

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

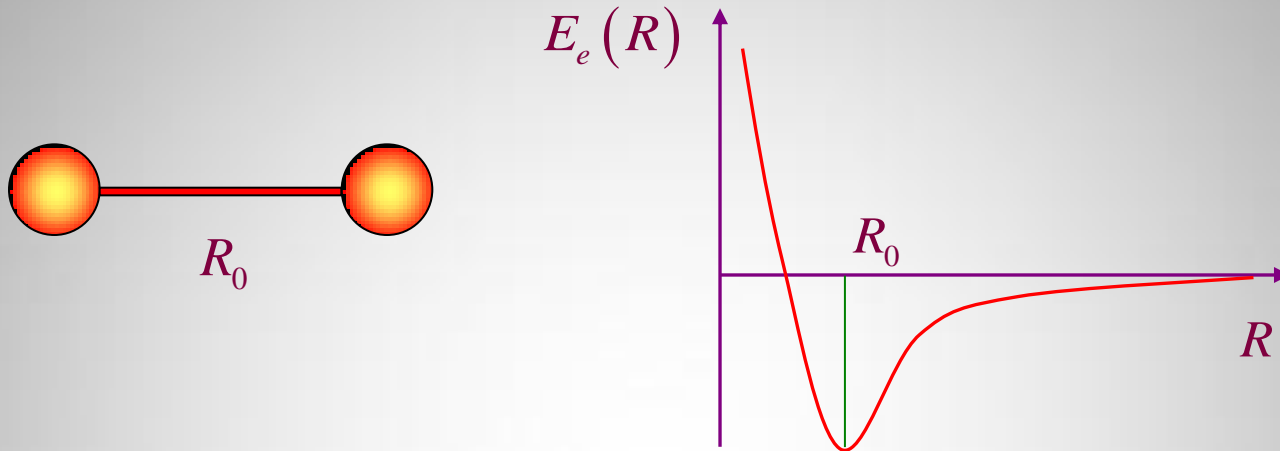
$$\mathbf{H}_1 \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Omega(\mathbf{R}) \approx \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \mathbf{H}_1 \Omega(\mathbf{R})$$

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



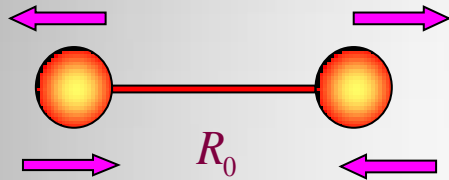
Разложение  $E_e(R)$  в ряд Тейлора в окрестности положения равновесия

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

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

# Колебания двухатомных молекул

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



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

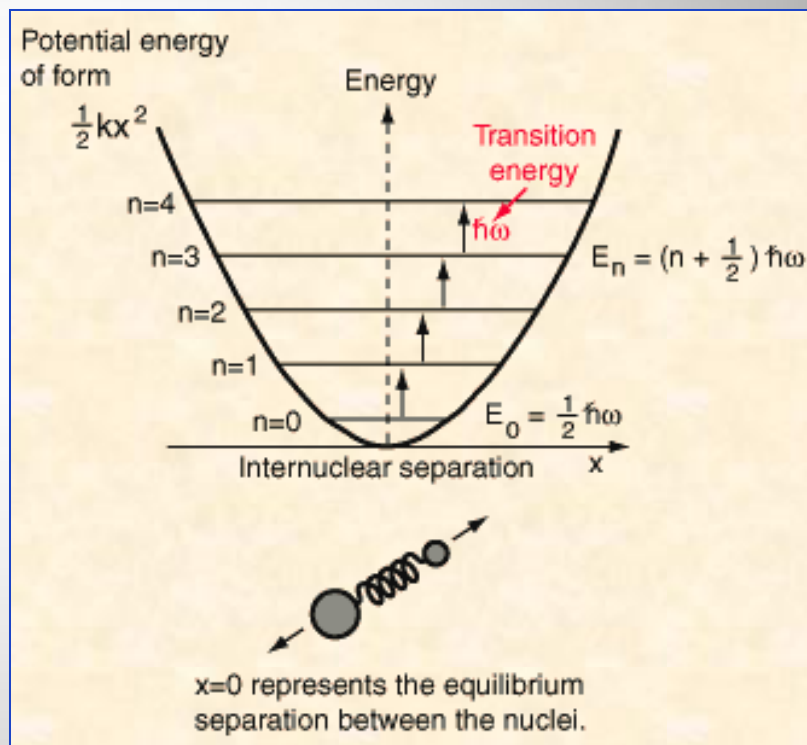
$$x_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} R, \quad x_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R \rightarrow E_{kin} = \frac{P^2}{2\mu}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

