

Адиабатическое приближение

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2, \quad \mathbf{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^L \frac{\Delta_j}{M_j}$$

$$\mathbf{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^L \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$$

Волновая функция $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Omega(\mathbf{R})$

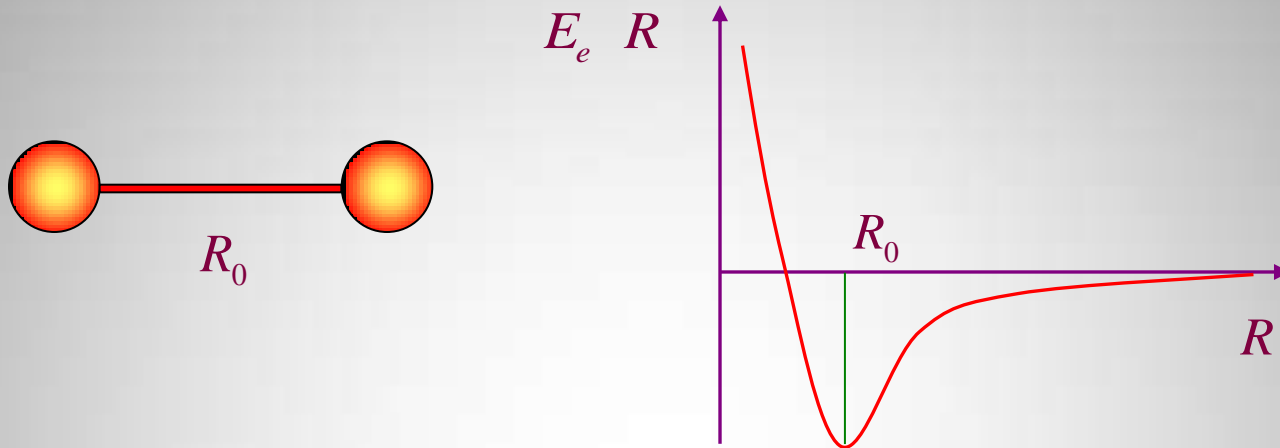
$$\mathbf{H}_1 \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Omega(\mathbf{R}) \approx \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \mathbf{H}_1 \Omega(\mathbf{R})$$

Уравнение Шредингера

$$\begin{cases} \mathbf{H}_2 \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ [\mathbf{H}_1 + E_e(\mathbf{R})] \Omega(\mathbf{R}) = E \Omega(\mathbf{R}) \end{cases}$$

Величина $E_e(\mathbf{R})$ называется адиабатическим потенциалом.

Адиабатический потенциал двухатомной молекулы



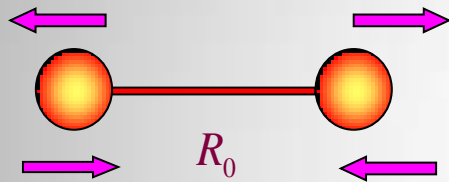
Разложение $E_e(R)$ в ряд Тейлора в окрестности положения равновесия

$$E_e(R) = E_e(R_0) + \left(\frac{dE_e(R)}{dR} \right)_{R=R_0} a + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E_e(R)}{dR^2} \right)_{R=R_0} a^2 + \dots$$

$$\left(\frac{dE_e(R)}{dR} \right)_{R=R_0} = 0 \rightarrow E_e(R) - E_e(R_0) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E_e(R)}{dR^2} \right)_{R=R_0} a^2$$

Колебания двухатомных молекул

$$\left[\mathbf{H}_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_e}{dR^2} \right)_{R=R_0} a^2 \right] \Omega a = [E - E_e, R_0] \Omega a = E_v \Omega a$$



$$E_{kin} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2}, \quad p_{1,2} = m_{1,2} \left(\frac{dx_{1,2}}{dt} \right)$$

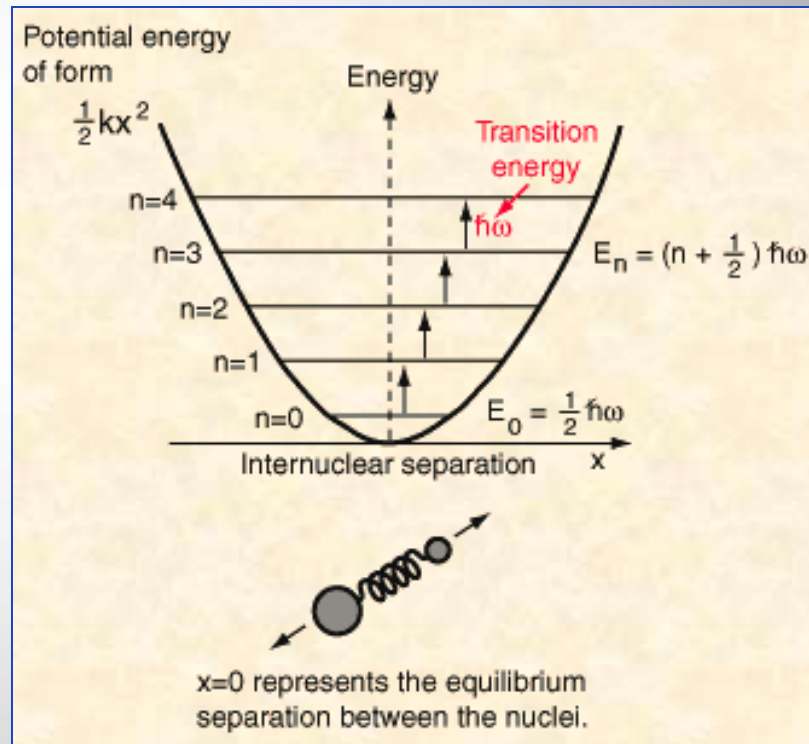
$$x_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} R, \quad x_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R \rightarrow E_{kin} = \frac{P^2}{2\mu}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial a^2} + \frac{K a^2}{2} \Omega = E_v \Omega, \quad a = R - R_0, \quad K = \left(\frac{d^2 E_e}{dR^2} \right)_{R=R_0}$$

