aligned}$$

Умножение двух НТО имеет вид:

$$\begin{aligned} T_{p_{12}}^{(k_{12})}(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2) &= T^{k_1}(\mathbf{A}_1) \times T^{k_2}(\mathbf{A}_2) = \\ &= \sum_{p_1} T_{p_1}^{k_1}(\mathbf{A}_1) T_{p_{12}-p_1}^{k_2}(\mathbf{A}_2) \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_{12} \\ p_1 & p_{12}-p_1 & -p_{12} \end{pmatrix} \sqrt{2k_{12}+1} (-1)^{-k_1+k_2-p_{12}}. \end{aligned} \quad (\text{B.70})$$

То есть, НТО складываются так же, как обычные моменты — с помощью коэффициентов Клебша-Гордана.⁵ Здесь и дальше подразумевается, что \mathbf{A}_1 — это какие-то операторы, не обязательно векторные, которые действуют только на переменные системы с индексом 1, и не действующие на переменные системы с индексом 2; для \mathbf{A}_2 подразумевается аналогичное, при этом системы 1 и 2 имеют моменты \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2 . Важно, что если $T^{k_1}(\mathbf{A}_1)$ и $T^{k_2}(\mathbf{A}_2)$ были неприводимыми, то и их произведение (B.70) тоже будет неприводимым.

Тем не менее, **скалярное произведение двух НТО** имеет другой вид:

$$T^k(\mathbf{A}_1) \cdot T^k(\mathbf{A}_2) = \sum_k A_{1k} A_{2k} = \sum_p (-1)^p T_p^k(\mathbf{A}_1) T_{-p}^k(\mathbf{A}_2), \quad (\text{B.71})$$

то есть не равно умножению (B.70) в частном случае $k_1 = k_2 = k$ и $k_{12} = p_{12} = 0$, отличаясь множителем и фазой, $(-1)^k \sqrt{2k+1}$. Так сделано для того, чтобы скалярное произведение двух одномерных НТО совпадало в точности со скалярным произведением двух векторов.

Если вектора \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2 складываются в вектор \mathbf{j}_{12} , $\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \mathbf{j}_{12}$, то для **приведенного матричного элемента** произведения двух НТО есть общее выражение:

$$\begin{aligned} < j_1, j_2, j_{12} | T^{k_1}(\mathbf{A}_1) \times T^{k_2}(\mathbf{A}_2) | j'_1, j'_2, j'_{12} > = \\ \sqrt{(2j_{12}+1)(2j'_1+1)(2k_{12}+1)} \begin{Bmatrix} j_{12} & j'_{12} & k_{12} \\ j_1 & j'_1 & k_1 \\ j_2 & j'_2 & k_2 \end{Bmatrix} < j_1 | T^{k_1}(\mathbf{A}_1) | j'_1 > < j_2 | T^{k_2}(\mathbf{A}_2) | j'_2 >. \end{aligned} \quad (\text{B.72})$$

А теперь рассмотрим частные случаи этого выражения. Во многих из них используется упрощение 9-j символа до 6-j символа в случае, когда один из элементов 9-j символа равен нулю:

$$\sqrt{(2c+1)(2j+1)} \begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & 0 \end{Bmatrix} = \delta_{cf} \delta_{gh} (-1)^{b+c+d+g} \begin{Bmatrix} a & b & c \\ e & d & g \end{Bmatrix}. \quad (\text{B.73})$$

⁵ Напоминаю, что $|j_1, j_2, j, m \rangle = (-1)^{j_2-j_1+m} \sqrt{2j+1} \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} |j_1, m_1 \rangle |j_2, m_2 \rangle$.

Матричный элемент скалярного произведения — это частный случай (B.72), где $k_1 = k_2 = k$ и $k_{12} = 0$, при этом учитываем множитель и фазу, введенные выражением (B.71):

$$\begin{aligned} & \langle j_1, j_2, j_{12}, m | T^k(\mathbf{A}_1) \cdot T^k(\mathbf{A}_2) | j'_1, j'_2, j'_{12}, m' \rangle = (-1)^{j'_1 + j_{12} + j_2} \delta_{j_{12}, j'_{12}} \delta_{m, m'} \times \\ & \times \left\{ \begin{array}{ccc} j'_2 & j'_1 & j_{12} \\ j_1 & j_2 & k \end{array} \right\} \langle j_1 | T^{k_1}(\mathbf{A}_1) | j'_1 \rangle \langle j_2 | T^{k_2}(\mathbf{A}_2) | j'_2 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.74})$$

В этом вычислении был рассчитан приведенный матричный элемент от скалярного произведения двух операторов (B.71), что полезно само по себе:

$$\begin{aligned} & \langle j_1, j_2, j | T^k(\mathbf{A}_1) \cdot T^k(\mathbf{A}_2) | j'_1, j'_2, j' \rangle = \delta_{j, j'} \sqrt{2j+1} (-1)^{j'_1 + j_2 + j} \times \\ & \times \left\{ \begin{array}{ccc} j'_1 & j'_2 & j \\ j_2 & j_1 & k \end{array} \right\} \langle j_1 | T^{k_1}(\mathbf{A}_1) | j'_1 \rangle \langle j_2 | T^{k_2}(\mathbf{A}_2) | j'_2 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.75})$$

Здесь введены обозначения $\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \mathbf{j}$ и $\mathbf{j}'_1 + \mathbf{j}'_2 = \mathbf{j}'$.

Приведенный матричный элемент **одного НТО, действующего только на j_1** — это тоже частный случай (B.72), где $k_1 = k_{12}$ и $k_2 = 0$, $T^{k_2}(\mathbf{A}_2) = 1$:

$$\begin{aligned} & \langle j_1, j_2, j_{12} | T^{k_1}(\mathbf{A}_1) | j'_1, j'_2, j'_{12} \rangle = \\ & = \sqrt{(2j_{12}+1)(2j'_{12}+1)(2k_1+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} j_{12} & j'_{12} & k_1 \\ j_1 & j'_1 & k_1 \\ j_2 & j_2 & 0 \end{array} \right\} \langle j_1 | T^{k_1}(\mathbf{A}_1) | j'_1 \rangle \langle j_2 | 1 | j'_2 \rangle = \\ & = \delta_{j_2, j'_2} (-1)^{j'_{12} + j_1 + k_1 + j_2} \sqrt{(2j_{12}+1)(2j'_{12}+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} j'_1 & j'_{12} & j_2 \\ j_{12} & j_1 & k_1 \end{array} \right\} \langle j_1 | T^{k_1}(\mathbf{A}_1) | j'_1 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.76})$$

И аналогичный элемент, зависящий только от другого НТО:

$$\begin{aligned} & \langle j_1, j_2, j_{12} | T^{k_2}(\mathbf{A}_2) | j'_1, j'_2, j'_{12} \rangle = \\ & = \delta_{j_1, j'_1} (-1)^{j_{12} + j_1 + k_2 + j'_2} \sqrt{(2j_{12}+1)(2j'_{12}+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} j'_2 & j'_{12} & j_1 \\ j_{12} & j_2 & k_2 \end{array} \right\} \langle j_2 | T^{k_2}(\mathbf{A}_2) | j'_2 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.77})$$