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

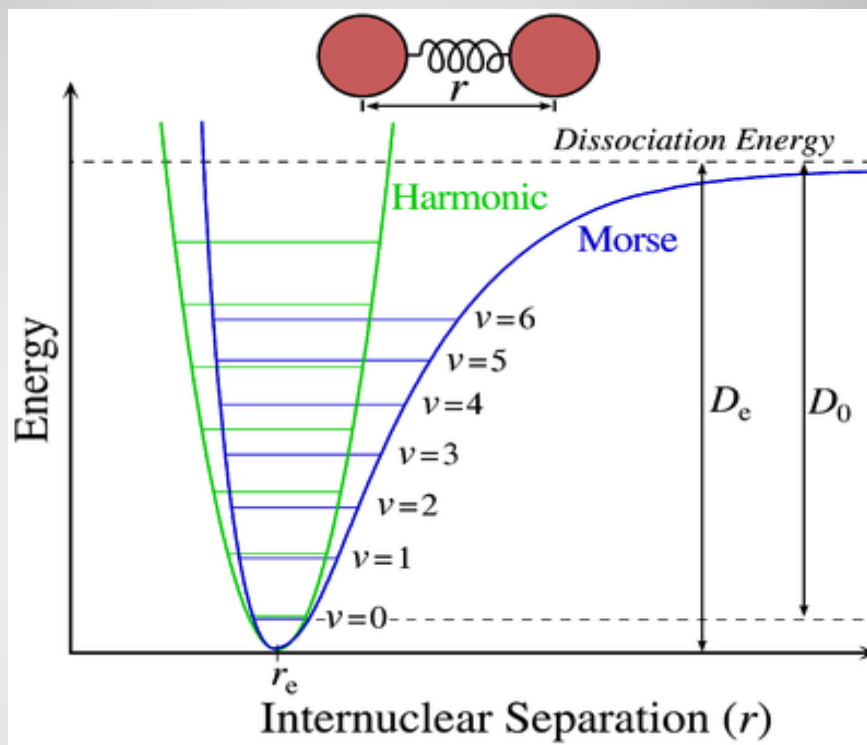
# Гармоническое приближение

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

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



# Потенциал Морзе



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

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

# Квантовый ангармонический осциллятор

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

**Основная полоса**

$$\varpi_1 = E_v(1) - E_v(0) = \hbar\omega(1 - 2\chi)$$

**Первый обертон**

$$\varpi_2 = E_v(2) - E_v(0) = 2\hbar\omega(1 - 3\chi)$$

**Второй обертон**

$$\varpi_3 = E_v(3) - E_v(0) = 3\hbar\omega(1 - 4\chi)$$

$$E_v(n+1) - E_v(n) = \hbar\omega[1 - 2(n+1)\chi]$$

**Энергия диссоциации**  $D_0 = \frac{\hbar\omega n}{2} = \frac{\varpi_1}{4\chi}$  (1e.V.=8070 cm<sup>-1</sup>)

**Резонанс Ферми**

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

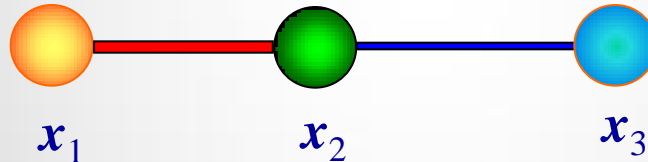
# Колебания многоатомной молекулы

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

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

$$L=3N-5$$

$$L=3N-6$$



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

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

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