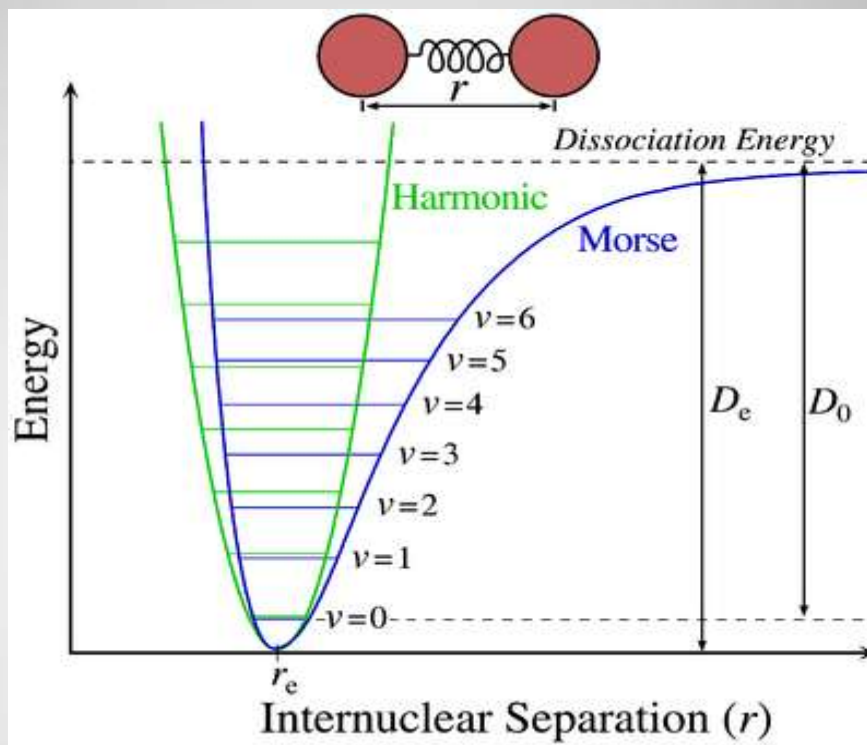
Гармоническое приближение

$$E_v, n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Molecule	ν 10^{13}Hz	K (N/m)
HF	8.72	970
HCl	8.66	480
HBr	7.68	410
NO	5.63	1530



Потенциал Морзе



$$E_e R = E_e R_0 + D_e \left(1 - \exp -\alpha a \right)^2$$

$$\frac{K a^2}{2} = D_e \left(1 - \exp -\alpha a \right)^2 \rightarrow \alpha = \left(\frac{K}{2 D_e} \right)^{1/2}$$

Квантовый ангармонический осциллятор

$$E_{\nu, n} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \chi \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$$

Основная полоса

$$\varpi_1 = E_{\nu, 1} - E_{\nu, 0} = \hbar\omega (1 - 2\chi)$$

Первый обертон

$$\varpi_2 = E_{\nu, 2} - E_{\nu, 0} = 2\hbar\omega (1 - 3\chi)$$

Второй обертон

$$\varpi_3 = E_{\nu, 3} - E_{\nu, 0} = 3\hbar\omega (1 - 4\chi)$$

$$E_{\nu, n+1} - E_{\nu, n} = \hbar\omega [1 - 2(n+1)\chi]$$

Энергия диссоциации $D_0 = \frac{\hbar\omega n}{2} = \frac{\varpi_1}{4\chi}$ (1e.V.=8070 cm⁻¹)

Резонанс Ферми

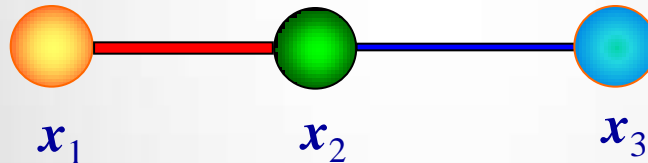
$$\text{CO}_2 : \nu_1 = 1337 \text{ cm}^{-1}, \nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \nu_1 \sim 2\nu_2$$

Колебания многоатомной молекулы

$$E_e(R) - E_e(R_0) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j} \right)_{R_i=R_{0,i}} a_i a_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{i,j} a_i a_j$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^L \frac{\Delta_j}{M_j} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{i,j} a_i a_j \right) \Omega a_1, a_2, \dots, a_L = E_v \Omega a_1, a_2, \dots, a_L$$

$$L=3N-5$$



$$M_1 x_1 + M_2 x_2 + M_3 x_3 = 0$$

$$L=3N-6$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \left[m_{11} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 + 2m_{12} \left(\frac{dx_1}{dt} \right) \left(\frac{dx_2}{dt} \right) + m_{22} \left(\frac{dx_2}{dt} \right)^2 \right]$$

$$m_{11} = M_1 \left(1 + \frac{M_1}{M_3} \right), \quad m_{12} = \frac{M_1 M_2}{M_3}, \quad m_{22} = M_2 \left(1 + \frac{M_2}{M_3} \right)$$

