

УДК 543.424.2, 544.51

ТЕОРИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ. НОВЫЙ ПОДХОД

© 2020 г. Л. А. Грибов*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*E-mail: l_gribov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2020 г.

После доработки 25.01.2020 г.

Принята к публикации 16.02.2020 г.

Показано, что эффект комбинационного рассеяния (КР) является результатом перехода между одним из стационарных уровней и виртуальным уровнем. Он возникает в результате действия внешнего поля в системе “молекула–поле”. Вводится понятие функции, отвечающей виртуальному состоянию. Вероятность перехода определяется матричным элементом, который имеет смысл математического ожидания оператора дипольного момента с функциями основного и виртуального состояний. Найдено выражение дипольного момента для объекта, состоящего из N ядер и одного электрона. Излагается алгоритм расчета.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, квантовая теория, спектры молекул

DOI: 10.31857/S0023119320040075

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментально комбинационное рассеяние выражается в том, что при взаимодействии совокупности молекул с монохроматическим электромагнитным полем с частотой ω не только сохраняется это поле, но появляются дополнительные составляющие с частотами $(\omega \pm \omega_{nk})$ при условии, что $\omega \neq \omega_{nk}$, где $\hbar\omega_{nk} = E_n - E_k$ – разность энергий стационарных уровней n и k молекулы.

Существуют две трактовки этого явления [1–6]. Первая объясняет его как двухквантовый процесс: поглощение кванта $\hbar\omega$ и излучение кванта $\hbar(\omega \pm \omega_{nk})$. Вторая – как трехквантовый процесс: поглощение кванта $\hbar\omega$, излучение кванта $\hbar(\omega \pm \omega_{nk})$ и поглощение колебательной энергии $\Delta E = E_n - E_k$. Первый подход является следствием теории возмущений второго порядка, а второй – третьего порядка. Можно, поэтому, сказать, что трактовка отражает применяемую математическую процедуру.

Обратимся к абстрактным понятиям. Спектр КР появляется только тогда, когда есть внешнее поле. Эту связь можно изобразить импликацией $A \rightarrow B$: событие A порождает событие B , или “если A , то B ”. Отличие классической физики от квантовой заключается в том, что если в классике переход A в B описывается непрерывной функцией (траектория, например, при переходе точки из первого положения в пространстве во второе), то в квантовой физике принципиальной является

дискретность. То, что происходит, если так можно сказать, в “промежутке” в принципе не наблюдается. Можно найти лишь вероятность перехода A в B , если производить много раз наблюдения A и B и следить за отношением числа случаев A и B . Событие B следует за событием A , что позволяет строить систему зависящих от времени уравнений. Например, для двух уровней: $dc_1/dt = -p_{12}c_1$, $dc_2/dt = p_{12}c_1$. Здесь p_{12} – вероятность перехода, а c_1 и c_2 – заселенности состояний A и B . При этом $c_1 + c_2 = \text{const}$. Траектории мы не получим, но развитие событий во времени найдется.

Ограничимся этим, чтобы подчеркнуть различие способов описания процесса во времени в классике и в квантовой физике. Логический “промежуток” между A и B в классике и в квантовой физике заполняется по-разному. Любая попытка конкретизировать p_{12} и тем самым ответить на вопрос “почему” требует уже использования математической модели, которая в принципе не может быть единственной. Это и проявляется в упомянутых выше трактовках явления КР. В равной мере возможными являются, следовательно, и другие методические подходы, которые могут оказаться более наглядными и понятными. Описанию одного из возможных подходов и посвящена эта статья.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исходим из того, что до облучения энергия ансамбля молекул равна $E_{\text{int}} = \sum_k c_k E_k$, где c_k – заселенности уровней. Сумма $\sum_k c_k = N$, где N – число молекул в ансамбле. Можно перейти к относительным заселенностям $c'_k = c_k/N$. Тогда $\sum_k c'_k = 1$.

При облучении ансамбля молекул электромагнитным полем возникает общий объект молекула–поле. При этом обе подсистемы (молекула и поле) взаимодействуют между собой. Это приведет как к изменению заселенностей уровней энергии молекул, так и к изменению вида поля. Эксперимент показывает, что поле с частотой ω превращается в поле с частотами ω и $(\omega \pm \omega_{nk})$.