# Молекулярные колебания

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

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

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

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

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

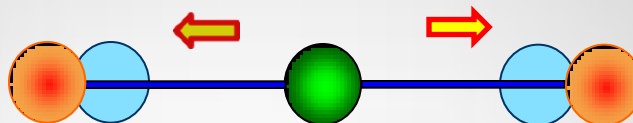
$$L=3N-6$$



# Нормальные колебания CO<sub>2</sub>

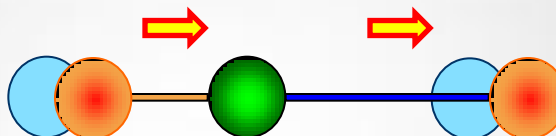
## Валентные колебания

Симметричное



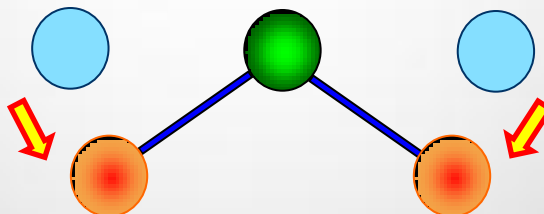
$$\nu_1 = 1337 \text{ cm}^{-1}$$

Антисимметричное



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

## Деформационные колебания



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

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

# ИК спектроскопия

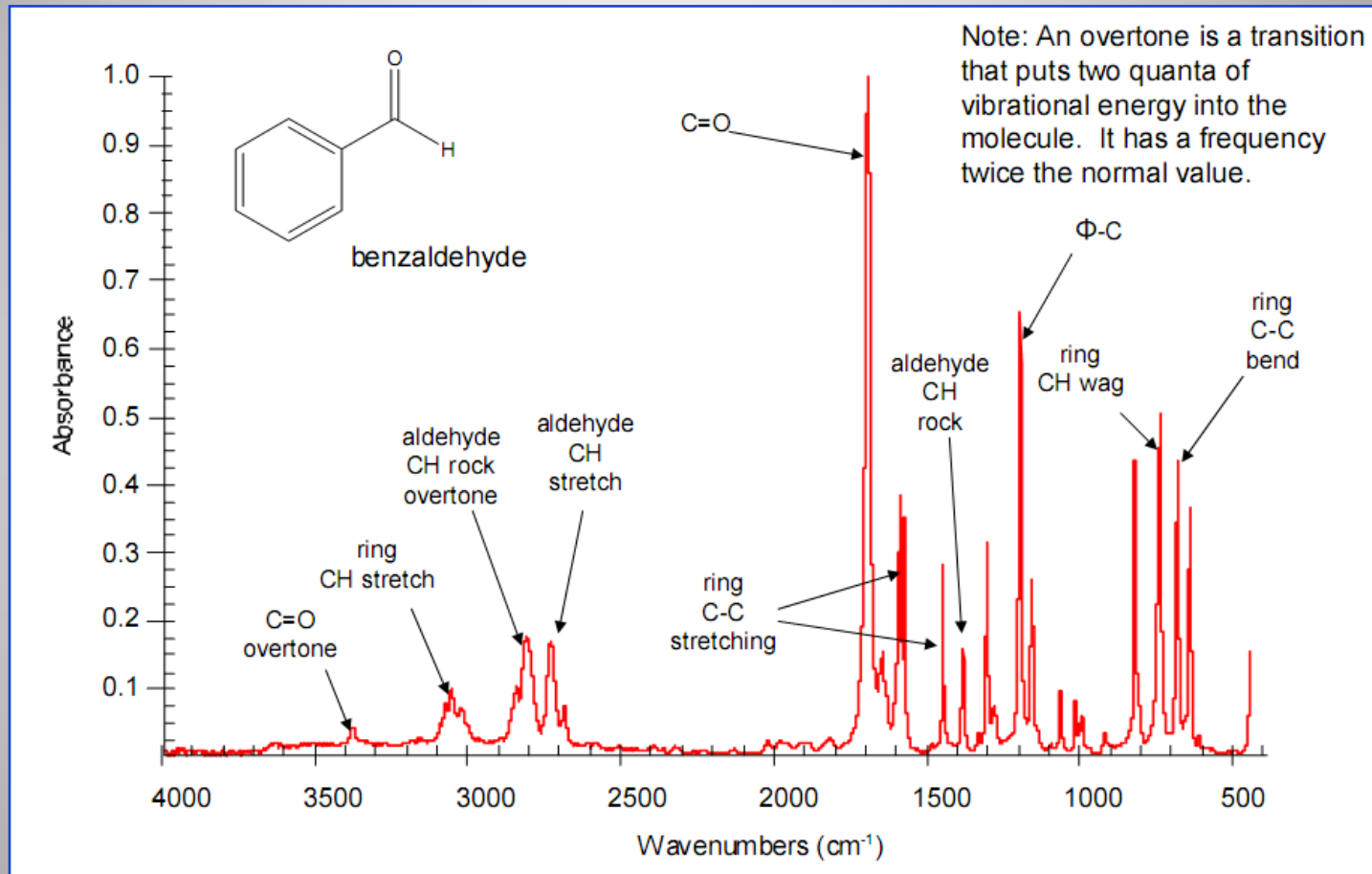


**0.74 мкм – 2 мм**  
**ИК: ( $\sim 10^{11} - 10^{14}$  Гц)**  
**( $\sim 0.01-1$  э.В.)**

**Молекулярные колебания:**  
**2-50 мкм ( $5000-200$  см<sup>-1</sup>)**

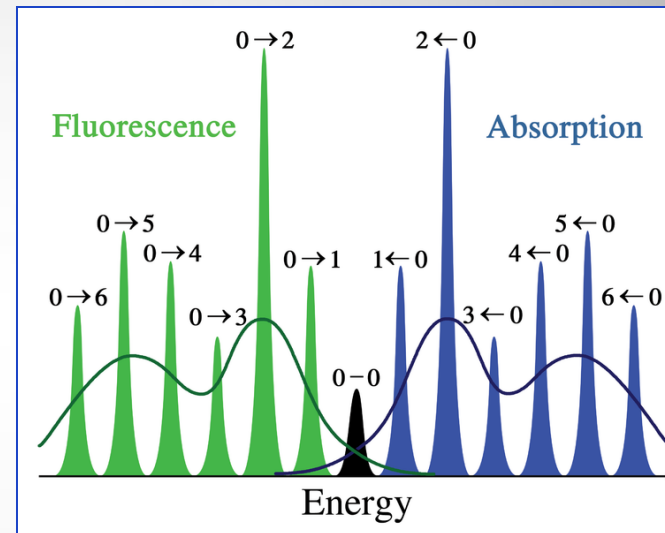
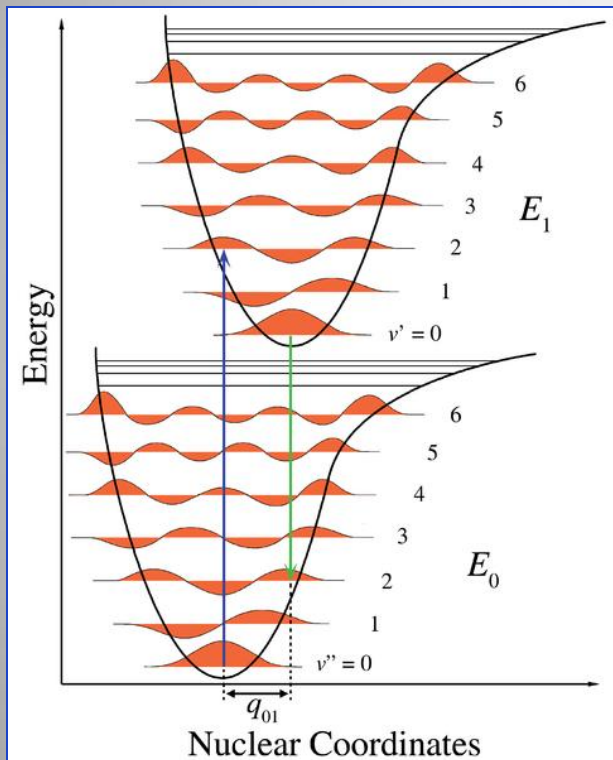
Функциональная группа	$\omega$ (см <sup>-1</sup> )
ОН, NH	3100 -3700
C $\equiv$ C	1900-2300
C=O	1550-1900
NH <sub>2</sub>	1500-1660
CH <sub>3</sub>	1250-1500
OH	500-900