Произведение двух НТО, но оба действуют только на j_1 :

$$\begin{aligned} & \langle j_1, j_2, j_{12} | W^{k_{12}}(k_1, k_2) | j'_1, j'_2, j'_{12} \rangle = \delta_{j, j'} \delta_{j_2, j'_2} \sqrt{2k_{12}+1} (-1)^{k_{12} + j_1 + j'_1} \\ & \sum_{j''_1} \left\{ \begin{array}{ccc} k_1 & j_1 & j''_1 \\ j'_1 & k_2 & k_{12} \end{array} \right\} \langle j_1 | T^{k_1}(\mathbf{A}_1) | j''_1 \rangle \langle j''_1 | T^{k_2}(\mathbf{B}_1) | j_1 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.78})$$

Частный случай, матричный элемент скалярного произведения, обе части которого действуют только на j_1 , и не действуют на j_2 :

$$\begin{aligned} & \langle j_1, j_2, j_{12}, m_{12} | T^k(\mathbf{A}_1) \cdot T^k(\mathbf{B}_1) | j'_1, j'_2, j'_{12}, m'_{12} \rangle = \\ & = \delta_{j_{12}, j'_{12}} \delta_{m_{12}, m'_{12}} \langle j_1 | T^k(\mathbf{A}_1) \cdot T^k(\mathbf{B}_1) | j'_1 \rangle = \\ & = \delta_{j_{12}, j'_{12}} \delta_{m_{12}, m'_{12}} \delta_{j_1, j'_1} \sum_{j''_1} (-1)^{j'_1 - j''_1} (2j_1 + 1)^{-1} \langle j_1 | T^{k_1}(\mathbf{A}_1) | j''_1 \rangle \langle j''_1 | T^{k_2}(\mathbf{B}_1) | j_1 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.79})$$

здесь первое преобразование получается в результате использования теоремы Вигнера-Эккарта для НТО T_p^k , в котором $p = 0$, с последующим применением (B.76), а последняя строчка получена из предпоследней с помощью выражения (B.78).

Наконец, **приведенные матричные элементы от числа и от момента**:

$$\langle \alpha, j_1 | 1 | \alpha', j'_1 \rangle = \delta_{j, j'} \delta_{\alpha, \alpha'} \sqrt{2j+1}, \quad (\text{B.80})$$

$$\langle j_1 | \mathbf{j} | j'_1 \rangle = \delta_{j, j'} \sqrt{j(j+1)(2j+1)}. \quad (\text{B.81})$$

Приложение С

Приложения

С.1 Таблицы характеров неприводимых представлений точечных групп

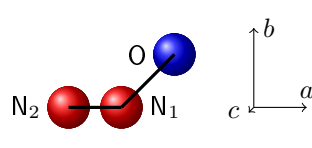
Приняты обозначения: h — порядок группы, \vec{d} — вектор дипольного момента, \vec{J} — вектор вращательного момента и $(x_i x_j)$ — компонента тензора поляризуемости. Для некоторых групп над операциями молекулярной точечной группы приведены соответствующие операции в полной перестановочно-инверсионной группе ядер (ППИЯ).

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\varphi}$	$2C_{\infty}^{2\varphi}$	$2C_{\infty}^{3\varphi}$	$\infty\sigma_v$	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
Σ^+	+1	+1	+1	+1	+1	$z, x^2 + y^2, z^2$
Σ^-	+1	+1	+1	+1	-1	J_z
Π	+2	$2 \cos \varphi$	$2 \cos 2\varphi$	$2 \cos 3\varphi$	0	$(J_x, J_y) (x, y) (yz, xz)$
Δ_g	+2	$2 \cos 2\varphi$	$2 \cos 4\varphi$	$2 \cos 6\varphi$	0	$(x^2 - y^2, xy)$

Таблица С.1: Группа $C_{\infty v}$, линейные несимметричные молекулы: HF, CO, HCN...

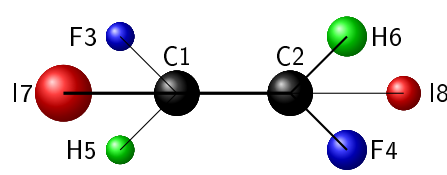
$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\varphi}$	$2C_{\infty}^{2\varphi}$	$2C_{\infty}^{3\varphi}$	σ_h	∞C_2	$\infty\sigma_v$	$2S_{\infty}^{\varphi}$	$S_2 = i$	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
Σ_g^+	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2 + y^2 + z^2$
Σ_u^+	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	z
Σ_g^-	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	J_z
Σ_u^-	+1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	
Π_g	+2	$2 \cos \varphi$	$2 \cos 2\varphi$	$2 \cos 3\varphi$	-2	0	0	$-2 \cos \varphi$	+2	$(J_x, J_y) (yx, xz)$
Π_u	+2	$2 \cos \varphi$	$2 \cos 2\varphi$	$2 \cos 3\varphi$	+2	0	0	$+2 \cos \varphi$	-2	(x, y)
Δ_g	+2	$2 \cos 2\varphi$	$2 \cos 4\varphi$	$2 \cos 6\varphi$	+2	0	0	$+2 \cos 2\varphi$	+2	$(x^2 - y^2, xy)$
Δ_u	+2	$2 \cos 2\varphi$	$2 \cos 4\varphi$	$2 \cos 6\varphi$	-2	0	0	$-2 \cos 2\varphi$	-2	

Таблица С.2: Группа $D_{\infty h}$, линейные симметричные молекулы: CO₂, HCCH...



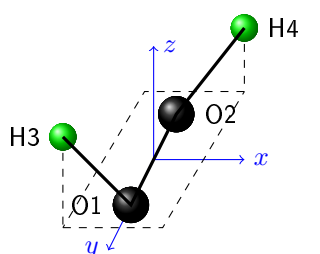
C_s	E	E^*	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
	E	σ_{ab}	
A'	1	1	$a, b, J_c, a^2, b^2 c^2, ab$
A''	1	-1	c, J_a, J_c, ac, bc

Таблица С.3: Группа C_s : N₂O. Единственная плоскость отражения (ab), $h = 2$.



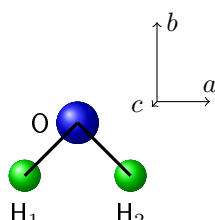
C_i	E	(12)(34)		$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
	E	(56)(78)*		
A_g	1	1	1	$J_i, x_i x_j, i,j=1,2,3$
A_u	1	-1	-1	$d_i, i=1,2,3$

Таблица С.4: Группа $C_i = S_2$: CHFI-CHFI. Только операция инверсии, $h = 2$.



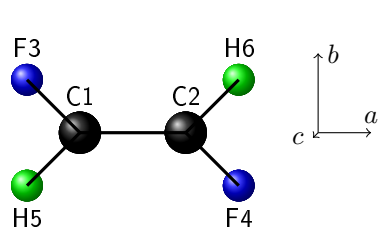
C_2	E	(12)(34)		$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
	E	$C_2(z)$		
A	1	1	1	$J_z, z, x^2, y^2, z^2, xy$
B	1	-1	-1	x, y, J_x, J_y, xz, yz

Таблица С.5: Группа C_2 : H-O-O-H. Единственная ось второго порядка (z), $h = 2$.