Молекулярные колебания

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^L m_{ij} \left(\frac{dX_i}{dt} \right) \left(\frac{dX_j}{dt} \right) = \frac{1}{2} \langle \dot{X} | \mathbf{M} | \dot{X} \rangle, \quad E_v = \frac{1}{2} \langle X | \mathbf{K} | X \rangle$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \lambda_i \left(\frac{dY_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L \left(\frac{dy_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \langle \dot{y} | \mathbf{I} | \dot{y} \rangle, \quad y_i = Y_i \sqrt{\lambda_i}$$

$$E_v = \frac{1}{2} \langle \dot{y} | \mathbf{I} | \dot{y} \rangle + \frac{1}{2} \langle y | \mathbf{K} | y \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L \left[\left(\frac{dQ_i}{dt} \right)^2 + \omega_i^2 Q_i^2 \right]$$

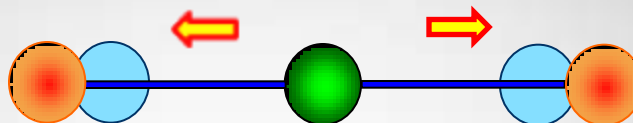
Нормальные координаты - линейные комбинации независимых декартовых координат в которых полная вибронная энергия молекулы имеет вид суммы энергий гармонических осцилляторов

$$E_v = \sum_{j=1}^L \hbar \omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right), \quad L=3N-6$$

Нормальные колебания CO₂

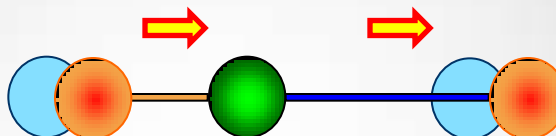
Валентные колебания

Симметричное



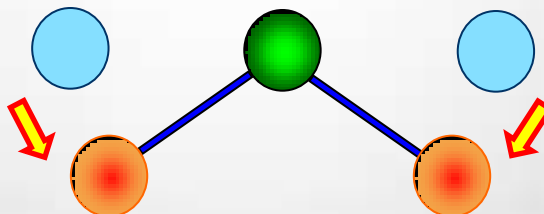
$$\nu_1 = 1337 \text{ cm}^{-1}$$

Антисимметричное



$$\nu_2 = 2349 \text{ cm}^{-1}$$

Деформационные колебания



$$\nu_3 = 667 \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

$$E_v \quad n_1, n_2, n_3 = \sum_{j=1}^4 \hbar \omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right)$$

ИК спектроскопия



0.74 мкм – 2 мм

ИК: ($\sim 10^{11} - 10^{14}$ Гц)

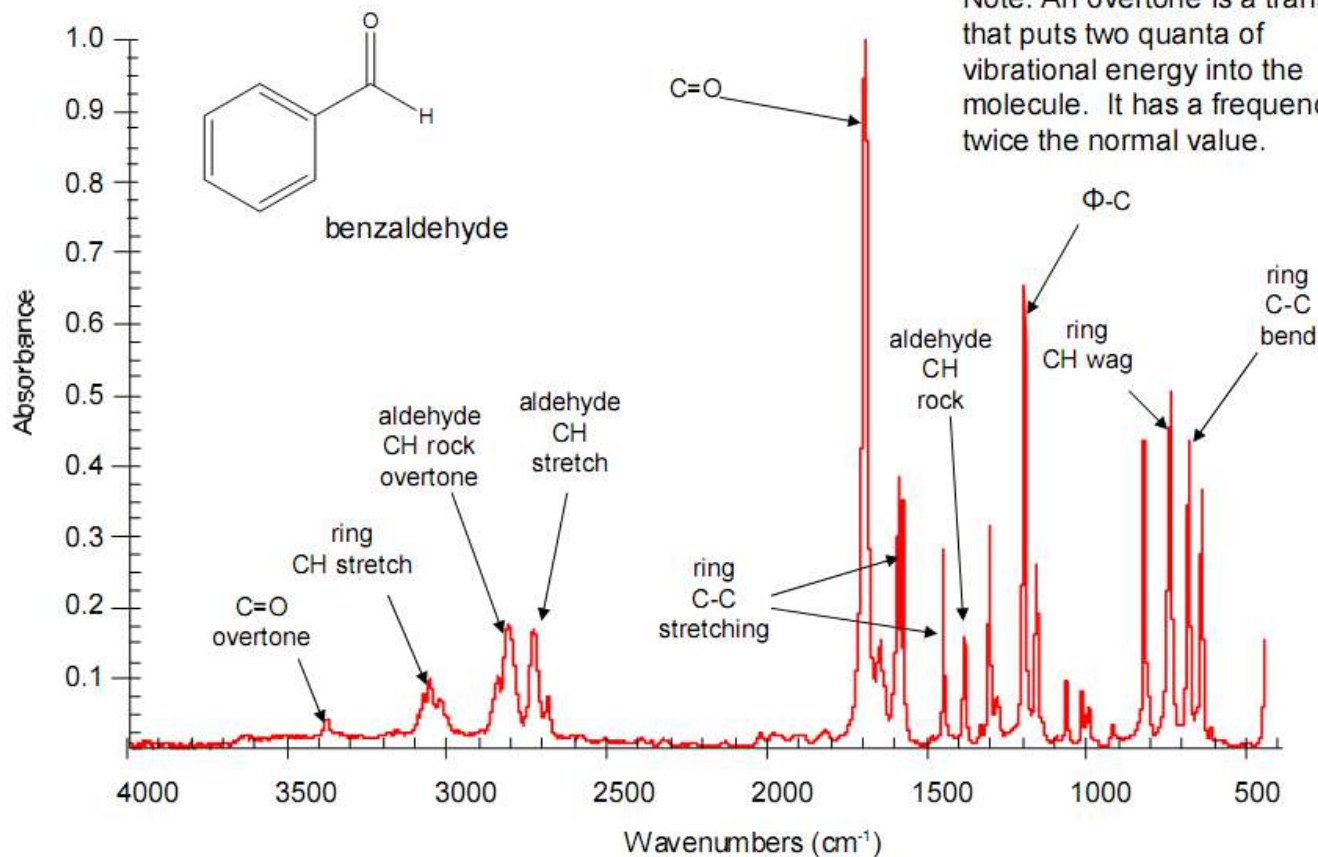
($\sim 0.01-1$ э.В.)