# 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  $\Psi_0$  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  $\lambda$

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

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

# Теория возмущений

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

Первый порядок по параметру  $\lambda$

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{V})(|\Phi_0\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle) = (\mathbf{e}_0 + \lambda\mathbf{E}_1)(|\Phi_0\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle)$$

$$\mathbf{E}_1 = \langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle, \quad |\Psi_1\rangle = \sum_{k=1}^N a_k |\Phi_k\rangle, \quad a_k = \frac{\langle\Phi_k|\mathbf{V}|\Phi_0\rangle}{\mathbf{e}_0 - \mathbf{e}_k}$$

Второй порядок по параметру  $\lambda$

$$\mathbf{E}_2 = \sum_{k=1}^N \frac{\langle\Phi_0|\mathbf{V}|\Phi_k\rangle^2}{\mathbf{e}_0 - \mathbf{e}_k} \leq 0$$

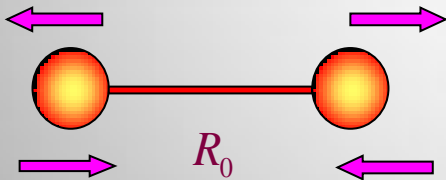
# Вероятности переходов между уровнями

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

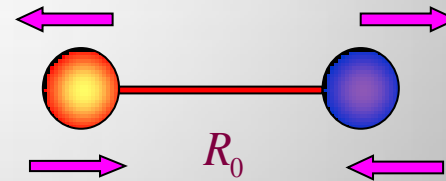
$$P_{0 \rightarrow k} = (a_k)^2 \sim \langle \Phi_k | \mathbf{V} | \Phi_0 \rangle^2,$$

$$E = -\vec{p} \cdot \vec{\varepsilon}, \quad \vec{p} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$$