Построим математическую модель явления, отправляясь для молекулы от зависящего от времени уравнения Шредингера с возмущением ΔH (оператор ΔH не содержит дифференцирования). Решение уравнения всегда может быть представлено в виде $\Psi(t) = \sum_k c_k(t) \phi_k(t)$. Здесь $\phi_k(t)$ – собственные функции уравнения Шредингера без возмущения. Для коэффициентов c_k получим при подстановке введенной суммы уравнение

$$i\dot{c} = [\exp(i\omega t)][\Delta H_{nm}][\exp(-i\omega t)]c.$$

Здесь c – матрица-столбец с элементами $c_k(t)$, $[\exp(i\omega t)]$ и $[\exp(-i\omega t)]$ – диагональные матрицы с элементами $\exp(i\omega_n t)$ и $\exp(-i\omega_n t)$, $[\Delta H_{nm}]$ – симметричная матрица с элементами $\Delta H_{nm} = \hbar^{-1} \int \phi_n \Delta H \phi_m dV$. Считаем, что собственные функции ϕ_n , ϕ_m стационарного уравнения действительны.

Электромагнитная волна не действует на одиночный заряд, а только на дипольный момент. На этом основании примем $\Delta H = \mu E \cos \omega t$, где μ – дипольный момент и E – вектор напряженности поля.

В базисе функций ϕ_k набор коэффициентов c_k полностью определяет состояние объекта. Можно, поэтому, считать, что это есть координаты в многомерном пространстве. Стационарное состояние будет тогда выражаться столбцом, в котором только один элемент, отвечающий данному состоянию, отличен от нуля и равен единице, а все остальные равны нулю.

Решение уравнения Шредингера зависит от начальных условий. Примем, что при $t = 0$

$$c^{(0)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix}. \text{ Тогда получим уравнение}$$

$$i\dot{c} = [\exp(i\omega t)][\Delta H_{nm}] \begin{bmatrix} \exp(-i\omega_1 t) \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} = [\exp(i\omega t)][\Delta H_{n1}]. \quad (1)$$

Здесь $[\Delta H_{n1}]$ – столбец с элементами $\Delta H_{n1} \exp(-i\omega_1 t)$. Для элементов столбца $\dot{c}$ найдем

$$i\dot{c}_n = \exp(i\omega_n t) \Delta H_{n1} \exp(-i\omega_1 t) = \mu E \cos \omega t (\cos \omega_{n1} t + i \sin \omega_{n1} t). \quad (2)$$

Символом ω_{n1} обозначена разность $(\omega_n - \omega_1)$. Оператор (μE) не влияет на результат, поэтому сейчас в выкладках его опускаем.

Используем метод последовательных приближений. Тогда для матричных элементов дополнительного к $c^{(0)}$ слагаемого в первом приближении получим

$$c_{n1} = \left[\frac{\sin(\omega - \omega_{n1})t}{\omega - \omega_{n1}} + \frac{\sin(\omega + \omega_{n1})t}{\omega + \omega_{n1}} \right] + F. \quad (3)$$

Здесь F – негармоническая составляющая. Видно, что при $\omega \rightarrow \omega_{n1}$ получится неопределенность $0/0$, раскрытие которой приводит к пропорциональности от времени. Учтем, что $\sum_n c_n^2 = 1$ в силу нормировки функции $\Psi(t)$. Поэтому, если один из коэффициентов растет, то он подавит все остальные. Это отвечает переходу из состояния 1 в состояние n . Назовем такой переход резонансом из-за сходства с классикой.

Пусть теперь $\omega = \text{const} \neq \omega_{n1}$. Тогда резонанс не возникнет.

Обратимся к эксперименту. Он показывает, что каким бы ни было значение ω все равно на шкале частот справа и слева от него на одном и том же расстоянии появляются линии спектра КР. Учитывая это, изменим начало координат, считая его совпадающим с ω . При $\omega = 0$ получим

$$\frac{\sin(-\omega_{n1})t}{-\omega_{n1}} = \frac{\sin \omega_{n1} t}{\omega_{n1}}. \quad (4)$$

В качестве новых координат ω' примем отклонения от ω .

