

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Физический факультет

УТВЕРЖДЕНО:
Декан физического факультета
С.Н. Филимонов

Рабочая программа дисциплины

Теоретические основы молекулярной спектроскопии

по направлению подготовки

03.03.02 Физика

Направленность (профиль) подготовки :

Фундаментальная физика

Форма обучения

Очная

Квалификация

Бакалавр

Год приема

2023

СОГЛАСОВАНО:
Руководитель ОП
О.Н. Чайковская

Председатель УМК
О.М. Сюсина

Томск – 2023

1. Цель и планируемые результаты освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины является формирование следующих компетенций:

ОПК-2 Способен проводить научные исследования физических объектов, систем и процессов, обрабатывать и представлять экспериментальные данные.

ПК-1 Способен проводить научные исследования в выбранной области с использованием современных экспериментальных и теоретических методов, а также информационных технологий.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

ИОПК 2.2 Анализирует и интерпретирует экспериментальные и теоретические данные, полученные в ходе научного исследования, обобщает полученные результаты, формулирует научно обоснованные выводы по результатам исследования.

ИПК 1.1 Собирает и анализирует научно-техническую информацию по теме исследования, обобщает научные данные в соответствии с задачами исследования.

2. Задачи освоения дисциплины

– Освоить математический аппарат квантовой молекулярной спектроскопии и базовые модели описания молекулярных свойств.

– Научиться применять понятийный аппарат молекулярной спектроскопии для решения практических задач профессиональной деятельности.

3. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина относится к Блоку 1 «Дисциплина (модули)».

Дисциплина относится к части образовательной программы, формируемой участниками образовательных отношений, предлагается обучающимся на выбор.

4. Семестр(ы) освоения и форма(ы) промежуточной аттестации по дисциплине

Седьмой семестр, зачет

Восьмой семестр, экзамен

5. Входные требования для освоения дисциплины

Для успешного освоения дисциплины требуются результаты обучения по следующим дисциплинам: математический анализ, квантовая механика, теория симметрии.

6. Язык реализации

Русский

7. Объем дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 з.е., 144 часов, из которых:

– лекции: 32 ч. (семестр 7) и 24 ч. (семестр 8);

– практические занятия: 16 ч. (семестр 7);

в том числе практическая подготовка: 16 ч.

Объем самостоятельной работы студента определен учебным планом.

8. Содержание дисциплины, структурированное по темам

Тема 1. Введение в молекулярную спектроскопию.

Предмет и объект исследования молекулярной спектроскопии. Типы спектров. Внутренняя и поступательная типы энергий молекул. Коэффициенты Эйнштейна. Закон Бугера-Ламберта-Бера.

Тема 2. Понятие спектральной линии и её ширины.

Параметры спектральной линии. Форма контура. Ширина линии. Механизмы уширения спектральных линий (естественное, столкновительное и доплеровское). Примеры извлечения ширины спектральной линии из экспериментального спектра.

Тема 3. Основы математического аппарата молекулярной спектроскопии.

Уравнение Шрёдингера. Постулаты квантовой механики. Свойства эрмитовых операторов. Матричное представление. Собственные значения и собственные вектора. Вариационный принцип. Разделение поступательного и молекулярных движений. Полный молекулярный гамильтониан. Приближение Борна-Оппенгеймера. Разбор понятия электронного состояния на примере молекулы кислорода.

Тема 4. Метод Хартри-Фока, атомные и молекулярные орбитали.

Ядерный и электронный спин. Принцип Паули. Спин-орбиталь. Слэтеровский детерминант. Метод Хартри-Фока. Атомные и молекулярные орбитали. Связанные и несвязанные орбитали. Сигма- и пи-связь. НОМО и LUMO орбитали. Гибридизация орбиталей на примере молекул углеводородов.

Тема 5. Методы пост-Хартри-Фока и их реализация в известных программных пакетах.