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



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

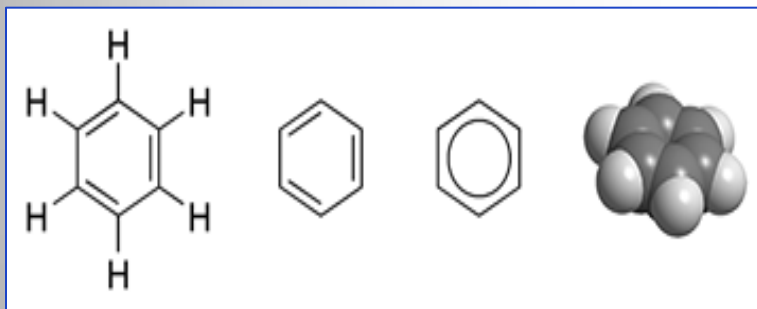


$$P_{0 \rightarrow k} > 0$$

# Переходы между энергетическими уровнями молекул

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

H<sub>2</sub>O: 1595 cm<sup>-1</sup>, 3657 cm<sup>-1</sup>, 3756 cm<sup>-1</sup>



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

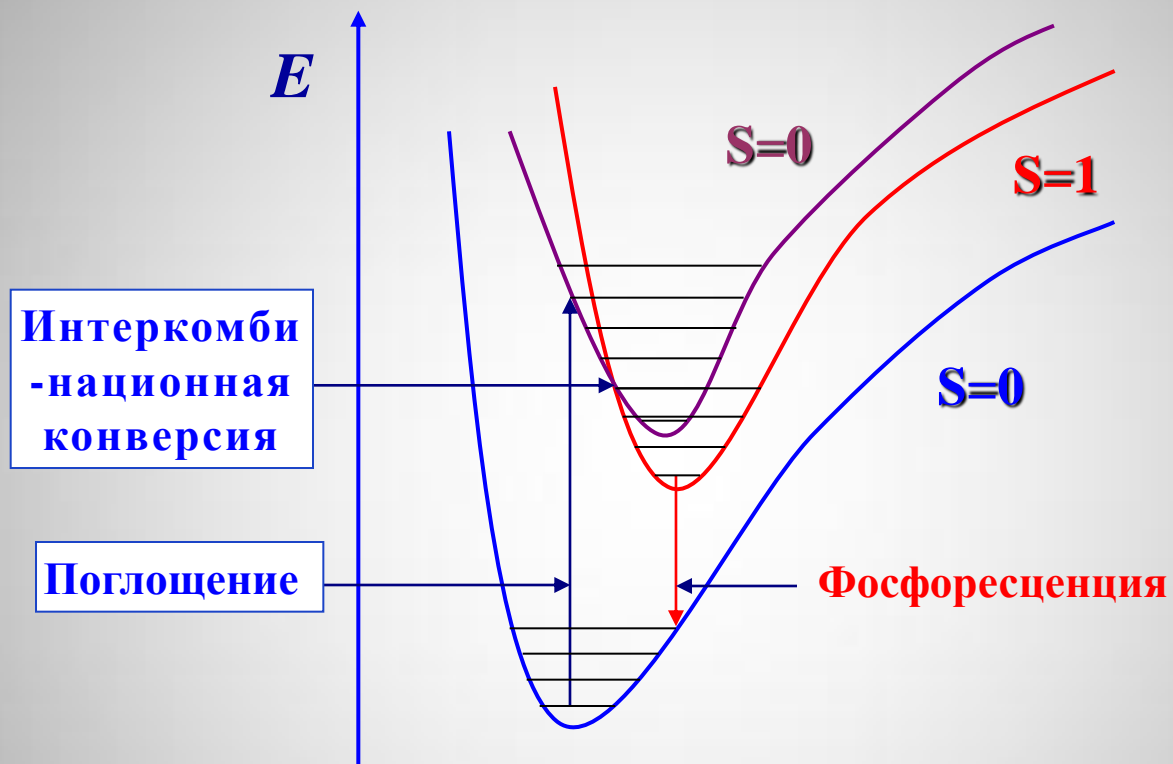
**ИК:  $N=4$ , КР:  $N=7$**

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

**(интеркомбинационный запрет)**



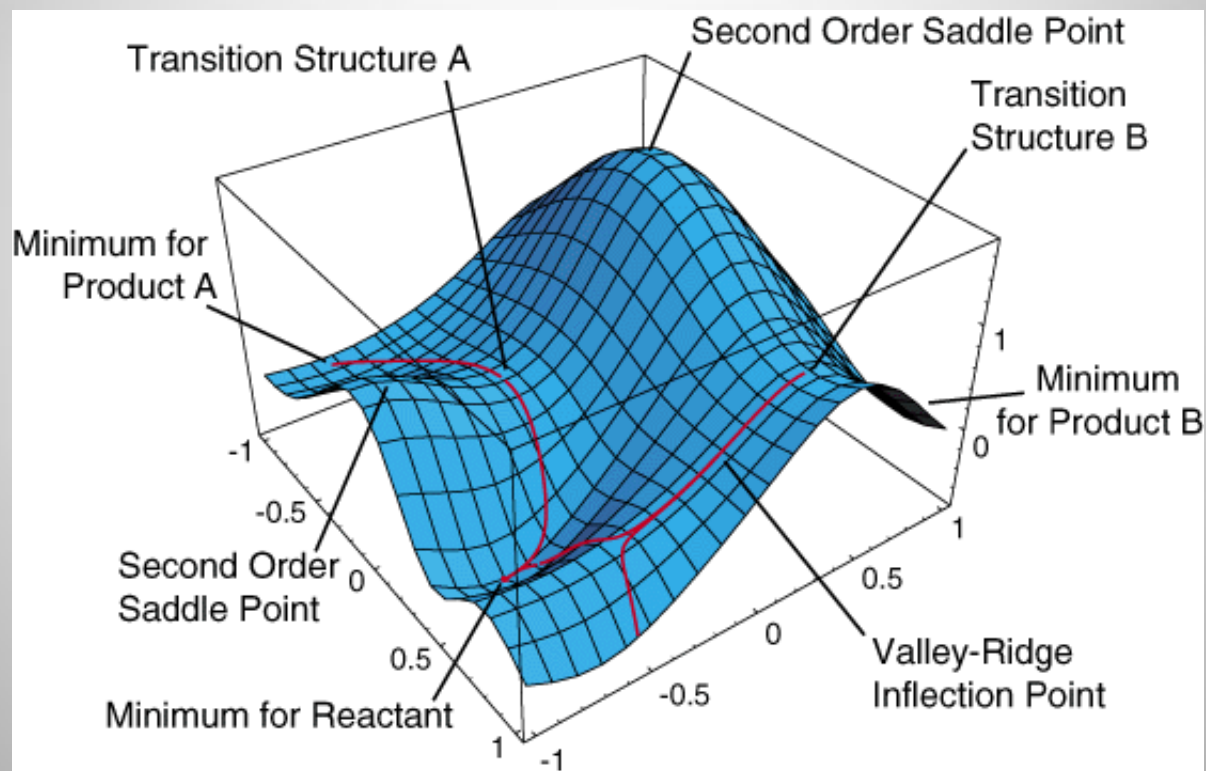
# Механизм фосфоресценции



# Поверхность потенциальной энергии

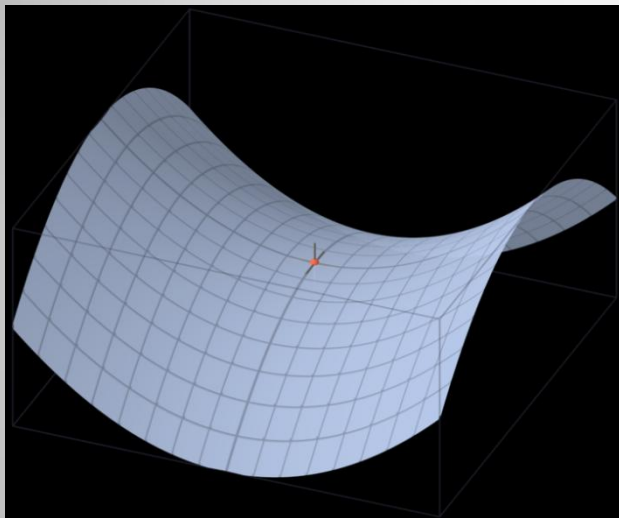
$$E(\mathbf{q}) = E(q_1, q_2, \dots, q_L)$$