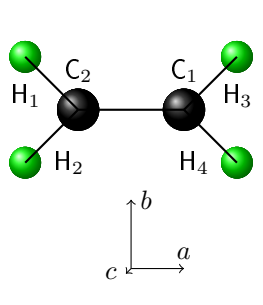
C_{2v}	E	(12)	E*	(12)*	Таблица умножений		$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
	E	$C_2(b)$	$\sigma_v(ab)$	$\sigma_v(bc)$			
A_1	1	1	1	1	A_1 A_2 B_1 B_2	1	db, a^2, b^2, c^2
A_2	1	1	-1	-1	A_1 A_2 B_1 B_2	1	J_b, ac
B_1	1	-1	-1	1	A_1 A_2 B_1 B_2	1	dc, J_a, cb
B_2	1	-1	1	-1	A_1 A_2 B_1 B_2	1	da, J_c, ba

Таблица С.6: Группа C_{2v} . Например, H_2O . Ось симметрии (b) и две вертикальные плоскости σ_v , $h = 4$.



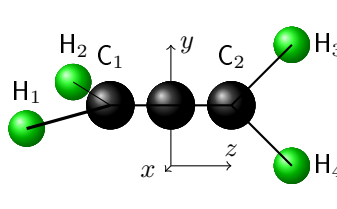
C_{2h}	E	(12)(34)	E*	(12)(34)		$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
	E	(56)	C_{2c}	σ_{ab}		
A_g	1	1	1	1	1	J_c, a^2, b^2, c^2, ab
A_u	1	1	-1	-1	-1	d_c
B_g	1	-1	-1	1	1	J_a, J_b, ac, bc
B_u	1	-1	1	-1	-1	d_a, d_b

Таблица С.7: Группа C_{2h} . Например, CHF=CFH (плоская), $h = 4$



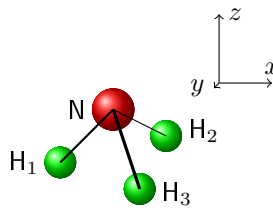
D_{2h}	E	$C_2(b)$	$C_2(a)$	$C_2(c)$	i	$\sigma(ca)$	$\sigma(cb)$	$\sigma(ab)$		$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
	A_g	1	1	1	1	1	1	1		
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	J_a, bc
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	a
B_{3g}	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	J_b, ac
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	b
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	J_c, b^2
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	c
B_{3u}	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	

Таблица С.8: Группа D_{2h} : $CH_2=CH_2$ (плоская), $h = 8$.



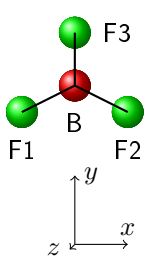
D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2 C_2'$	$2\sigma_d$	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	J_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z, xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (J_x, J_y), (xz, yz)$

Таблица С.9: Группа D_{2d} . Например, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, $h = 8$.



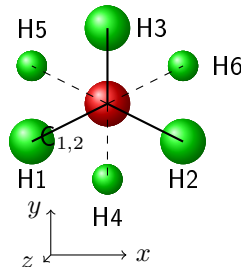
C_{3v}	E	(123)	(23)*	Таблица умножений			$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	A_1	A_2	E	
A_1	1	1	1	A_1	A_2	E	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1		A_1	E	J_z
E	2	-1	0			A_1, A_2, E	$(x, y), (J_x, J_y), (xz, yz), (x^2 - y^2, xy)$

Таблица С.10: Группа C_{3v} (треугольная пирамида), NH_3 , $h = 6$.



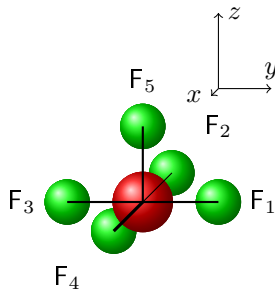
D_{3h}	E	(123)	(23)	E^*	(123)*	(23)*	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
	E	$2C_3(z)$	$3C_2(y)$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3(xy)$	$3\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	J_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y), (x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	$z^2, x^2 + y^2$
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	$(J_x, J_y), (xz, yz)$

Таблица С.11: Группа D_{3h} : BF_3 (плоская), $h = 12$.



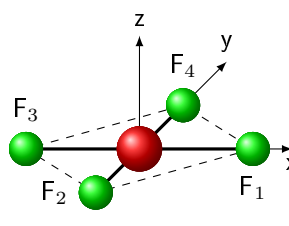
D_{3d}	E	$2C_3(z)$	$3C_2(y)$	i	$6S_6$	$3\sigma_d$	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	J_z
E_g	2	-1	0	2	-1	0	$(J_x, J_y), (x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)

Таблица С.12: Группа D_{3d} : CH_3-CH_3 , $h = 12$.



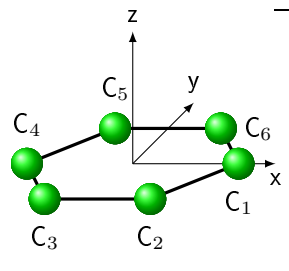
C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	J_z
B_1	1	1	-1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	1	-1	-1	1	xy
E	2	-2	0	0	0	$(x, y), (xy, yz), (J_x, J_y)$

Таблица С.13: Группа C_{4v} , SF_5 , $h = 8$



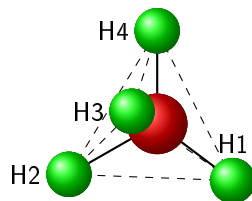
D_{4h}	E	$2C_4$ (z)	$C_2 2C_2'$ (z)	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h (xy)	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
$A_{(1g)}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
$A_{(1u)}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{(2g)}$	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	J_z
$A_{(2u)}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
$B_{(1g)}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	$x^2 - y^2$
$B_{(1u)}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	
$B_{(2g)}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	xy
$B_{(2u)}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	$(J_x, J_y), (xz, yz)$
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	(x, y)

Таблица С.14: Группа D_{4h} , XeF_4 (плоская), $h = 16$.



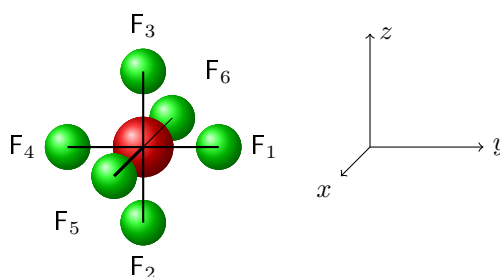
D_{6h}	E	$2C_6$ (z)	$2C_3$ (z)	C_2 (z)	$3C_2'$	$3C_2''$	σ_h	$3\sigma_d$	$2S_3$	S_2 =i	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	J_z
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	z
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	(yz, xz)
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	(J_x, J_y)
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	-2	0	0	-1	(x, y)
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	2	0	0	1	$(x^2 - y^2, xy)$
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	0	0	-1	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	0	0	1	

Таблица С.15: Группа D_{6h} : C_6H_6 (бензол, плоская, водороды не показаны), $h = 24$.



T_d	E	(123)	(14)(23)	(1423)*	(23)*	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(x^2 + y^2 - 2z^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(J_x, J_y, J_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z), (xy, yx, xz)$

Таблица С.16: Группа T_d , CH_4 (тетраэдр), $h = 24$.