Смена координат никак не изменит физический результат, но позволит, как мы увидим ниже, обнаружить новый эффект. Примем во внимание, что в силу симметрии матрицы $[\Delta H_{nm}]$

имеем $\omega_{n1} = \omega_{1n}$. Тогда слагаемое $\frac{\sin(\omega + \omega_{n1})t}{\omega + \omega_{n1}}$

можно заменить слагаемым $\frac{\sin(\omega' + \omega_{1n})t}{\omega' + \omega_{1n}}$. Эле-

менты ω_{1n} есть константы. При увеличении ω' от нуля вправо промежуток между ω' и ω_{1n} стремится к нулю. Снова получаем неопределенность $0/0$

пропорциональную времени и, следовательно, возможность резонанса и перехода $c^{(0)}$ к состоянию n . При этом если ранее рассматривался первый столбец матрицы $[\Delta H_{nm}]$, то теперь – первая строка. Становятся возможными переходы между уровнями, но уже для всех c_n , начиная с $n = 2$.

Условия резонанса находятся в результате решения нестационарного уравнения Шредингера при периодическом возмущении и зависят только от $\cos\omega t$.

Вероятности переходов между уровнями определяются матричными элементами $\int \varphi_n \mu \varphi_m dV$, где φ_n и φ_m – функции комбинирующих состояний. Эти функции и оператор μ в разных координатах будут, разумеется, разными. Найдем выражение для μ в естественных координатах.

Введем центр положительных зарядов $\mathbf{R} = \sum_k z_k \mathbf{r}_k$, где k – индекс ядра, z_k – относительные заряды, равные отношению зарядов ядер к полному заряду их совокупности, $\mathbf{r}_k$ – радиус-векторы ядер. Важно, что сумма $\sum_k z_k = 1$.

Дипольный момент электрона, деленный на заряд электрона, относительно центра $\mathbf{R}$ есть $\mu = (\mathbf{r}_0 - \mathbf{R})$, где $\mathbf{r}_0$ – радиус-вектор электрона в координатах Якоби. Введем векторы $s_k \mathbf{e}_k$, где s_k – расстояние от k -го ядра до электрона и $\mathbf{e}_k$ – единичный направляющий вектор, проведенный от k -го ядра до электрона. В результате получим $\mu = \sum_k z_k s_k \mathbf{e}_k$. Вектор μ инвариантен относительно поступательных смещений ядер и, инвариантен по модулю, относительно вращений молекулы, как целого.

Воспользуемся матричной символикой и запишем $\mu = z'[\mathbf{se}]$. Здесь $[\mathbf{se}]$ – матрица-столбец всех значений $s_k \mathbf{e}_k$ и z' – матрица-строка зарядов z_k . Определим $\mu^2 = z'([\mathbf{se}][\mathbf{se}'])z$. Произведение $([\mathbf{se}][\mathbf{se}'])$ есть квадратная симметричная матрица с элементами

$$(i, j) = s_i s_j \cos(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \frac{1}{2}(s_i^2 + s_j^2) - \frac{1}{2}L_{ij}^2, \quad (5)$$

где L_{ij}^2 – расстояние между атомами i и j . Использована теорема косинусов. Видно, что μ^2 зависит от квадратов координат.

В многомерном пространстве независимых координат s_k компоненты μ есть квадратные корни коэффициентов при s_i^2 . Индексы i и j меняются от 1 до N (N – число атомов). Суммы $s_i^2 + s_j^2$ симметричны относительно i и j . Суммирование по i при заданном j даст то же самое, что суммирование по j при заданном i . Обе эти операции имеют смысл суммирования элементов матрицы $([\mathbf{se}][\mathbf{se}'])$ вдоль строки или столбца. Эти суммы

одинаковы для столбца (i, j) и строки (j, i) . В результате получим простое выражение для компонент μ по осям координат s_k :

$$\mu_k = \left(z_k^2 + z_k \sum_i z_i \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где $i \neq k$. Дипольный момент нескольких электронов равен сумме их моментов.

Учтем теперь, что ядра атомов никогда не находятся в покое. Даже в основном состоянии есть так называемые нулевые колебания. Это позволяет записать радиус вектор $\mathbf{r}_k$ для ядра в виде суммы $[\mathbf{r}_k(0) + \delta \mathbf{r}_k]$. Здесь $\delta \mathbf{r}_k$ – смещение ядра от положения равновесия $\mathbf{r}_k(0)$. В качестве координат ядер примем нормальные координаты Q .