$$L = 3N - 6$$



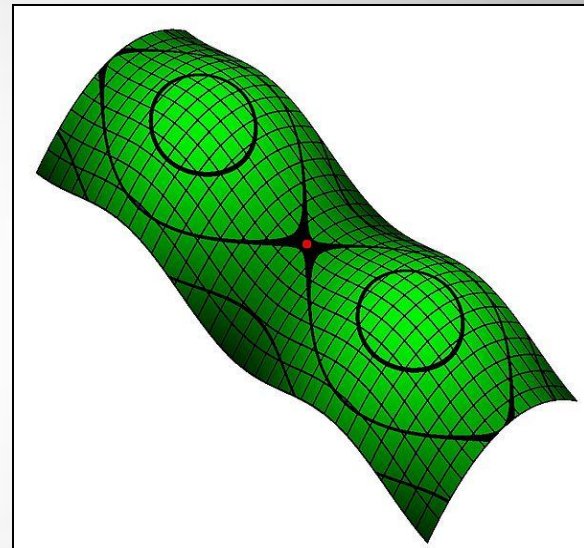
# Особые точки ППЭ

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



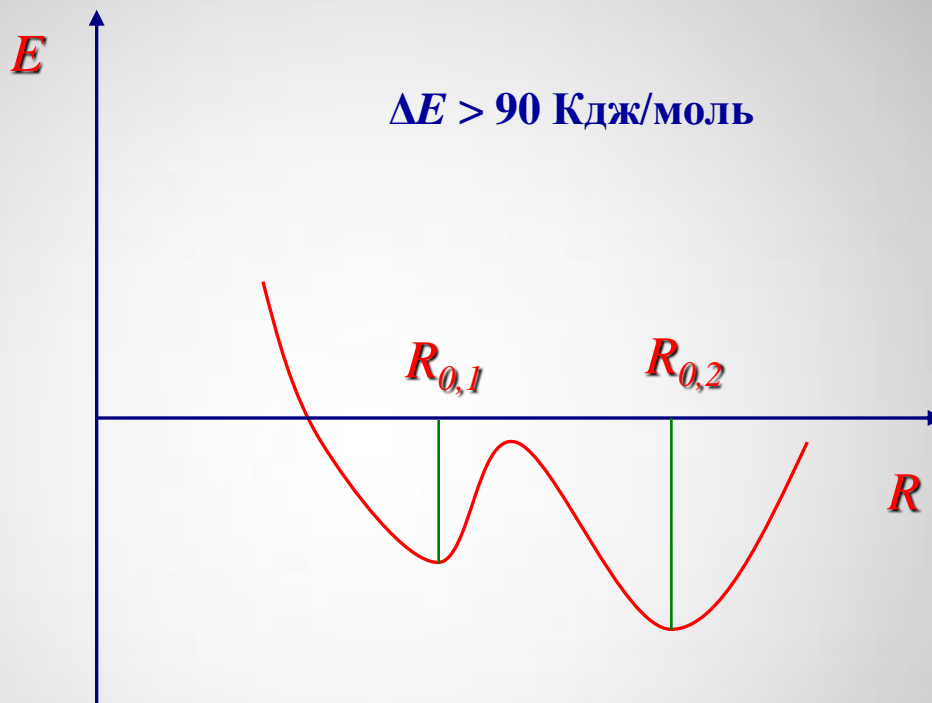
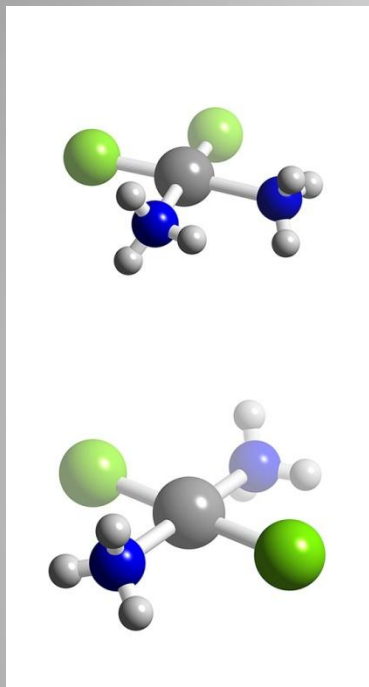
$$z = x^2 - y^2$$

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



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

# Химические изомеры

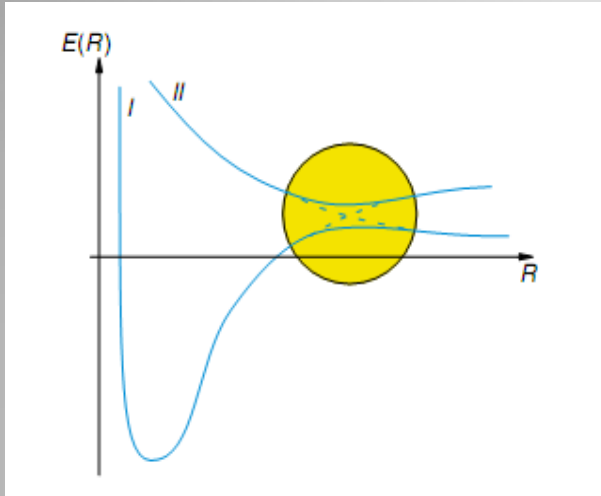


$\Delta E > kT$

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

Динамическое равновесие структурных форм - структурно нежесткая молекула

# Теорема Вигнера-Неймана



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

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

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

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

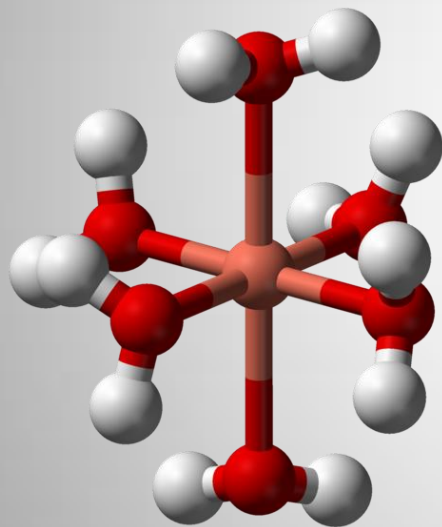
$$E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} = 0, \quad V_{12} = 0$$

