

О ДВУХ СПОСОБАХ РАСЧЕТА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И РОДСТВЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Семакова О. И., Браун П. А., Ребане Т. К.

Динамическая поляризуемость молекулы в состоянии $|a\rangle$ с энергией E_a определяется тензором

$$\alpha_{a, \mu\nu} = S_a(\omega) + S_a(-\omega), \quad (1)$$

где через S_a обозначена бесконечная сумма теории возмущений второго порядка [1].

$$S_a(\omega, d_\mu, d_\nu) = \sum_{k \neq a} \frac{\langle a | d_\mu | k \rangle \langle k | d_\nu | a \rangle}{E_k - E_a - \omega}, \quad (2)$$

d_μ и d_ν — декартовы компоненты дипольного момента.

Вычисление сумм (2) для молекул практически всегда производится на основе адиабатического приближения, в котором собственные функции оператора энергии молекулы представляются в виде произведений

$$|k\rangle \equiv \Psi(x, X) \simeq \Psi_{p_k}(x; X) \chi_{\nu_k}^{p_k}(X), \quad (3)$$

определяемых из соответствующих уравнений электронных функций Ψ_{p_k} и ядерных (колебательно-вращательных) функций $\chi_{\nu_k}^{p_k}$. Через x и p_k обозначены электронные координаты и электронные квантовые числа, а через X и ν_k — ядерные координаты и квантовые числа. Ядерные волновые функции определяются при этом из уравнения

$$[T(X) + V_{p_k}(X) - E_{p_k\nu_k}] \chi_{\nu_k}^{p_k}(X) = 0, \quad (4)$$

где $V_{p_k}(X)$ — зависящая от ядерных координат электронная энергия, а $E_{p_k\nu_k}$ — приближение для энергий стационарных состояний молекулы E_k , соответствующее адиабатическому разделению переменных. Ради простоты изложения ограничимся случаем неврещающей молекулы: это ограничение несущественно для физической стороны рассматриваемой здесь проблемы.

Условимся в дальнейшем обозначать угольными скобками интегрирование по электронным, а круглыми скобками — по ядерным координатам. Тогда сумма (2) в адиабатическом приближении представляется в следующем виде:

$$S_a(\omega) \approx S_a^I(\omega) = \sum_{p_k \nu_k} \frac{(\chi_{\nu_a}^{p_a} | \langle \Psi_{p_a} | d_\mu | \Psi_{p_k} \rangle | \chi_{\nu_k}^{p_k}) (\chi_{\nu_k}^{p_k} | \langle \Psi_{p_k} | d_\nu | \Psi_{p_a} \rangle | \chi_{\nu_a}^{p_a})}{E_{p_k\nu_k} - E_{p_a\nu_a} - \omega}. \quad (5)$$

При фиксированном электронном состоянии p_a эта сумма зависит от колебательного состояния ν_a ; кроме того, из структуры знаменателей видно, что формула (5) учитывает резонансы, соответствующие случаям, когда ω совпадает с разностью энергий данного электронно-колебательного состояния $E_{p_a\nu_a}$ и некоторого промежуточного состояния $E_{p_k\nu_k}$.

Более часто, однако, используется иной подход, который соответствует наглядному представлению о существовании электронной поляризуемости как функции координат ядер. В этом подходе сперва вычисляется сумма по электронным состояниям

$$\sigma_{p_a}(\omega; X) = \sum_{p_k} \frac{\langle \Psi_{p_a} | d_\mu | \Psi_{p_k} \rangle \langle \Psi_{p_k} | d_\nu | \Psi_{p_a} \rangle}{V_{p_k}(X) - V_{p_a}(X) - \omega}, \quad (6)$$

а затем, после усреднения по колебательному состоянию $\chi_{\nu_a}^{p_a}$ рассматриваемого электронного состояния Ψ_{p_a} , для суммы (2) получается аппроксимация

$$S_a(\omega) = S_a^{\text{II}}(\omega) = \sum_{p_k} \left(\chi_{\nu_a}^{p_a} \left| \frac{\langle \Psi_{p_a} | d_{\nu} | \Psi_{p_k} \rangle \langle \Psi_{p_k} | d_{\nu} | \Psi_{p_a} \rangle}{V_{p_k}(X) - V_{p_a}(X) - \omega} \right| \chi_{\nu_a}^{p_a} \right). \quad (7)$$

Соотношение между приближениями (5), детально учитывающими электронно-колебательную структуру уровней, и обычно применяемым приближением (7), пренебрегающим этой структурой, далеко не очевидно. Между тем оно представляет принципиальный интерес для теории поляризуемости (и родственных характеристик) молекул, выражаемых суммами типа (2), особенно с точки зрения обоснования самого приближения (7). Поэтому преобразуем величину $S_a^{\text{II}}(\omega)$ (7) к виду, допускающему прямое сравнение с величиной $S_a^{\text{I}}(\omega)$ (5).