O_h	E	$8C_3$	$3 C_4^2 =$ $3 C_2(z)$	$6C_4$ (z)	$6C_2'$	$i =$ S_2	$8S_6$	$6S_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$ (xy)	$\vec{d}, \vec{J}, (x_i x_j)$ $x^2 + y^2 + z^2$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	0	2	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	0	-2	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	1	-1	-1	(J_x, J_y, J_z)
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	-1	1	1	(x, y, z)
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

Таблица С.17: Группа O_h : SF_6 (октаэдр), $h=48$

С.2 Разложение неприводимых представлений групп $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$ линейных молекул на неприводимые представления точечных групп

Разложение неприводимых представлений точечных групп $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$ линейных молекул на неприводимые представления точечных групп более низкой симметрии представлено в таблице А.18. Здесь принято, что z — ось молекулы. Для групп, имеющих оси симметрии, считается, что z — ось максимального порядка. Для групп D_{2h} , C_{2v} , C_{2h} и C_s рассмотрены различные ориентации оси z относительно оси линейной молекулы. Стр. 588 Герцберга.[6]

С.3 Нахождение симметрии атомных состояний в молекулярных точечных группах

Ответ дан в таблицах С.1 и С.2.

С.4 Теория объединенного атома и объединенной молекулы[5]

А.18 Разложение неприводимых представлений групп $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$ на неприводимые представления различных точечных групп.

	D_{6h}	C_{6v}	D_{4h}	D_{3h}	C_{3v}	D_{2d}	D_{2h}		C_{2v}			$C_{2h} (C_2)$		C_s	
	$(D_6)^a$		$(D_4)^a$	$(D_3)^{б,в}$			$z \rightarrow z$	$z \rightarrow x$	$z \rightarrow z$	$z \rightarrow y$	$z \rightarrow x$	$z \rightarrow z$	$z \rightarrow x, y$	$\sigma_h \rightarrow \sigma$	$\sigma_\sigma \rightarrow \sigma$
Σ_g^+	A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1'	A_1	A_1	A_g	A_g	A_1	A_1	A_1	A_g	A_g	A'	A'
Σ_u^+	A_{2u}	A_1	A_{2u}	A_2''	A_1	B_2	B_{1u}	B_{3u}	A_1	B_2	B_1	A_u	B_u	A''	A'
Σ_g^-	A_{2g}	A_2	A_{2g}	A_2'	A_2	A_2	B_{1g}	B_{3g}	A_2	B_1	B_2	A_g	B_g	A'	A''
Σ_u^-	A_{1u}	A_2	A_{1u}	A_1''	A_2	B_1	A_u	A_u	A_2	A_2	A_2	A_u	A_u	A''	A''
Π_g	E_{1g}	E_1	E_g	E''	E	E	$B_{2g}+B_{3g}$	$B_{1g}+B_{2g}$	B_1+B_2	A_2+B_2	A_2+B_1	$2B_g$	A_g+B_g	$2A''$	$A'+A''$
Π_u	E_{1u}	E_1	E_u	E'	E	E	$B_{2u}+B_{3u}$	$B_{1u}+B_{2u}$	B_1+B_2	A_1+B_1	A_1+B_2	$2B_u$	A_u+B_u	$2A'$	$A'+A''$
Δ_g	E_{2g}	E_2	$B_{1g}+B_{2g}$	E'	E	B_1+B_2	A_g+B_{1g}	A_g+B_{3g}	A_1+A_2	A_1+B_1	A_1+B_2	$2A_g$	A_g+B_g	$2A'$	$A'+A''$
Δ_u	E_{2u}	E_2	$B_{1u}+B_{2u}$	E''	E	A_1+A_2	A_u+B_{1u}	A_u+B_{3u}	A_1+A_2	A_2+B_2	A_2+B_1	$2A_u$	A_u+B_u	$2A''$	$A'+A''$
Φ_g	$B_{1g}+B_{2g}$	B_1+B_2	E_g	$A_1''+A_2''$	A_1+A_2	E	$B_{2g}+B_{3g}$	$B_{1g}+B_{2g}$	B_1+B_2	A_2+B_2	A_2+B_1	$2B_g$	A_g+B_g	$2A''$	$A'+A''$
Φ_u	$B_{1u}+B_{2u}$	B_1+B_2	E_u	$A_1'+A_2'$	A_1+A_2	E	$B_{2u}+B_{3u}$	$B_{1u}+B_{2u}$	B_1+B_2	A_1+B_1	A_1+B_2	$2B_u$	A_u+B_u	$2A'$	$A'+A''$
Γ_g	$2E_g$	E_2	$A_{1g}+A_{2g}$	E'	E	A_1+A_2	A_g+B_{1g}	A_g+B_{3g}	A_1+A_2	A_1+B_1	A_1+B_2	$2A_g$	A_g+B_g	$2A'$	$A'+A''$
Γ_u	$2E_u$	E_2	$A_{1u}+A_{2u}$	E''	E	B_1+B_2	A_u+B_{1u}	A_u+B_{3u}	A_1+A_2	A_2+B_2	A_2+B_1	$2A_u$	A_u+B_u	$2A''$	$A'+A''$

^a Для групп $C_{\infty v}$, D_6 , D_4 и C_2 следует опустить индексы g и u .

^б Для группы D_3 следует опустить индексы $'$ и $''$.

^в Для группы D_{3h} следует опустить индексы $'$ и $''$ и добавить индексы g и u так, чтобы они совпадали с индексами у представлений линейных молекул.

Т а б л и ц а 58 (продолжение)

Тип симметрии атомного состояния	Тип симметрии молекулярного состояния					
	D_{3h} (D_{3d}^h), D_{3h}^h , C_{3h}^h)	C_{3v}	D_{2d}	D_{2h} , (D_2) ^{a)}	C_{2v}	C_s
S_g	A_1'	A_1	A_1	A_g	A_1	A'
S_u	A_1''	A_2	B_1	A_u	A_2	A''
P_g	$A_2' + E''$	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A' + 2A''$
P_u	$A_2'' + E'$	$A_1 + E$	$B_2 + E$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$A_1 + B_1 + B_2$	$2A' + A''$
D_g	$A_1' + E' + E''$	$A_1 + 2E$	$A_1 + B_1 + B_2 + E$	$2A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	$3A' + 2A''$
D_u	$A_1'' + E' + E''$	$A_2 + 2E$	$A_1 + A_2 + B_1 + E$	$2A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$A_1 + 2A_2 + B_1 + B_2$	$2A' + 3A''$
F_g	$A_1' + A_2' + A_2'' + E' + E''$	$A_1 + 2A_2 + 2E$	$A_2 + B_1 + B_2 + 2E$	$A_g + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{3g}$	$A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2$	$3A' + 4A''$
F_u	$A_1'' + A_2'' + A_2' + E' + E''$	$2A_1 + A_2 + 2E$	$A_1 + A_2 + B_2 + 2E$	$A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$	$2A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$	$4A' + 3A''$
G_g	$A_1' + A_2' + A_2'' + 2E' + E''$	$2A_1 + A_2 + 3E$	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E$	$3A_g + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{3g}$	$3A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2$	$5A' + 4A''$
G_u	$A_1'' + A_2'' + A_2' + E' + 2E''$	$A_1 + 2A_2 + 3E$	$A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 2E$	$3A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$	$2A_1 + 3A_2 + 2B_1 + 2B_2$	$4A' + 5A''$

а) Для этих точечных групп следует опустить индексы g и u .
 б) Следует заменить A_{1g} и A_{2u} на A_1 , а также A_{2g} и A_{1u} на A_2 и опустить индексы g и u у остальных символов представлений.
 в) Следует опустить индексы $'$ и $''$ и добавить индексы g и u так, чтобы они согласовывались с индексами соответствующих неприводимых представлений атомов.
 г) Следует опустить индексы $'$ и $''$.
 д) Следует пренебречь различием между A_1 и A_2 .

