

Задача №4. Комбинационное рассеяние. Введение к задаче.

Материал приведен по работе [1].

Введение

Как известно, спектры свободных атомов состоят из отдельных линий, длины волн которых характеризуют переходы между энергетическими состояниями электронов в атоме. В случае молекул приходится иметь дело с более сложными спектрами, которые нельзя объяснить с помощью модели, используемой при описании атомных спектров. Это связано с тем, что при соединении атомов в молекулы их электронные оболочки соединяются. Электрическое поле перестает быть сферически симметричным. Появление новых степеней свободы движения в молекуле приводит к усложнению структуры молекулярных спектров.

Как и в атоме, в молекуле имеется быстрое движение электронов, и с этим связана электронная энергия молекулы E_e ; кроме этого происходит периодическое изменение относительного расположения ядер – колебательное движение и периодическое изменение ориентации молекулы как целого – вращательное движение молекулы. Этим движениям соответствуют два вида энергии: колебательная E_ν и вращательная E_J . Полную энергию молекулы можно рассматривать как сумму энергий электронного, колебательного и вращательного движения:

$$E = E_e + E_\nu + E_J. \quad (0.1)$$

Такое разделение возможно в силу слабой зависимости друг от друга степеней свободы движения молекулы, представляющих соответствующую

щие виды движений и их энергий. Электронная, колебательная и вращательная энергии существенно отличаются по величине, их соотношение может быть представлено оценкой

$$E_E : E_\nu : E_J \approx 1 : \sqrt{m/M} : m/M, \quad (0.2)$$

где m – масса электрона, M – приведенная масса ядер.

Эту оценку нетрудно провести на примере двухатомной молекулы.

Кулоновское отталкивание ядер в молекуле компенсируется отрицательным электронным объемным зарядом, сосредоточенным между ними. Если R – межъядерное расстояние, то импульс электрона, локализованного между ядрами, согласно соотношению неопределенностей, можно оценить величиной

$$p_e \sim \frac{\hbar}{R}. \quad (0.3)$$

Кинетическая энергия электрона, следовательно, имеет порядок величины

$$E_e \sim \frac{p_e^2}{m} \sim \frac{\hbar^2}{mR^2}. \quad (0.4)$$

Поскольку кинетическая и потенциальная энергия электрона суть величины одного порядка (теорема вириала):

$$\frac{\hbar^2}{mR^2} \sim \frac{e}{R^2}, \quad (0.5)$$

то размер молекулы оказывается величиной порядка атомного размера (боровского радиуса a_0):

$$R \sim \frac{\hbar^2}{me^2} = a_0 \approx 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad (0.6)$$

а энергия электрона в молекуле – порядка атомных энергий:

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \sim 10 \text{ эВ}. \quad (0.7)$$

Колебательное движение ядер друг относительно друга определяется частотой колебаний $\omega \sim \sqrt{k/M}$, где M – приведенная масса ядер, k – константа упругой связи.

В разложении потенциала U в ряд Тейлора по малым смещениям ядер от положения равновесия $x = R - R_0$

$$U(R) \cong U(R_0) + \left. \frac{d^2U(R)}{dx^2} \right|_{R_0} \frac{(R - R_0)^2}{2} + \dots \quad (0.8)$$

величина $\left. \frac{d^2U(R)}{dx^2} \right|_{R_0}$ определяет k – константу упругой связи. Полагая для оценки

$$\left. \frac{d^2U(R)}{dx^2} \right|_{R_0} \sim \frac{U(R_0)}{R_0^2} \sim \frac{E_e}{R_0^2}, \quad (0.9)$$

и, используя формулы (0.6) и (0.7), получим

$$k \cong \frac{\hbar^2}{mR_0^4};$$

$$E_\nu \sim \hbar \sqrt{\frac{k}{M}} \sim E_e \sqrt{\frac{m}{M}}. \quad (0.10)$$

Следовательно

$$E_\nu/E_e \sim \sqrt{m/M} \ll 1. \quad (0.11)$$

Вращательная энергия по порядку величины определяется формулой жесткого ротатора

$$E_J = \frac{J^2}{2I}, \quad (0.12)$$

здесь J – момент количества движения (момент импульса) молекулы, $I = MR_0^2$ – ее момент инерции.