Молекулярные колебания:

2-50 мкм ($5000-200$ см $^{-1}$)

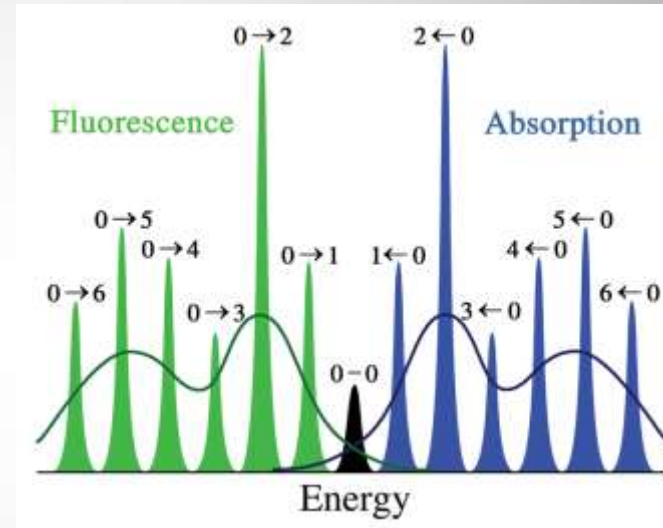
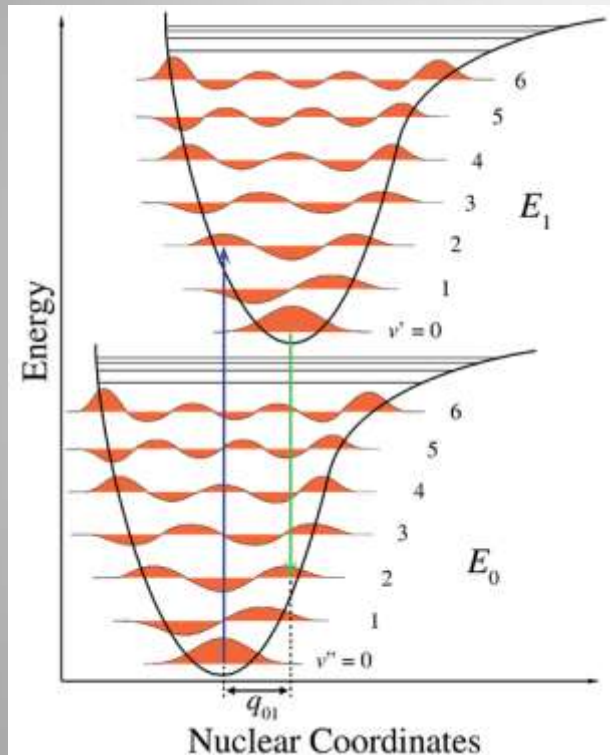
Функциональная группа	ω (см $^{-1}$)
ОН, NH	3100 -3700
C \equiv C	1900-2300
C=O	1550-1900
NH $_2$	1500-1660
CH $_3$	1250-1500
OH	500-900

ИК спектр бензальдегида



Принцип Франка-Кондона

Электронные переходы в молекуле происходят очень быстро по сравнению с движением ядер, благодаря чему геометрия молекулы не успевает измениться.



Интенсивность вибронного перехода пропорциональна квадрату интеграла перекрытия колебательных волновых функций двух состояний, участвующих в переходе

Теория возмущений

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{V}, \quad |\lambda| \ll 1$$

Задача: найти энергию E_0 и соответствующую ей волновую функцию Ψ_0 для основного состояния гамильтониана \mathbf{H} , если известно решение задачи на собственные значения для гамильтониана \mathbf{H}_0

$$\mathbf{H}_0|\Phi_0\rangle = e_0|\Phi_0\rangle, \quad \mathbf{H}_0|\Phi_k\rangle = e_k|\Phi_k\rangle$$

Разложение решения задачи по степеням малого параметра λ

$$f(x) = f(x_0) + \lambda f'(x_0) + \frac{1}{2}\lambda^2 f''(x_0) + \dots$$

$$|\Psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle + \lambda^2|\Psi_2\rangle + \dots, \quad E_0 = e_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots$$

Теория возмущений

$$\mathbf{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle, \quad \mathbf{H}_0|\Phi_0\rangle = e_0|\Phi_0\rangle, \quad \langle\Psi_0||\Psi_1\rangle = \langle\Psi_0||\Psi_2\rangle = 0$$

Первый порядок по параметру λ

$$\mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{V} \quad |\Phi_0\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle = e_0 + \lambda E_1 \quad |\Phi_0\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle$$

$$E_1 = \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle, \quad |\Psi_1\rangle = \sum_{k=1}^N a_k |\Phi_k\rangle, \quad a_k = \frac{\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle}{e_0 - e_k}$$

Второй порядок по параметру λ

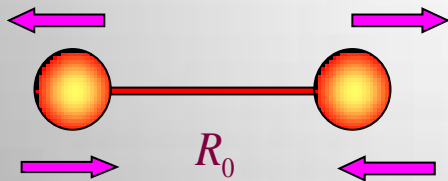
$$E_2 = \sum_{k=1}^N \frac{\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_k\rangle^2}{e_0 - e_k} \leq 0$$