Введем в (7) дополнительное суммирование по колебательным состояниям $\chi_{\nu_k}^{p_k}$ промежуточных электронных состояний: это возможно в силу полноты системы функций $\chi_{\nu_k}^{p_k}$ при всех p_k . В результате получим

$$S_a^{\text{II}}(\omega) = \sum_{p_k \nu_k} \left(\chi_{\nu_a}^{p_a} \langle \Psi_{p_a} | d_{\nu} | \Psi_{p_k} \rangle | \chi_{\nu_k}^{p_k} \right) \left(\chi_{\nu_k}^{p_k} \left| \frac{\langle \Psi_{p_k} | d_{\nu} | \Psi_{p_a} \rangle}{V_{p_k}(X) - V_{p_a}(X) - \omega} \right| \chi_{\nu_a}^{p_a} \right). \quad (8)$$

Это выражение по своей структуре уже удобно для сравнения с выражением (5). Вычитая из величины (7) величину (5), получим

$$\delta S_a(\omega) \equiv S_a^{\text{II}}(\omega) - S_a^{\text{I}}(\omega) = \sum_{p_k \nu_k} \left(\chi_{\nu_a}^{p_a} \left| \frac{\langle \Psi_{p_a} | d_{\nu} | \Psi_{p_k} \rangle}{E_{p_k \nu_k} - E_{p_a \nu_a} - \omega} \right| \chi_{\nu_k}^{p_k} \right) \times \\ \times \left(\chi_{\nu_k}^{p_k} \left| \frac{[E_{p_k \nu_k} - V_{p_k}(X) - E_{p_a \nu_a} - V_{p_a}(X)] \langle \Psi_{p_k} | d_{\nu} | \Psi_{p_a} \rangle}{V_{p_k}(X) - V_{p_a}(X) - \omega} \right| \chi_{\nu_a}^{p_a} \right). \quad (9)$$

Введем сокращенное обозначение

$$\langle \Psi_{p_k} | d_{\nu} | \Psi_{p_a} \rangle / (V_{p_k}(X) - V_{p_a}(X) - \omega) \equiv F_k(X, \omega). \quad (10)$$

С учетом уравнений (4), которым удовлетворяют колебательные функции $\chi_{\nu_k}^{p_k}$ и $\chi_{\nu_a}^{p_a}$, выражение (9) приводится тогда к виду

$$\delta S_a = \sum_{p_k \nu_k} \left(\chi_{\nu_a}^{p_a} \left| \frac{\langle \Psi_{p_a} | d_{\nu} | \Psi_{p_k} \rangle}{E_{p_k \nu_k} - E_{p_a \nu_a} - \omega} \right| \chi_{\nu_k}^{p_k} \right) \left(\chi_{\nu_k}^{p_k} | [T(X), F_k(X, \omega)] | \chi_{\nu_a}^{p_a} \right), \quad (11)$$

содержащему матричные элементы от коммутаторов оператора кинетической энергии ядер $T(X)$ и функций $F_k(X, \omega)$. Составив эти коммутаторы, найдем, что они содержат величины типа

$$M^{-1}(\chi_{\nu_k}^{p_k} | d^2 F_k(X) | dX^2 | \chi_{\nu_a}^{p_a}), \quad M^{-1}(\chi_{\nu_k}^{p_k} | dF_k(X) | dX | d\chi_{\nu_a}^{p_a} | dX),$$

где M — приведенная масса ядер. Пусть ситуация далека от резонансной, так что минимальные знаменатели в левых частях равенств (10) имеют порядок нескольких электронвольт, т. е. ≈ 0.1 ат. ед. Тогда величина dF_k/dX и $d^2 F_k/dX^2$ имеют порядок величины $\lesssim 10 \langle \Psi_{p_k} | d_{\nu} | \Psi_{p_a} \rangle$.