согласно правилу квантования, момент количества движения равен $J = \hbar\sqrt{J(J+1)}$. Тогда энергия вращательного движения молекулы имеет порядок величины

$$E_j \sim \frac{\hbar^2}{MR^2}, \quad (0.13)$$

а соотношение ее с электронной есть

$$\frac{E_J}{E_e} \sim \frac{m}{M} \ll 1. \quad (0.14)$$

Таким образом, характерные значения этих энергий:

$$E_e \sim 1 \div 10 \text{ эВ},$$

$$E_\nu \sim 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ эВ},$$

$$E_e \sim 10^{-4} \div 10^{-3} \text{ эВ},$$

В действительности различные степени свободы молекулы, хотя и слабо связаны между собой, их взаимодействия проявляются в тонких деталях молекулярных спектров. Спектр двухатомной молекулы существенно отличается от спектров атомов. Наличие колебательных и вращательных степеней свободы приводит к тому, что оптические спектры

излучения и поглощения молекулы имеют «полосатый» вид в отличие от «линейчатых» спектров атомов.

1. Структура энергетических уровней и спектры двухатомных молекул

Молекула, как и атом, является микроскопической системой, которая подчиняется квантовым законам и обладает совокупностью стационарных состояний с определенными значениями энергии – набором дискретных уровней энергии. Уровни энергии молекулы определяются из решений уравнений Шредингера.

Для такого сложного образования как молекула решение этого уравнения возможно только приближенными методами. Впервые приближенное решение уравнения Шредингера для простейшей молекулы H_2^+ было предложено в 1927 г. М. Борном и Р. Оппенгеймером. На основании приближения Борна-Оппенгеймера (адиабатического приближения) проводится разделение уравнения Шредингера на отдельные уравнения для электронной и ядерной подсистем [2, 4].

Из-за большого различия в массах ядра и электроны представляют две слабо связанные между собой подсистемы – тяжелую и легкую. Ядра движутся настолько медленно, что их можно считать в первом приближении неподвижными. На основании адиабатического приближения используется теория возмущений с малым параметром $m/M \ll 1$ для разделения ядерных и электронных переменных в уравнении Шредингера [2–4].

В уравнении Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

\hat{H} – гамильтониан молекулы:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}, \quad (1.2)$$

в котором первые два члена – операторы кинетической энергии ядер и электронов, V_{nn} , V_{ne} , V_{ee} – члены, соответствующие потенциальной энергии взаимодействия ядер, электронов с ядрами и электроном между собой, E – допустимое значение энергии системы, ψ – волновая функция системы, полностью определяющая ее состояние. Основное допущение адиабатического приближения состоит в том, что волновая функция $\psi = \Psi(r, R)$ может быть представлена в виде произведения $\Psi_e(r, R) \cdot \Phi_n(R)$, где $\Phi_n(R)$ – волновая функция, описывающая движение ядер и зависящая только от координат ядер $R \equiv R_1, R_2, \dots$, $\Psi_e(r, R)$ – волновая функции электронов, зависящая от координат электронов $r \equiv r_i, r_j, \dots$ и ядер R , но координаты ядер входят в нее только как параметры. Обычно параметрическую зависимость от координат ядер для двухатомной молекулы записывают, вводя межъядерное расстояние R .

В адиабатическом приближении вклад кинетической энергии ядер в уравнение (1.1) мал, поэтому при использовании метода разделения движений в данном уравнении можно пренебречь вкладом кинетической энергии ядер (т.е. оператором $\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2$):

$$\hat{H}_e \Psi_E(r, R) = E_E(R) \Psi_E(r, R), \quad (1.3)$$

$$\hat{H}_e = \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}. \quad (1.4)$$

Уравнение (1.3) описывает движение электронов **в поле неподвижных ядер**. В этом уравнении для электронного состояния $\Psi_e(r, R)$ энергия $E_e(R)$ есть полная энергия электронов, включающая энергию электростатического отталкивания V_{nn} ядер. Эту величину называют *электронным термом*.