Вероятности переходов между уровнями

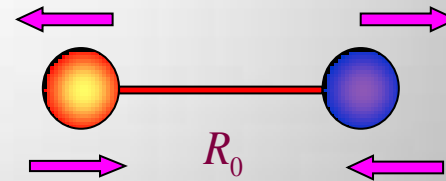
$$|\Psi_1\rangle = \sum_{k=1}^N a_k |\Phi_k\rangle, \quad a_k = \langle \Phi_k | \mathbf{V} | \Phi_0 \rangle e_0 - e_k^{-1}$$

$$P_{0 \rightarrow k} = a_k^2 \sim \langle \Phi_k | \mathbf{V} | \Phi_0 \rangle^2, \quad E = -\vec{p} \cdot \vec{\varepsilon}, \quad \vec{p} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$$

$$\mathbf{V} = -\varepsilon p_x = \varepsilon \sum_{i=1}^N q_i x_i, \quad \rightarrow P_{0 \rightarrow k} \sim \langle \Phi_k | \sum_{i=1}^N q_i x_i | \Phi_0 \rangle^2$$



$$P_{0 \rightarrow k} = 0$$

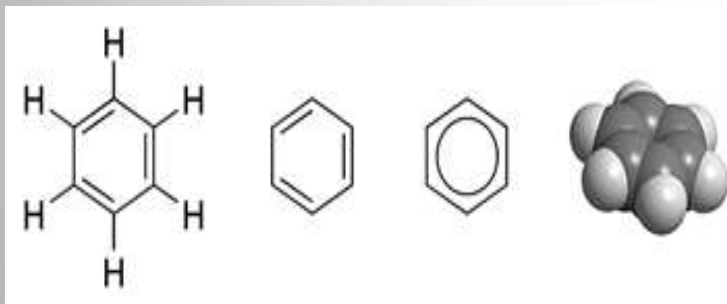


$$P_{0 \rightarrow k} > 0$$

Переходы между энергетическими уровнями молекул

$$P_{0 \rightarrow k} \sim \langle \Phi_k | p | \Phi_0 \rangle^2$$

H₂O: 1595 cm⁻¹, 3657 cm⁻¹, 3756 cm⁻¹



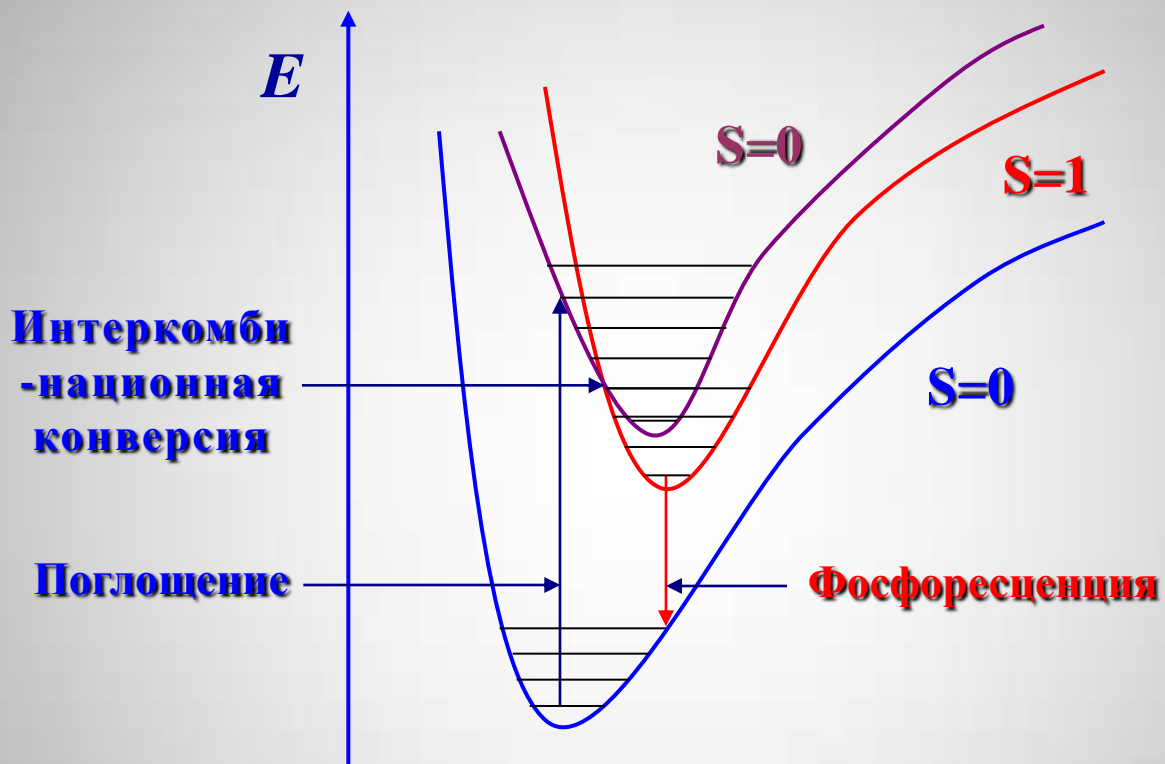
$L=30: N_p=7, N_\alpha=12$

ИК: $N=4$, КР: $N=7$

$$\langle \Phi_k \ S=1 | p | \Phi_0 \ S=0 \rangle = 0 \rightarrow P_{0 \rightarrow k} = 0$$

(интеркомбинационный запрет)