Обратная величина приведенной массы ядер M^{-1} составляет 10^{-3} ат. ед. для легкой молекулы водорода и $(10^{-4} - 10^{-5})$ для молекул, содержащих тяжелые атомы. Из теории адиабатического приближения известно, что производная от колебательной волновой функции по координатам ядер имеет порядок величины $M^{1/4}$. Отсюда видно, что матричные элементы от коммутаторов в (11) $\lesssim 10 M^{-3/4} (\chi_{\nu_k}^{p_k} \langle \Psi_{p_k} | d_{\nu} | \Psi_{p_a} \rangle | \chi_{\nu_a}^{p_a})$ будучи тем самым в $M^{3/4}/10 \sim (10^2 \div 10^3)$ раз меньше, чем в точности соответствующие им матричные элементы $(\chi_{\nu_k}^{p_k} \langle \Psi_{p_k} | d_{\nu} | \Psi_{p_a} \rangle | \chi_{\nu_a}^{p_a})$ в выражении (5). Поэтому добавочная относительная погрешность расчета суммы S_a , возникающая при переходе от детальной формулы адиабатического приближения (5) к упрощенной формуле (7), в нерезонансной ситуации мала, составляя $\delta S_a(\omega)/S_a^{\text{I}}(\omega) \lesssim 10^{-2} \div 10^{-3}$.

Этот результат и служит оправданием широко распространенного обычного метода расчета колебательной зависимости поляризуемости молекул по формуле (7), основанного на наглядном представлении о существовании некоторой чисто электронной поляризуемости (зависящей от мгновенной ядерной конфигурации) и на ее усреднении по колебательной волновой функции исследуемого электронного состояния. Он подтверждается также численными расчетами колебательной зависимости поляризуемости молекулы H_2^+ , выполненными нами [2] обоими обсуждаемыми здесь способами — по формулам (5) и (7). При этом бесконечная сумма в формуле (5) вычислялась методом интегрирования неоднородного дифференциального уравнения [3].

Применение же более сложного способа расчета, основанного на формуле (5), оправданно и необходимо только в нерезонансном случае, когда один из знаменателей в (10) очень близок к нулю или даже обращается в нуль при некоторых значениях ядерных координат, так что упрощенная формула (7) тогда становится непригодной.

Все сказанное остается в силе и для колебательной зависимости других динамических и статических (соответствующих случаю $\omega=0$) физических свойств молекул второго порядка; для этого достаточно в формуле (2) и в последующих формулах заменить операторы электрического дипольного момента операторами соответствующих величин.

Литература

- [1] Браун П. А., Ребане Т. К. Опт. и спектр., 1967, т. 22, в. 3, с. 506.
- [2] Семакова О. И., Браун П. А., Ребане Т. К. Тр. XIX Всесоюз. съезда по спектроскопии. Томск, 1983.
- [3] Ребане К. К., Ребане Т. К. Изв. АН ЭССР, сер. физ., мат., техн., 1963, т. 12, с. 227.

Поступило в Редакцию 2 декабря 1982 г.

УДК 535.36 : 536.4

Опт. и спектр., т. 56, в. 2, 1984

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАДИУСА КОРРЕЛЯЦИИ ВБЛИЗИ НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАССЛАИВАНИЯ РАСТВОРА ТРИЭТИЛАМИН—ВОДА

Кривохижа С. В., Луговая О. А., Чайков Л. Л.

Цель работы — изучить температурную зависимость коэффициента взаимной диффузии и радиуса корреляции флуктуаций концентрации в растворе с нижней критической точкой расслаивания и установить, одинаковы ли критические индексы радиуса корреляции (ν) для растворов с нижней критической точкой расслаивания (НКТР) и верхней критической точкой расслаивания (ВКТР). Вопрос этот имеет физический интерес, поскольку природа ВКТР и НКТР определенно различна, между тем оба явления относятся к фазовым переходам второго рода, и, следовательно, можно было бы ожидать одинакового закона изменения радиуса корреляции с температурой в этих различных случаях.

Для экспериментального исследования сформулированного вопроса мы избрали метод изучения спектра молекулярного рассеяния света как один из самых мощных методов изучения критических явлений. Чтобы определить коэффициент взаимной диффузии D и радиус корреляции r_c , необходимо измерить полуширину центральной поляризованной релеевской линии Γ , которая равна произведению квадрата волнового числа q ($q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$) на коэффициент взаимной диффузии [1, 2]

$$\Gamma = Dq^2, \quad (1)$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_c}, \quad (2)$$