Рис. С.1. Разложение неприводимых представлений точечных групп атомов по неприводимым представлениям молекулярных точечных групп (продолжение)

Т а б л и ц а 58

Разложение неприводимых представлений точечной группы атомов по неприводимым представлениям различных точечных групп молекул

Тип симметрии атомного состояния	Тип симметрии молекулярного состояния				
	O_h , (O^h)	T_d	$D_{\infty h}$, ($C_{\infty v}$) ^{a)}	D_{6h} , (D_6) ^{a)} , C_{6v} ^{б)}	D_{4h} , (D_4) ^{a)} , C_{4v} ^{б)}
S_g	A_{1g}	A_1	Σ_g^+	A_{1g}	A_{1g}
S_u	A_{1u}	A_2	Σ_u^-	A_{1u}	A_{1u}
P_g	F_{1g}	F_1	$\Sigma_g^- + \Pi_g$	$A_{2g} + E_{1g}$	$A_{2g} + E_g$
P_u	F_{1u}	F_2	$\Sigma_u^+ + \Pi_u$	$A_{2u} + E_{1u}$	$A_{2u} + E_u$
D_g	$E_g + F_{2g}$	$E + F_2$	$\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g$	$A_{1g} + E_{1g} + E_{2g}$	$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$
D_u	$E_u + F_{2u}$	$E + F_1$	$\Sigma_u^- + \Pi_u + \Delta_u$	$A_{1u} + E_{1u} + E_{2u}$	$A_{1u} + B_{1u} + B_{2u} + E_u$
F_g	$A_{2g} + F_{1g} + F_{2g}$	$A_2 + F_1 + F_2$	$\Sigma_g^- + \Pi_g + \Delta_g + \Phi_g$	$A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2g}$	$A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g$
F_u	$A_{2u} + F_{1u} + F_{2u}$	$A_1 + F_1 + F_2$	$\Sigma_u^+ + \Pi_u + \Delta_u + \Phi_u$	$A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u}$	$A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} + 2E_u$
G_g	$A_{1g} + E_g + F_{1g} + F_{2g}$	$A_1 + E + F_1 + F_2$	$\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g + \Phi_g + \Gamma_g$	$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + F_{1g} + E_{2g}$	$2A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g$
G_u	$A_{1u} + E_u + F_{1u} + F_{2u}$	$A_2 + E + F_1 + F_2$	$\Sigma_u^- + \Pi_u + \Delta_u + \Phi_u + \Gamma_u$	$A_{1u} + B_{1u} + B_{2u} + E_{1u} + 2E_{2u}$	$2A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} + 2E_u$

Рис. С.2. Разложение неприводимых представлений точечных групп атомов по неприводимым представлениям молекулярных точечных групп (продолжение)

Таблица 17

Корреляция низших состояний атома Ne с состояниями молекул CH₄, NH₃ и H₂O

Объединенный атом Ne	CH ₄	NH ₃ ^{а)}	H ₂ O ^{а)}
1s ² 2s ² 2p ⁶ 1S _g	1A ₁	1A ₁	1A ₁
1s ² 2s ² 2p ⁵ 3s 3P _u	3F ₂	3A ₁ + 3E	3A ₁ + 3B ₁ + 3B ₂
1P _u	1F ₂	1A ₁ + 1E	1A ₁ + 1B ₁ + 1B ₂
1s ² 2s ² 2p ⁵ 3p 3D _g	3E + 3F ₂	3A ₁ + 2 ³ E	2 ³ A ₁ + 3A ₂ + 3B ₁ + 3B ₂
1D _g	1E + 1F ₂	1A ₁ + 2 ¹ E	2 ¹ A ₁ + 1A ₂ + 1B ₁ + 1B ₂
3P _g	3F ₁	3A ₂ + 3E	3A ₂ + 3B ₁ + 3B ₂
1P _g	1F ₁	1A ₂ + 1E	1A ₂ + 1B ₁ + 1B ₂
3S _g	3A ₁	3A ₁	3A ₁
1S _g	1A ₁	1A ₁	1A ₁

а) Числа перед символами типов симметрии состояний указывают, сколько раз встречаются состояния данных типов (если эти числа не равны единице).

Рис. С.3. Корреляции между низшими состояниями атома Ne и состояниями молекул CH₄, NH₃ и H₂O (Стр. 278 из Герцберга[5])

Таблица 18

Корреляция низших состояний атома F с состояниями CH₃ и NH₂

Объединенный атом F	CH ₃		NH ₂	
	D _{3h}	C _{3v}	D _{∞h}	C _{2v}
1s ² 2s ² 2p ⁵ 2P _u	2A ₂ ' + 2E'	2A ₁ + 2E	2Σ _u ⁺ + 2Π _u	2A ₁ + 2B ₁ + 2B ₂
1s ² 2s ² 2p ⁴ 3s 4P _g	4A ₂ ' + 4E''	4A ₂ + 4E	4Σ _g ⁻ + 4Π _g	4A ₂ + 4B ₁ + 4B ₂
2P _g	2A ₂ ' + 2E''	2A ₂ + 2E	2Σ _g ⁻ + 2Π _g	2A ₂ + 2B ₁ + 2B ₂
1s ² 2s ² 2p ⁴ 3p 4D _u	4A ₁ ' + 4E' + 4E''	4A ₂ + 2 ⁴ E	4Σ _u ⁻ + 4Π _u + 4Δ _u	4A ₁ + 2 ⁴ A ₂ + 4B ₁ + 4B ₂
2D _u	2A ₁ ' + 2E' + 2E''	2A ₂ + 2 ² E	2Σ _u ⁻ + 2Π _u + 2Δ _u	2A ₁ + 2 ² A ₂ + 2B ₁ + 2B ₂
4S _u	4A ₁ '	4A ₂	4Σ _u ⁻	4A ₂
2S _u	2A ₁ '	2A ₂	2Σ _u ⁻	2A ₂

Рис. С.4. Корреляции между низшими состояниями атома F и состояниями молекул CH₃ и NH₂ (Стр. 279 из Герцберга[5])

Таблица 19

Корреляция низших состояний атома О с соответствующими состояниями СН₂

О		СН ₂	
		<i>D</i> _{∞h}	<i>C</i> _{2v}
$1s^2 2s^2 2p^4$	$3P_g$	$3\Sigma_g^- + 3\Pi_g$	$3A_2 + 3B_1 + 3B_2$
	$1D_g$	$1\Sigma_g^+ + 1\Pi_g + 1\Delta_g$	$2^1A_1 + 1^1A_2 + 1^1B_1 + 1^1B_2$
	$1S_g$	$1\Sigma_g^+$	1^1A_1
$1s^2 2s^2 2p^3 3s$	$5S_u$	$5\Sigma_u^-$	5^1A_2
	$3S_u$	$3\Sigma_u^-$	3^1A_2
$3p$	$5P_g$	$5\Sigma_g^- + 5\Pi_g$	$5^1A_2 + 5^1B_1 + 5^1B_2$

Для молекул, имеющих два или несколько тяжелых атомов, удобнее проводить корреляцию не с состояниями объединенных атомов, а с состояниями объединенной молекулы. Объединенной молекулой для Н₂СО, так и для С₂Н₄ является молекула О₂. В табл. 20 предста

Таблица 20

Молекулярные электронные состояния молекул Н₂СО и С₂Н₄, соответствующие низшим состояниям молекулы О₂

О ₂	Н ₂ СО(<i>C</i> _{2v})	С ₂ Н ₄ (<i>D</i> _{2h})
$3\Sigma_g^-$	3^1A_2	3^1B_{1g}
$1\Delta_g$	$1^1A_1 + 1^1A_2$	$1^1A_g + 1^1B_{1g}$
$1\Sigma_g^+$	1^1A_1	1^1A_g
$3\Sigma_u^+$	3^1A_1	3^1B_{1u}
$1\Sigma_u^-$	1^1A_2	1^1A_u
$3\Delta_u$	$3^1A_1 + 3^1A_2$	$3^1A_u + 3^1B_{1u}$

Рис. С.5. Корреляции между низшими состояниями атома О и состояниями молекул СН₂ (Стр. 280 из Герцберга[5]).