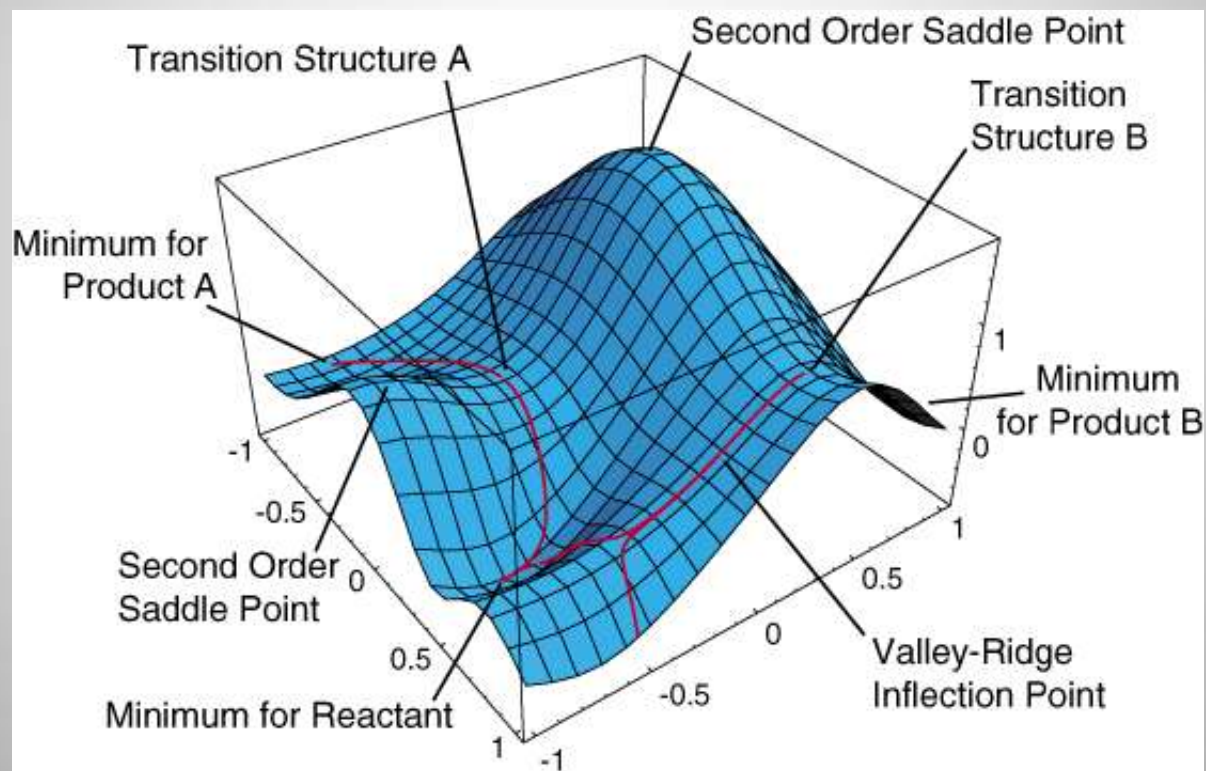
Механизм фосфоресценции



Поверхность потенциальной энергии

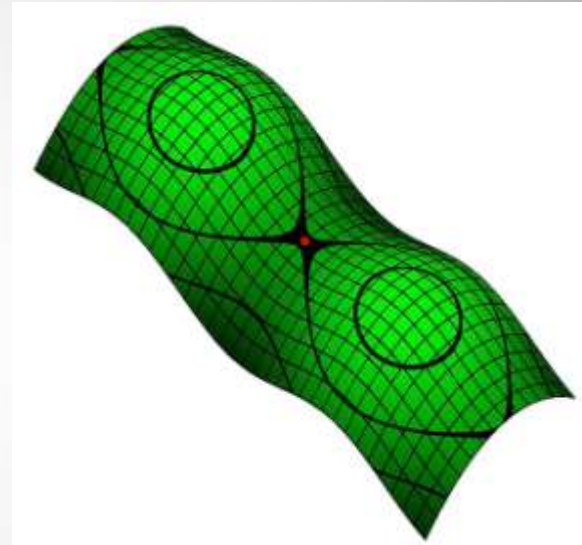
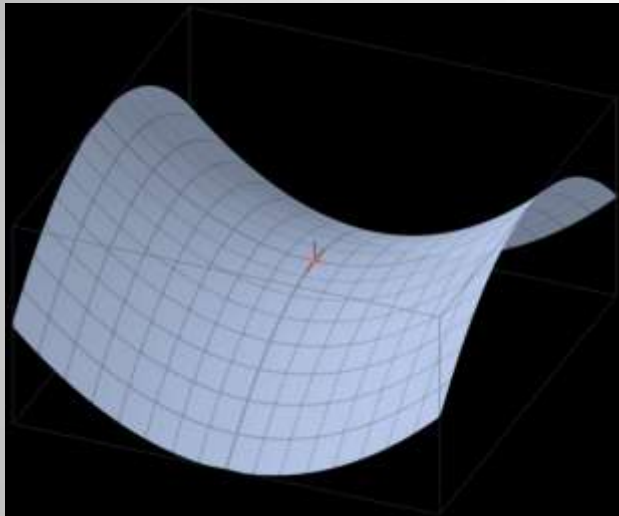
$$E(q) = E(q_1, q_2, \dots, q_L)$$