Корреляционная энергия. Метод конфигурационного взаимодействия. Возбуждённые детерминанты. Теорема Бриллюэна. Согласованность размеров. Поправки Дэвидсона и Попла. Метод связанных кластеров. Методы теории возмущений Меллера-Плессе. Мультиреференсные методы. Понятие базисного набора. Корреляционно-согласованные базисные наборы Даннинга. Пакеты программ по квантово-химическим методам и пример работы с ними.

Тема 6. Основы колебательного движения.

Определение колебательного движения. Типы колебательных движений. Молекулярно-фиксированная система координат. Внутренние координаты. Колебательная энергия. Кинетический оператор во внутренних координатах. Выражение внутренних координат через декартовы. G -матрица. Квантовый гармонический осциллятор во внутренних координатах.

Тема 7. Разделение колебательных и вращательных движений.

Условия Эккарта. Углы Эйлера. Системы координат Эккарта и главных моментов инерции. Примеры расчёта углов Эйлера для равновесной и деформированной конфигураций молекул.

Тема 8. Нормально-модовые координаты.

Определение нормальных (или нормально-модовых) координат и их свойства. Линеаризованные внутренние координаты. B , G и F – матрицы. Взаимосвязь внутренних и нормальных координат. Вывод нормальных координат на примере молекулы озона. Квантовый гармонический осциллятор многоатомной молекулы в нормально-модовых координатах. Примеры расчёта энергий колебательных уровней молекул в гармоническом приближении.

Тема 9. Ангармонизм.

Природа ангармонизма в колебательных движениях молекул. Учёт ангармонизма в рамках нормально-модовых координат. Связь нормальных координат с операторами рождения и уничтожения. Аналитические формулы расчёта матричных элементов

нормально-модовых координат в произвольной степени. Квадратурные формулы расчёта матричных элементов. Пример вариационного расчёта энергий колебательных уровней с учётом ангармонизма высокого порядка. Анализ влияния числа базисных функций на сходимость решения. Анализ волновых функций. Разбор понятия колебательного состояния.

Тема 10. Осциллятор Морзе.

Поверхность потенциальной энергии. Потенциал и осциллятор Морзе. Аналитические и численные формулы расчёта матричных элементов гамильтониана осциллятора Морзе. Связанные состояния. Разложение по степеням координаты Морзе. Пример вариационного решения уравнения Шрёдингера с потенциалом типа Морзе. Анализ скорости сходимости решения от числа базисных функций в сравнении с нормально-модовым подходом.

Тема 11. Полный и вращательный угловые моменты молекулы.

Задание углов Эйлера. Определение углового момента. Полный и вращательный угловые моменты молекулы. Оператор вращательного углового момента. Взаимосвязь с углами Эйлера. Матрица направляющих косинусов. Коммутативные свойства операторов проекции вращательного углового момента и их матричные элементы. Понижающий и повышающий операторы.

Тема 12. Главные моменты инерции и классификация молекул на их основе.

Моменты инерции. Главные и центробежные моменты инерции молекулы. Типы соответствий молекулярных осей и осей главных моментов инерции. Классификация молекул по величине главных моментов инерции. Классическое выражение для вращательной энергии. Вращательный гамильтониан в приближении жёсткого волчка. Вращательные постоянные.

Тема 13. Симметричные и сферические волчки.

Сплюснутые и вытянутые симметричные волчки. Линейные многоатомные молекулы. Колебательный угловой момент. Сферический волчок.

Тема 14. Молекулы типа асимметричный волчок.

Асимметричный волчок. Параметр асимметричности. Взаимосвязь с симметричным волчком. Симметризованный вращательный базис. Матричные элементы гамильтониана асимметричного волчка.

Тема 15. Дипольные переходы.

Понятие электрического диполя. Полярные и неполярные молекулы. Сила линии. Моменты переходов. Разрешённые и запрещённые переходы. Правила отбора. Расчёт моментов переходов в нулевом приближении. Колебательный момент перехода.

Тема 16. Интенсивность спектральной линии.

Функция дипольного момента в нормальных координатах. Связь вероятностей переходов с производными функции дипольного момента по нормально-модовым координатам. Вращательные переходы. Статистика Максвелла-Больцмана. Статистические суммы и статистические веса. Интенсивность спектральной линии.