Соотношение приращений декартовых и нормальных координат передается формулой $\delta \mathbf{r} = \mathbf{B}_{\text{inv}} \delta Q$. Здесь $\delta \mathbf{r}$ – матрица-столбец декартовых координат – смещений ядер из положений равновесия при изменении нормальных координат (столбец δQ). Матрица $\mathbf{B}_{\text{inv}}$ прямоугольная с числом строк, равным числу атомов N , и числом столбцов, равным $(3N - 6)$ [7, 8]. Координаты s_k будем отсчитывать от равновесных положений ядер. Тогда

$$\mu = \sum_k z_k s_k \mathbf{e}_k + z_k B_{\text{inv}}^{(k)} \delta Q_k + \mu(0). \quad (7)$$

Здесь $B_{\text{inv}}^{(k)}$ – k -я строка матрицы $\mathbf{B}$ и δQ – столбец нормальных координат. Получается наглядное разделение переменных. При вычислении матричного элемента для перехода между уровнями слагаемое $\mu(0)$ зануляется.

КР с вероятностью 100% возникает в том случае, когда действует поле с квантами $\hbar\omega$. При этом все линии появляются одновременно. При взаимодействии молекулы с квантом $\hbar\omega$ образуется объект с энергией $E_1 + \hbar\omega$, где E_1 – энергия основного состояния. Отвечающая этому объекту волновая функция всегда может быть представлена в форме $\Psi(t) = \sum_k c_k(t) \varphi_k(t)$. Энергию возбужденной молекулы можно считать энергией уровня. Его принято называть виртуальным. Виртуальное состояние сохраняется все время, пока сохраняется облучение. Волновая функция такого квазистационарного состояния должна быть нормирована. Функции $\varphi_k(t)$ ортонормированы.

Поэтому $\sum_k c_k^2 = 1$. Зависимость от t исчезает при усреднении по времени. На этом основании примем для элементов c_k виртуального уровня выражения:

$$c_{nl} = \mu E \left(\frac{1}{\omega' - \omega_{nl}} + \frac{1}{\omega' + \omega_{ln}} \right). \quad (8)$$

Спектр КР наблюдается в виде линий излучения, отвечающих переходам с виртуального уровня на все нижележащие невозбужденной молекулы. Если ω не сильно отличается от первого электронного, то переходы совершаются на колебательные уровни.

Вероятность каждого такого перехода будет связана с матричным элементом дипольного момента. Он будет иметь вид

$$\int \sum_n (\mu E) \left(\frac{1}{\omega' - \omega_{nl}} + \frac{1}{\omega' + \omega_{nl}} \right) \phi_n(\mu E) \phi_m dV. \quad (9)$$

Здесь ϕ_n — функции стационарной задачи. Символ m означает уровень, на который совершается переход. Произведение $(\mu E)(\mu E)$ можно записать в виде: $(E' \mu \mu' E)$. Использована матричная символика. Произведение $(\mu \mu')$ есть квадратная симметричная матрица. Ее элементы зависят от s_k и Q_n . Поэтому порядок ее равен сумме координат s_k с учетом числа электронов и числа нормальных координат.

Все элементы легко вычисляются. При этом надо с самого начала пользоваться электронно-колебательными функциями.

Оператор возмущения, как было сказано выше, содержит две составляющих — дипольный момент μ и $\cos \omega t$. Именно $\cos \omega t$ определяет области резонансных переходов между стационарными

уровнями. Эти области не зависят от значений дипольного момента. При отсутствии резонанса, т.е. когда частота падающей волны отличается от всех значений стационарных уровней энергии, возмущение проявляется в виде появления виртуального уровня. В результате зависимость матричного элемента от дипольного момента становится более сложной. В качестве оператора будет выступать матрица, или тензор второго порядка, в тех координатах, которые используются в задаче.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал, 2001.
2. *Гайтлер В.* Квантовая теория излучения. М.: Изд. ИЛ, 1956.
3. *Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Теоретическая физика. Т. IV. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1974.
4. *Бенуэлл К.* Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
5. *Banwell C.N., McCash E.M.* Fundamentals of Molecular Spectroscopy. London, N.Y.: McGraw-Hill, 1994.
6. *Keresztury G.* Raman spectroscopy: Theory, Handbook of Vibrational Spectroscopy. 1. Chichester: Wiley, 2002.
7. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
8. *Грибов Л.А.* Колебания молекул. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009.