$$L=3N-6$$



Особые точки ППЭ

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, L$$

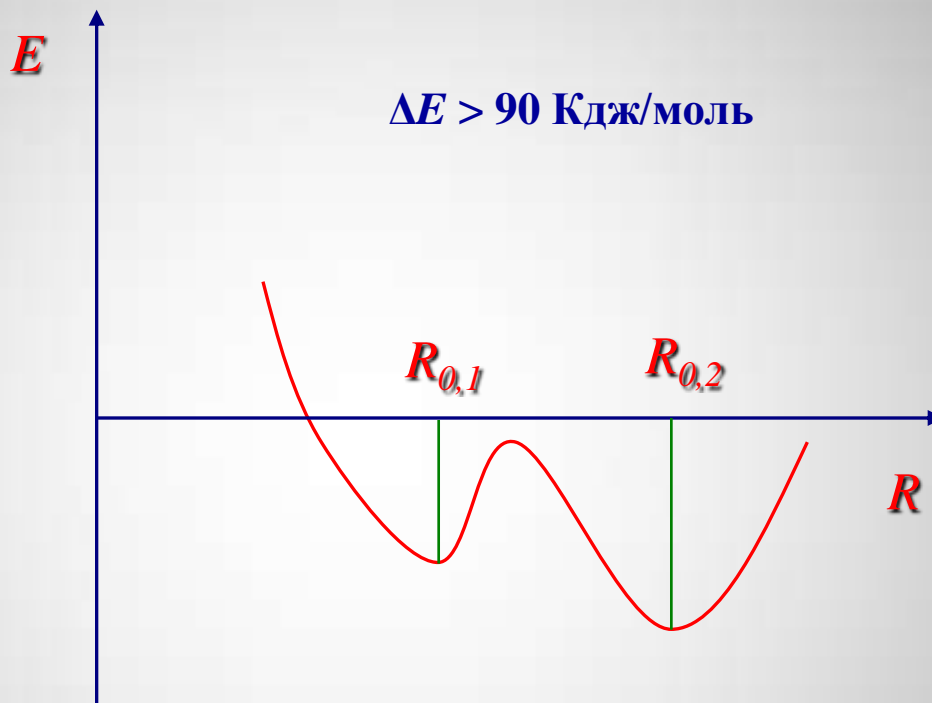
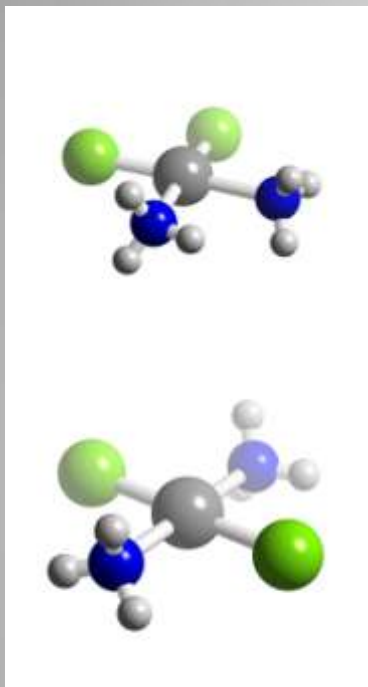


$$z = x^2 - y^2$$

$$f_{xx} f_{yy} < f_{xy}^2$$

$$f_{xx} f_{yy} > f_{xy}^2, \quad \begin{cases} f_{xx} > 0 \rightarrow \min \\ f_{xx} < 0 \rightarrow \max \end{cases}$$

Химические изомеры

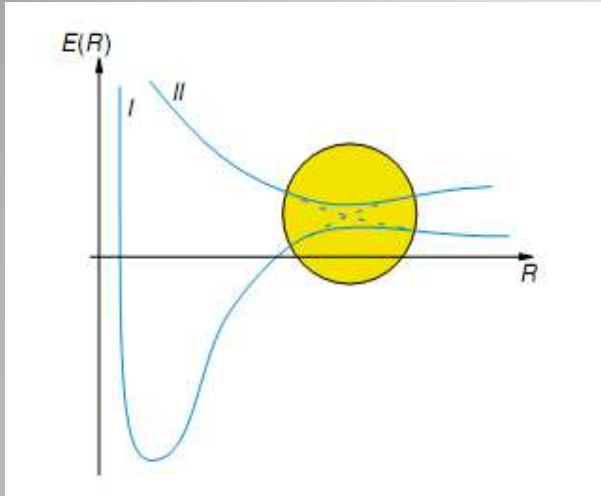


$\Delta E > kT$

$\Delta E > \max(\hbar\omega_i/2)$

Динамическое равновесие структурных форм - структурно нежесткая молекула

Теорема Вигнера-Неймана



$$|\Phi_1\rangle : E_1 \quad R, \quad |\Phi_2\rangle : E_2 \quad R$$

$$R = R_0 + \delta R, \quad |\delta R| \ll R_0$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}, \quad \mathbf{V} = \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial R} \right)_{R=R_0} \delta R$$

$$|\Psi\rangle = a_1 |\Phi_1\rangle + a_2 |\Phi_2\rangle \quad \longrightarrow \quad \begin{vmatrix} E_1 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{12} & E_2 + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

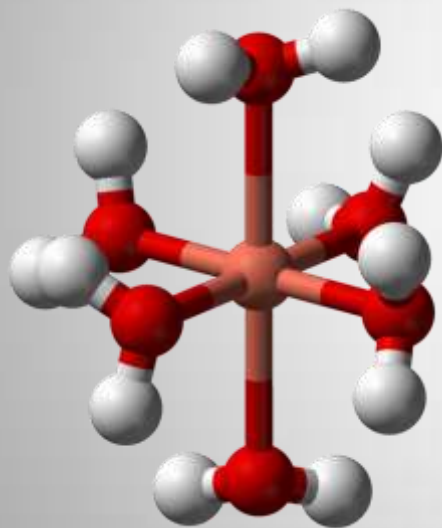
$$E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} = 0, \quad V_{12} = 0$$

$$V_{ij} = \langle \Phi_i | \mathbf{V} | \Phi_j \rangle$$

Для двухатомной молекулы могут пересекаться лишь электронные термы различной симметрии

Теорема Яна-Теллера

Для нелинейных симметричных конфигураций ядер вырождение электронного состояния молекулы ведет к отсутствию минимума этой энергии в точке вырождения



Любая нелинейная молекула в вырожденном электронном основном состоянии подвергается искажению молекулярной геометрии, снимающему это вырождение

Октаэдрические и плоские комплексы переходных металлов
($\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$, KCrF_3 и др.)