Таблица Менделеева

1 IA

2 IIA

3 IIIA

4 IVB

5 VB

6 VIB

7 VIIB

8 VIIIB

9 VIIIB

10 VIIIB

11 IB

12 IIB

- Alkali Metal
- Alkaline Earth Metal
- Metal
- Metalloid
- Non-metal
- Halogen
- Noble Gas
- Lanthanide/Actinide

Z	mass
Symb.	
Name	

18 VIIIA

1	1.0079																	2	4.0025																
3	6.941	4	9.0122																	5	10.811	6	12.011	7	14.007	8	15.999	9	18.998	10	20.180				
11	22.990	12	24.305	13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948							31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8		
19	39.098	20	40.078	21	44.956	22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
37	85.468	38	87.62	39	88.906	40	91.224	41	92.906	42	95.94	43	96	44	101.07	45	102.91	46	106.42	47	107.87	48	112.41	49	114.82	50	118.71	51	121.76	52	127.6	53	126.9	54	131.29
55	132.91	56	137.33	57-71	72	178.49	73	180.95	74	183.84	75	186.21	76	190.23	77	192.22	78	195.08	79	196.97	80	200.59	81	204.38	82	207.2	83	208.98	84	209	85	210	86	222	
87	223	88	226	89-103	104	261	105	262	106	266	107	264	108	277	109	268	110	281	111	280	112	285	113	284	114	289	115	288	116	293	117	292	118	294	

57	138.91	58	140.12	59	140.91	60	144.24	61	145	62	150.36	63	151.96	64	157.25	65	158.93	66	162.50	67	164.93	68	167.26	69	168.93	70	173.04	71	174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu															
Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium															

89	227	90	232.04	91	231.04	92	238.03	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	262
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr															
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lawrencium															

Вопросы для экзамена

Евангелия от Матфея: «Всякому имеющему дастся и приумножится, а у неимеющего отнимется и то, что имеет».

Р. К. Мертон, "Эффект Матфея в науке"

- 1.1 Вывод "золотого правила" Ферми. Чем отличается поглощение света между дискретными уровнями и поглощение с переходом в непрерывный спектр?
- 1.2 Вывод формулы для сечения поглощения электродипольного излучения. Уширение — Допплеровское, "золотое правило" Ферми считать известным.
- 2.1 Вывод формулы для вероятности спонтанного распада за счет электродипольных переходов. Вывести выражение для плотности конечных состояний. "Золотое правило" Ферми считать известным.
- 2.2 Схема Эйнштейна для нахождения плотности излучения черного тела, формула Планка. Объяснить происхождения формул Вина и Стефана-Больцмана.
- 3.1 Электронная конфигурация и атомный терм. Четность атомной конфигурации. Как найти все термы при данной электронной конфигурации, содержащей и эквивалентные, и неэквивалентные электроны.
- 3.2 Порядок заполнения атомных орбиталей. Оба правила Гунда. Правило Ленца. Правила сложения моментов в спектроскопических обозначениях.
- 5.1 Вычисление дипольного момента перехода для расчета вероятности спонтанного распада вследствие электродипольных переходов в атоме с одним электроном поверх заполненных оболочек. Например, для переходов $s \rightarrow p$.
- 5.2 Вычисление дипольного момента перехода для расчета вероятности спонтанного распада для магнитодипольных переходов между атомными уровнями тонкой структуры ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$.
- 5.3 Теорема Вигнера-Эккарта. Правила отбора для E1, E2, M1- переходов между в атомах. Оптический электрон. Нарушение одноконфигурационного приближения. Правила отбора в случае нарушения $L - S$ связи.
- 5.4 Теорема Вигнера-Эккарта и **третье правило вычисления матричных элементов**. Электродипольные переходы между мультиплетами в атоме: относительные интенсивности мультиплетов.
- 6.1 Приближение Борна-Оппенгеймера. Термы молекулы водорода, образованные $1s$ атомными орбиталями.
- 6.2 Орбитали, электронные конфигурации и термы двухатомных молекул. Симметрии термов и орбиталей. Правила Гунда. Правила определения индексов g/u и $+/-$. Задачи об образовании молекулярных термов при сближении атомов.

- 6.3 Относительное расположение молекулярных орбиталей в двухатомной молекуле. Нахождение термов двухатомных молекул для конфигураций с эквивалентными и неэквивалентными электронами. Рассматривать только молекулярные орбитали, полученные из атомных $2s$ и $2p$ орбиталей.
- 7.1 Корреляции между молекулярными орбиталями двухатомной молекулы и продуктами диссоциации по симметрии состояний на примере молекулы ClO . Правило о непересечении термов с одинаковой симметрией.
- 7.2 Корреляции между молекулярными орбиталями двухатомной молекулы и продуктами диссоциации по проекции момента на межъядерную ось на примере молекулы HI . Правило о непересечении термов с одинаковой симметрией.
- 8.1 Вращательные энергетические уровни и переходы между ними в двухатомной молекуле. Вывод коэффициентов Хенля-Лондона. От чего зависит наличие в спектре Q-полосы. Диаграмма Фортра.
- 9.1 Метод Гиллеспи–Найхолма. Как определить группу пространственной симметрии молекулы.
- 9.2 Определение симметрии колебаний молекулы с помощью теории групп.
- 9.3 Какие колебания снимают запрет на электронные переходы? Привести пример. Между какими колебания возможно спин-орбитальное взаимодействие. Привести пример.
- 10.1 Резонанс Ферми и его проявление резонанса Ферми в инфракрасных спектрах.
- 10.2 От чего зависит дипольный момент перехода в линейной молекуле для вращательных, колебательных и электронных спектров. Принцип Франка-Кондона в линейной молекуле.
- 10.3 Задача о колебательном вращательном моменте в линейной молекуле. Обозначения колебаний и определение симметрии колебаний линейной молекулы с помощью теории групп.
- 11.1 Электронная конфигурация и термы молекул. Какие возможны оптические переходы? Все— на примере молекулы H_2O , рассматривать только $2s$ и $2p$ орбитали.