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

**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



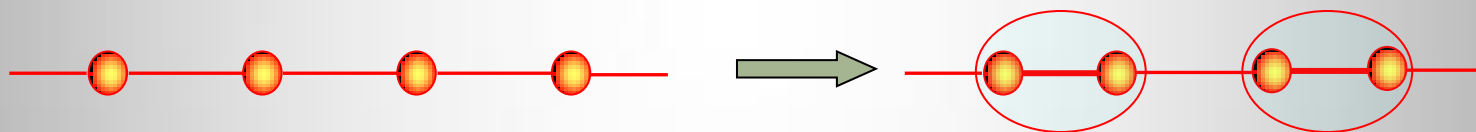
**Любая нелинейная молекула в вырожденном электронном основном состоянии подвергается искажению молекулярной геометрии, снимающему это вырождение**

Октаэдрические и плоские комплексы переходных металлов  
( $\text{Cs}_2 \text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ ,  $\text{KCrF}_3$  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**



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

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

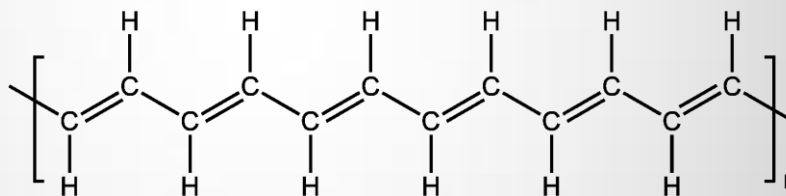
$$\Delta E_\pi \sim x^2 \ln x < 0, \quad \Delta E_\nu = \frac{Kx^2}{2} > 0$$

# Органические проводники

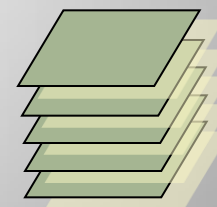
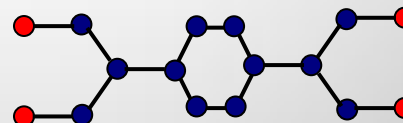
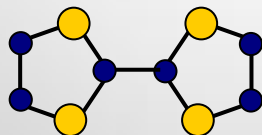
Органические соединения, обладающие низким удельным сопротивлением ( $\rho < 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), которое увеличивается при увеличении температуры

**2 типа проводников:  
полимеры и кристаллы с переносом заряда**

**Полиацетилен:**



**TTF·TCNQ:**

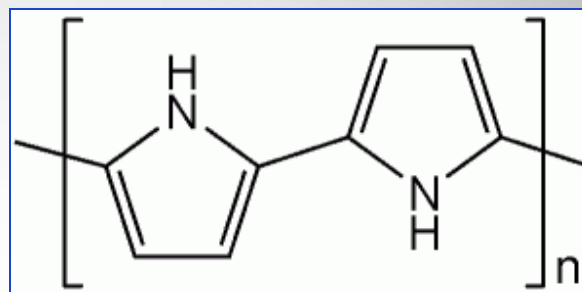




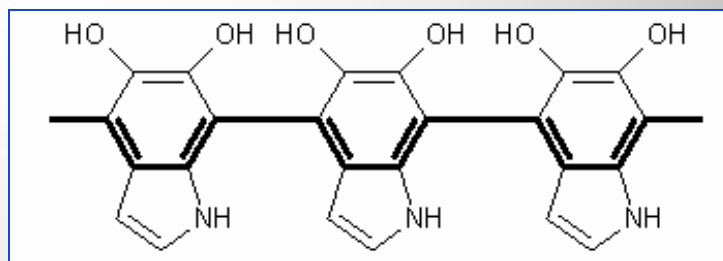
# Органические проводники



**OLED**  
(светодиоды)



**полипиррол**

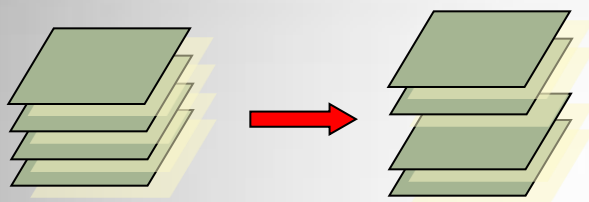


**полимеланин**

# Переход Пайерлса в кристаллах TTF·TCNQ

(учет трехмерного электрон-фононного взаимодействия)

**TTF·TCNQ:**



(удвоение периода  
кристаллической решетки)

**(TSeT)<sub>2</sub>Cl: T<sub>p</sub>~24K**

$\lg(\rho)$