Эффект Яна-Теллера

Эффект Яна-Теллера - совокупность эффектов, связанных с особенностями молекулярных систем, имеющих вырожденную электронную энергию

Стабилизация структуры за счет понижения симметрии
Пайерлсовская неустойчивость



$$H(R_0 + \delta R) = H(R_0 - \delta R), \quad 0 < x = \frac{\delta R}{R_0} \ll 1$$

$$E_0(x) = E_0 - x \rightarrow \Delta E_1 = 0, \quad \Delta E_2 < 0 \rightarrow \Delta E_\pi < 0$$

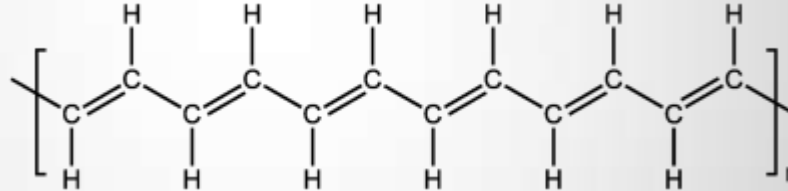
$$\Delta E_\pi \sim x^2 \ln x < 0, \quad \Delta E_\nu = \frac{Kx^2}{2} > 0$$

Органические проводники

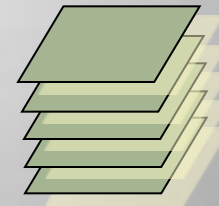
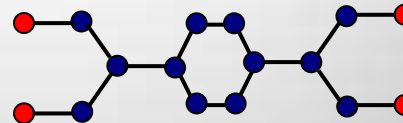
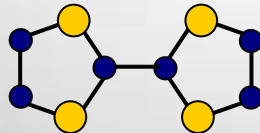
Органические соединения, обладающие низким удельным сопротивлением ($\rho < 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), которое увеличивается при увеличении температуры

2 типа проводников:
полимеры и кристаллы с переносом заряда

Полиацетилен:



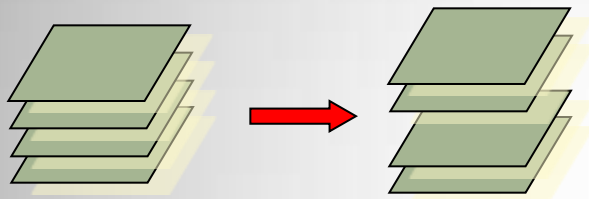
TTF·TCNQ:



Переход Пайерлса в кристаллах TTF·TCNQ

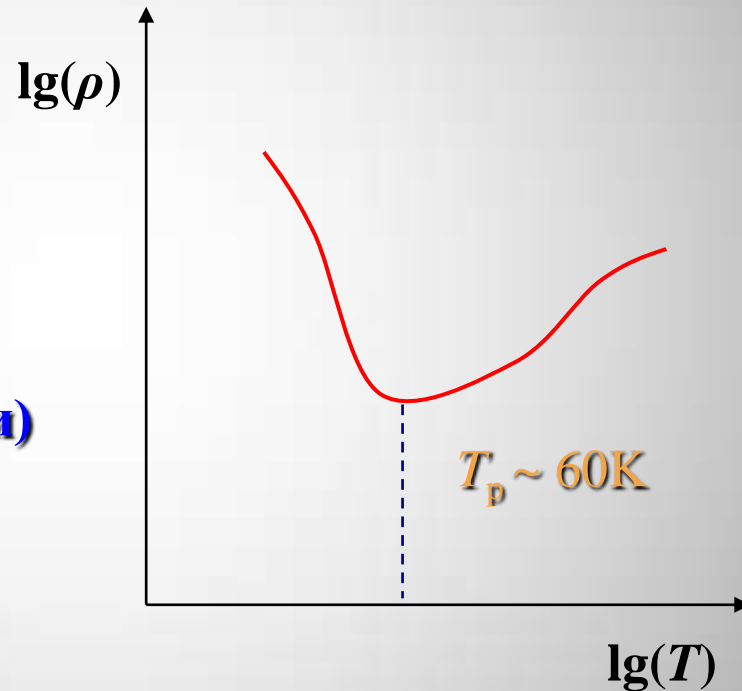
(учет трехмерного электрон-фононного взаимодействия)

TTF·TCNQ:



(удвоение периода
кристаллической решетки)

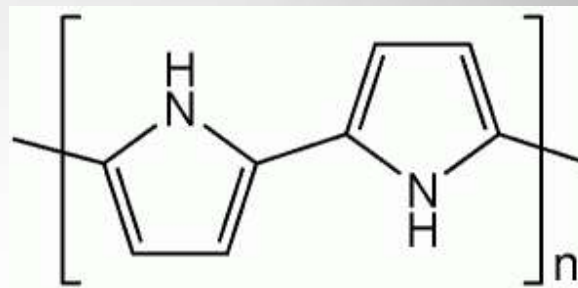
(TSeT)₂ Cl: T_p ~ 24K



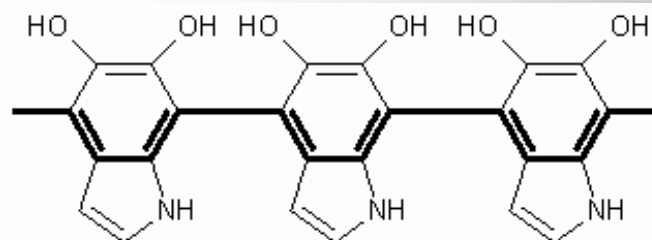
Органические проводники



OLED
(светодиоды)



полипиррол



полимеланин