Литература

- [1] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, 4-th ed. Oxford: Oxford university press, 2005.
- [2] К. Бенуэлл, *Основы молекулярной спектроскопии*. London: McGraw-Hill Book Company, М.: Мир, 1985.
- [3] Л. А. Вайнштейн, *Атомная спектроскопия спектры атомов и ионов*. М.: МФТИ, 1991.
- [4] Г. Герцберг, *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*. ИИЛ, 1949.
- [5] Г. Герцберг, *Спектры и строение двухатомных молекул*. 1. Двухатомные молекулы. М.: Изд. Иностр. Лит., 1949.
- [6] Г. Герцберг, *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*. М.: Мир, 1969.
- [7] П. В. Елютин, *Теоретические основы квантовой радиофизики*. Москва: МГУ, 2010.
- [8] В. А. Кизель, *Практическая молекулярная спектроскопия*. М., Изд. МФТИ, 1998.
- [9] A. K. Pradhan and S. N. Nahar, *Atomic Astrophysics and Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- [10] Z. Rudzikas, *Theoretical Atomic Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics, 2007.
- [11] Д. В. Стась and В. Ф. Плюснин, *Квантовая механика молекул т.1. Атом*. Новосибирск: НГУ, 2008.
- [12] Д. В. Стась and В. Ф. Плюснин, *Квантовая механика молекул т.2. Простые молекулярные системы*. Новосибирск: НГУ, 2011.
- [13] W. S. Struve, *Fundamentals of molecular spectroscopy*. New York: John Wiley and Sons, 1989.
- [14] И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*. М.: ГИФ-МЛ, 1963.
- [15] В. И. Тюлин, *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул (введение в теорию)*. М.: МГУ, 1987.
- [16] А. А. Мальцев, *Молекулярная спектроскопия*. М.: МГУ, 1990.
- [17] В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, and Р. М. Миняев, *Теория строения молекул*. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
- [18] А. М. Правиков, *Фотопроцессы в молекулярных газах*. М.: Энергоатомиздат, 1992.
- [19] С. Э. Фриш, *Оптические спектры атомов*. М.: ГИФ-МЛ, 1963.
- [20] В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, and Л. П. Питаевский, *Теоретическая физика*. Т.4. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1989.

- [21] Г. Бете and Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: ГИФМЛ, 1960.
- [22] Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц, Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, ГРФ-МЛ, 1989.
- [23] А. А. Соколов, В. М. Тернов, and В. Ч. Жуковский, Квантовая механика. М.: Наука, 1979.
- [24] В. Г. Левич, Ю. А. Вдовин, and В. А. Мямлин, Курс теоретической физики. Том 2. Квантовая механика. Квантовая статистика и физическая кинетика. М.: Наука, 1971.
- [25] У. Флайгер, Строение и динамика молекул т.1,2. М.: Мир, 1978.
- [26] В. А. Артамонов and Ю. Л. Словохотов, Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии. М.: Академия, 2005.
- [27] Ф. Банкер, Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981.
- [28] W. Demtröder, Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 3 ed., 2003.
- [29] A. Corney, Atomic and Laser Spectroscopy. Oxford: OUP Oxford, 2006.
- [30] Г. Герцберг, Спектры и строение простых свободных радикалов. М.: Мир, 1974.
- [31] Н. А. Поклонский, Точечные группы симметрии. М.: МГУ, 2003.
- [32] П. В. Елютин and В. Д. Кривченков, Квантовая механика с задачами. М.: Физматлит, 2001.
- [33] Д. А. Варшалович, А. Н. Москалёв, and В. К. Херсонский, Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975.
- [34] К. С. Краснов, Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979.
- [35] Х. Окабе, Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981.
- [36] А. А. Радциг and Б. М. Смирнов, Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: АтомИздат, 1980.
- [37] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, and Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
- [38] А. М. Прохоров, Справочник по лазерам в двух томах. М: Советское радио, 1978.
- [39] O. Svelto, Principles of Lasers. Springer, 5 ed., 2009.
- [40] B. R. Marx, J. Simons, and L. Allen, "The effect of laser linewidth on two-photon absorption rates," J. Phys. B, vol. 11, no. 8, pp. L273–L277, 1978.
- [41] А.И. Базь, Я. Б. Зельдович, and А. М. Переломов, Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 2 ed., 1971.
- [42] Н. В. Карлов, Лекции по квантовой электронике. М.: Наука, 1988.
- [43] V. N. Ochkin, Spectroscopy of Low Temperature Plasma. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [44] W. R. Johnson, "One and two photon absorption matrix elements," Tech. Rep. <http://www3.nd.edu/~johnson/>, Department of Physics, Notre Dame University, IN, 2007.

- [45] Дж. Гринштейн and А. Зайонц, Квантовый вызов. Современные исследования оснований квантовой механики. Долгопрудный: Интеллект, 2008.
- [46] R. H. Brown and R. Q. Twiss, "Interferometry of the intensity fluctuations in light. ii. an experimental test of the theory for partially coherent light," Proc of the Royal Society of London A, vol. 243, no. 1234, p. 291, 1958.
- [47] Дж. Стейнфелд, П. Хаустон, and Т. Шмальц, Лазерная и когерентная спектроскопия. М.: МИР, 1982.
- [48] G. Baum, "The physics of Hanbury Brown–Twiss intensity interferometry: from stars to nuclear collisions," Acta Physica Polonica B, vol. 29, no. 7, p. 1839, 1998.
- [49] W. Demtröder, Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2 ed., 2010.
- [50] Л. А. Халфин, "К теории распада квазистационарного состояния," ЖЭТФ, vol. 33, pp. 1371–1382, 1957.
- [51] B. Misra and E. C. G. Sudarshan, "The Zeno's paradox in quantum theory," J. Math. Phys., vol. 18, no. 4, pp. 756–763, 1977.
- [52] W. M. Itano, D. J. Heinzen, J. J. Bokkinger, and D. J. Wineland, "Quantum Zeno effect," Phys. Rev. A, vol. 41, no. 5, p. 2295–2300, 1990.
- [53] P. R., "Quantum pot watching: A test of how observation affects a quantum system verifies theoretical predictions and proves the truth of an old maxim," Science, vol. 246, p. 888, 1989.
- [54] L. S. Schulman, "Observational line broadening and the duration of a quantum jump," J. Phys. A, vol. 30, no. 9, pp. L293–L299, 1997.
- [55] Y. Aharonov and D. Bohm, "Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory," Phys. Rev., vol. 115, p. 485, 1959.
- [56] R. G. Chambers, "Shift of an electron interference pattern by enclosed magnetic flux," Phys. Rev. Lett., vol. 5, pp. 3–5, Jul 1960.
- [57] G. Wentzel, "Die mehrfach periodischen Systeme in der Quantenmechanik," ZS. f. Phys., vol. 43, no. 1, pp. 779–787, 1927.
- [58] M. Dzvonic, S. Yang, and R. Bersohn, "Photodissociation of molecular beams of aryl halides," J. Chem. Phys., vol. 61, p. 4408, 1974.
- [59] S. Yang and R. Bersohn, "Theory of the angular distribution of molecular photofragments," J. Chem. Phys., vol. 61, no. 11, pp. 4400–4407, 1974.
- [60] M. Yen, P. M. Johnson, and M. G. White, "The vacuum ultraviolet photodissociation of the chlorofluorocarbons. photolysis of CF_3Cl , CF_2Cl_2 , and CFCl_3 at 187, 125, and 118 nm," J. Chem. Phys., vol. 99, no. 1, pp. 126–139, 1993.
- [61] E. M. Purcell, "Spontaneous emission probabilities at radio frequencies," Phys. Rev., vol. 69, no. 11-12, p. 681, 1946.
- [62] D. Kleppner, "Inhibited spontaneous emission," Phys. Rev. Lett., vol. 47, no. 4, p. 233, 1981.
- [63] R. G. Hulet, E. S. Hilfer, and D. Kleppner, "Inhibited spontaneous emission by a Rydberg atom," Phys. Rev. Lett., vol. 55, no. 20, p. 2137, 1981.