Так как электроны движутся значительно быстрее ядер, то энергия электронов принимает значения, соответствующие положению ядер. Прибавив к энергии электронов кулоновскую энергию отталкивания ядер получаем потенциальную энергию, под влиянием которой ядра совершают колебания. Таким образом, электронный терм и есть, фактически, потенциальная энергия взаимодействия ядер. Действительно, при учете ядерного движения в (1.1) в процессе разделения переменных в уравнении для функции состояния ядер $\Phi_n(R)$, электронный терм играет роль потенциальной энергии взаимодействия ядер:

$$\left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + E_e(R) \right] \Phi_n(R) = E \Phi_n(R). \quad (1.5)$$

Здесь E – полная энергия всей системы, то есть электронов и ядер – уже не зависит от параметра R , а является константой, как и должно быть в стационарном состоянии замкнутой системы.

2. Электронный терм молекулы

Как отмечено в предыдущем параграфе, электронный терм характеризует зависимость энергии электронов с учетом энергии взаимодей-

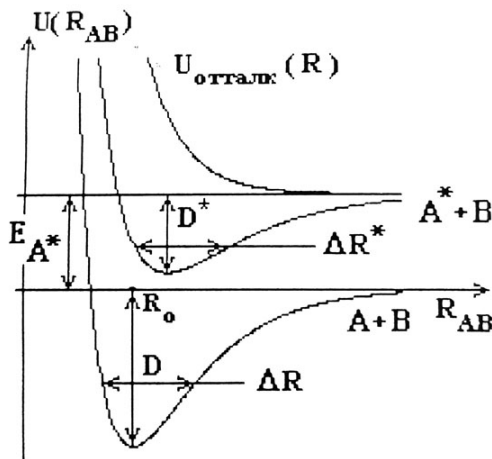


Рис. 1. Электронные термы двухатомной молекулы.

ствия ядер – их притяжения и отталкивания – от расстояния между ними.

Взаимодействие атомов в молекуле, естественно, зависит от состояний, в которых они находятся. Вид потенциальных кривых взаимодействия ядер (электронные термы) зависит от исходных состояний сближающихся атомов.

Рассмотрим сначала сближение двух невозбужденных атомов А и В и *примем*, что при $R_{AB} \rightarrow \infty$ энергия системы равна нулю

$$U(R_{AB} \rightarrow \infty) = 0.$$

Сближение двух невозбужденных атомов дает некоторый электронный терм молекулы $U_{A+B}(R)$, см. рис. 1. Характерными параметрами терма являются: равновесное межъядерное расстояние R_0 , энергия диссоциации D и энергия терма при $R_{AB} \rightarrow \infty$. Характерными парамет-

рами терма являются также «ширина» его потенциала ΔR – величина, которую мы введем пока условно, не определяя ее точно.

Если один из сближающихся атомов возбужден, например A^* , то при $R_{A^*B} \rightarrow \infty$ энергия системы равна энергии возбуждения E_{A^*} . При сближении атомов A^* и B мы получим другой электронный терм молекулы $U^*(R_{A^*B})$ с другими характерными параметрами R_0^* , D^* и ΔR^* . Естественно $U(R_{A^*B} \rightarrow \infty) \rightarrow E_{A^*}$. Этот терм возбужденной молекулы. *Ниже все параметры, относящиеся к терму возбужденной молекулы будем отмечать звездочкой $*$.*

При некоторых исходных состояниях атомов они могут вовсе не испытывать притяжения, а лишь отталкиваться. В этом случае получается другой характерный терм – отталкивательный (или «разлетный») $U_{\text{отталк}}(R)$ (см. рис. 1). Попав в такое электронное состояние молекула разлетается на атомы. Отталкивательный терм имеет лишь два характеризующих их параметра – крутизну и энергию при $R_{AB} \rightarrow \infty$ (см. рис. 1).

Разность энергий электронных молекулярных термов имеет порядок величины энергий элетронов, т.е. (см. (0.7)) энергий уровней атомов.

Естественно, в различных электронных состояниях молекула будет иметь и различные колебательные частоты и различные моменты инерции.

Список литературы

- [1] Комбинационное рассеяние света. Под ред. Красильникова С.С. – М.: Издательский отдел УНЦ ДО, 2006.

- [2] Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. – М.: ИЛ., 1949
- [3] Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. – М.: Физматгиз, 1959.
- [4] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика, т. III. – М.:197.