

УДК 543.421

DOI: 10.17223/00213411/64/8/157

В.В. ТУРОВЦЕВ^{1,2}, А.Н. БЕЛОВ², М.Ю. ОРЛОВ², Е.М. ЧЕРНОВА²

ОПЕРАТОР ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ТОРСИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Получены аналитические выражения для матричных элементов оператора дипольного момента при внутреннем вращении. Предложены количественные меры для спектроскопических параметров переходов, привязанных к конкретным потенциальным ямам на поверхности потенциальной энергии (конформерам). Найденные соотношения проиллюстрированы численными примерами и диаграммами.

Ключевые слова: спектроскопия, внутреннее вращение, оператор дипольного момента, интенсивность перехода, вероятность состояния, мера локализации.

Введение

Внутримолекулярные движения большой амплитуды, в том числе внутреннее вращение [1], к настоящему времени изучены достаточно хорошо. Среди них основное внимание уделяется одномерному движению, так как анализ многомерных движений требует определения многомерного адиабатического потенциала – сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что при необходимой точности расчета свойств является довольно ресурсоемкой задачей.

Одномерное внутреннее вращение в криволинейных координатах описывается торсионным уравнением Шредингера [2]:

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \varphi} F(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \hat{V}_{\text{eff}}(\varphi) + \hat{V}(\varphi) \right] \psi(\varphi) = E \psi(\varphi), \quad (1)$$

где $V_{\text{eff}}(\varphi)$ – недифференциальная часть оператора кинетической энергии (псевдопотенциал); $F(\varphi)$ – структурная функция (зависимость кинематического коэффициента от двугранного угла φ); $V(\varphi)$ – адиабатический потенциал – одномерное сечение ППЭ вдоль φ ; ψ – амплитуда вероятности или волновая функция; E – энергия. Как правило, математическое ожидание $V_{\text{eff}}(\varphi)$ по величине не велико [3, 4] и либо зануляется, либо включается в $V(\varphi)$, тогда (1) переходит в

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \varphi} F(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \hat{V}(\varphi) \right] \psi(\varphi) = E \psi(\varphi). \quad (2)$$

Решение уравнения (2) в общем случае, когда $F(\varphi)$ и $V(\varphi)$ представлены тригонометрическими рядами

$$F(\varphi) = F_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \left(F'_m \cos(m\varphi) + F''_m \sin(m\varphi) \right); \quad (3)$$

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \left(V'_m \cos(m\varphi) + V''_m \sin(m\varphi) \right), \quad (4)$$

и в симметричном случае (если имеется какой-либо элемент симметрии, то $F'' = 0$ и $V'' = 0$)

$$F(\varphi) = F_0 + \sum_{m=1}^{\infty} F_m \cos(m\varphi); \quad (5)$$

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{m=1}^{\infty} V_m \cos(m\varphi), \quad (6)$$

ранее получено в действительных гармониках [5–7], в плоских волнах [8, 9] и в базисе функций Матье [10, 11].

Представление $\psi(\varphi)$ также, как и в [9], сделано в базисе (7) для состояний (l) и (k)

$$\psi^{(l)}(\varphi) = \sum_n C_n^{(l)} e^{in\varphi} \quad \text{или} \quad \psi^{(l)}(\varphi) = \sum_n (a_n + ib_n) e^{in\varphi}, \quad (7a)$$

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала
«Известия высших учебных заведений. Физика»
осуществляется на платформе
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>