- [64] G. Doggett and B. Sutcliffe, "A modern approach to L-S coupling in the theory of atomic spectra," *J. Chem. Educ.*, vol. 75, no. 1, p. 110, 1998.
- [65] L. Guofan and M. L. Ellzey, "Finding the terms of configurations of equivalent electrons by partitioning total spins," *J. Chem. Educ.*, vol. 64, no. 9, p. 771, 1987.
- [66] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One-and-Two-Electron Atoms*. New York: Plenum Publishing Corporation, 1977.
- [67] В. Сибрук, Роберт Вильямс Вуд, современный чародей физической лаборатории. М.: ОГИЗ, ГосИздТехнТеорЛит, 1946.
- [68] Н. Б. Делоне, "Ридберговские атомы," *Соровский образовательный журнал*, vol. 4, p. 64, 1998.
- [69] S. L. Finkelstein, C. Papovich, M. Dickinson, M. Song, V. Tilvi, A. M. Koekemoer, K. D. Finkelstein, B. Mobasher, H. C. Ferguson, M. Giavalisco, N. Reddy, M. L. N. Ashby, A. Dekel, G. G. Fazio, A. Fontana, N. A. Grogan, J.-S. Huang, D. Kocevski, M. Rafelski, B. J. Weiner, and S. P. Willner, "A galaxy rapidly forming stars 700 million years after the Big Bang at redshift 7.51," *Nature*, vol. 502, p. 7472, 2013.
- [70] M.H.Alexander, X.Li, R.Liyanage, and R.J.Gordon, "Spin-orbit branching in the predissociation of the C¹Π state of HCl and DCl: a manifestation of quantum interference," *CP*, vol. 231, p. 331, 1998.
- [71] P. Nichols and M. R. Hoffmann, "A momentum-conserving Franck-Condon approximation: Theory and application to the photodissociation of Li₂⁺ in an intense laser field," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 4, pp. -, 2008.
- [72] R. N. Zare, "Photoejection dynamics," *Mol. Photochem.*, vol. 4, pp. 1-37, 1972.
- [73] G. E. Busch and K. R. Wilson, "Triatomic photofragment spectra. II. Angular distributions from NO₂ photodissociation," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 7, pp. 3638-3654, 1972.
- [74] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *The spectra and dynamics of diatomic molecules*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2004.
- [75] V. Brems, "A simple analytical estimate of the bound-free franck-condon factors for a transition to a repulsive exponential potential in a diatomic molecule," *Chem. Phys.*, vol. 238, no. 1, p. 85, 1998.
- [76] R. J. L. Roy, R. G. Macdonald, and G. Burns, "Diatom potential curves and transition moment functions from continuum absorption coefficients: Br₂," *J. Chem. Phys.*, vol. 65, p. 1485, 1976.
- [77] R. J. L. Roy, "Bound -, continuum intensities - a computer program for calculating absorption coefficients, emission intensities or (golden rule) predissociation rates," *Comp. Phys. Commun.*, vol. 52, p. 383, 1989.
- [78] V. I. Kogan and V. M. Galitskiy, *Problems in Quantum Mechanics*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1963.
- [79] N. Temme *J. Comp. Phys.*, vol. 19, p. 324, 1975.
- [80] S. P. Sander and R. R. Friedl, "Kinetics and product studies of the reaction ClO + BrO using flash photolysis - ultraviolet absorption," *J. Phys. Chem.*, vol. 93, p. 4764, 1989.
- [81] H. S. Johnston, J. E. D. Morris, and J. V. den Bogaerde, "Molecular modulation kinetic spectrometry. ClOO and ClO₂ radicals in the photolysis of chlorine in oxygen," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 91, p. 7712, 1969.
- [82] A. Toniolo, M. Persico, and D. Pitea, "An ab initio study of spectroscopy and predissociation of ClO," *J. Chem. Phys.*, vol. 112, p. 2790, 2000.

- [83] S. R. Langford, P. M. Regan, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold, "On the UV photodissociation dynamics of hydrogen iodide," *Chem. Phys.*, vol. 231, p. 245, 1998.
- [84] A. J. Alexander, Z. H. Kim, S. A. Kandel, R. N. Zare, T. P. Rakitzis, Y. Asano, and S. Yabushita, "Oriented chlorine atoms as a probe of the nonadiabatic photodissociation dynamics of molecular chlorine," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 20, p. 9022, 2000.
- [85] W. Ubachs, "Laboratory studies of long-range excited states of H₂," in *Molecular Hydrogen in Space* (F. Combes and G. P. des Forets, eds.), Cambridge University Press, 2000.
- [86] P. E. S. Wormer, "The original Renner-Teller effect," <http://www.theochem.ru.nl/pwormer/Renner.php>, 2003.
- [87] З. Флюгге, *Задачи по квантовой механике*, том 1. М.: Мир, 1974.
- [88] J. M. Brown and A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*. Cambridge, 2003.
- [89] C. H. Towns and A. L. Schawlow, *Microwave spectroscopy*. New York: Dover Pubs, Inc, 1975.
- [90] P. F. Bernath, Ch. 16. Electronic Spectroscopy of Diatomic Molecules, in "Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry. Ed. S. Wilson. V. 3: Wiley, 2002.
- [91] D. Romanini and K. K. Lehmann, "Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta," *J. Chem. Phys.*, vol. 99, p. 6287, 1993.
- [92] A. Hansson and J. K. G. Watson, "A comment on Honl-London factors," *Abstracts of OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy 2000-2009*, pp. 2005-MJ-04, 2005.
- [93] S. F. Wampfler, G. J. Herczeg, S. Bruderer, A. O. Benz, E. F. van Dishoeck, and L. E. Kristensen, "Herschel observations of the hydroxyl radical (OH) in young stellar objects," *Astronomy Astrophysics*, vol. 521, p. L36, 2010.
- [94] Л. А. Грибов and В. Н. Смирнов, "Интенсивности в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул," *Успехи Физ. Наук*, vol. 75, no. 3, p. 527, 1961.
- [95] B. K. Niece, "A spreadsheet to facilitate group theory calculations and display of character tables," *J. Chem. Education*, vol. 89, p. 1604, 2012.
- [96] Ч. Таунс and А. Шавлов, *Радиоспектроскопия*. М: ИЛ, 1959.
- [97] S. V. Levchenko and A. I. Krylov, "Electronic structure of halogen-substituted methyl radicals: Excited states of ch₂cl and ch₂f," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, p. 7485, 2001.
- [98] V. Dribinski, A. B. Potter, A. V. Demyanenko, and H. Reisler, "Photodissociation dynamics of the CH₂Cl radical: Ion imaging studies of the Cl+CH₂ channel," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 16, p. 7474, 2001.
- [99] A.D.Pradhan, K.P.Kirby, and A.Dalgarno, "Theoretical study of HCl⁺: potential curves, radiative lifetimes, and photodissociation cross sections," *J. Chem. Phys.*, vol. 95, p. 9009, 1991.
- [100] M. A. Morrison and G. A. Parker, "A guide to rotations in quantum mechanics," *Aust. J. Phys.*, vol. 40, p. 465, 1987.
- [101] А. Мессиа, *Квантовая механика*, т.2. М.: Наука, Главная Ред. Физ-Мат. Лит., 1979.
- [102] А. С. Давыдов, *Квантовая механика*. М.: Наука, 1973.