Тема 17. Колебательно-вращательный гамильтониан для полужёстких молекул.

Вывод колебательно-вращательного гамильтониана для полужёстких молекул с использованием понятий нормально-модовых координат, операторов ровибронного

углового, колебательного углового и орбитальных моментов. Определение параметров Кориолисова взаимодействия и матрицы обратных моментов инерции.

Тема 18. Симметрия и ровибронные координаты.

Трансформация электронных, колебательных и вращательных координат под действием операций симметрии точечной и перестановочной групп. Определение симметрии электронного, колебательного и вращательного состояний.

Тема 19. Колебательно-вращательное взаимодействие.

Причины возникновения колебательно-вращательного взаимодействия в многоатомных молекулах (ангармонизм, центробежное искажение и эффект Кориолиса). Влияние симметрии операторов взаимодействия и квантовых чисел на тип резонансного взаимодействия (Ферми, Дарлинг–Деннисона и Бирса).

Тема 20. Эффективные гамильтонианы.

Применение метода контактных преобразований для получения эффективных колебательно-вращательных гамильтонианов для близкорасположенных резонирующих состояний. Понятие полиадного числа и колебательной редукции. Эффективный колебательный гамильтониан. Вращательная редукция. A - и S -редуцированные вращательные гамильтонианы (Уотсона). Эффективные операторы взаимодействия.

Тема 21. Вибронное взаимодействие.

Влияние симметрии электронных и колебательных состояний на взаимодействие между колебательными и электронными уровнями энергии молекулы. Адиабатические и неадиабатические поверхности потенциальной энергии. Связь угла смешивания с неадиабатическими матричными элементами взаимодействия. Понятие адиабатических и неадиабатических поправок. Примеры применения процедуры диабатизации на основе *ab initio* методов.

Тема 22. Тонкая структура спектра.

Полный вид оператора Брейта-Паули. Скалярный релятивистский эффект, спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействия. Правила отбора. Расщепление уровней энергии мультиплетных состояний. Примеры *ab initio* расчётов матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия.

Тема 23. Эффект Ренне-Тейлора.

Правила отбора для вращательно-электронного взаимодействия. Переупорядочивание вращательных уровней энергии. Примеры учёта эффекта Ренне-Тейлора на основе *ab initio* методов.

9. Текущий контроль по дисциплине

Текущий контроль по дисциплине осуществляется путем контроля посещаемости, проведения практических работ и тестов по лекционному материалу и фиксируется в форме контрольной точки не менее одного раза в семестр. Оценочные материалы текущего контроля размещены на сайте ТГУ в разделе «Информация об образовательной программе» – <https://www.tsu.ru/sveden/education/eduop/>.

10. Порядок проведения и критерии оценивания промежуточной аттестации

Зачет в первом семестре проводится по результатам выполнения текущего контроля по дисциплине.

Экзамен во втором семестре проводится в письменной форме по билетам. Продолжительность экзамена 1,5 часа. Каждый билет содержит по два устных вопроса и одну задачу, проверяющих усвоение тем образовательной программы и наличие компетенций в соответствии с ИОПК-2.2 и ИПК-1.1.

Оценочные материалы для проведения промежуточной аттестации размещены на сайте ТГУ в разделе «Информация об образовательной программе» – <https://www.tsu.ru/sveden/education/eduop/>.

11. Учебно-методическое обеспечение

а) Ссылка на страницу курса в электронном университете «Moodle»: <https://moodle.tsu.ru/course/view.php?id=22001>

б) Оценочные материалы текущего контроля и промежуточной аттестации по дисциплине (<https://www.tsu.ru/sveden/education/eduop/>).

в) План семинарских / практических занятий по дисциплине.

12. Перечень учебной литературы и ресурсов сети Интернет

а) основная литература:

– Bernath P.F. Spectra of Atoms and Molecules / NY: Oxford University Press.1995.400p.
– Bunker P.R., Jensen P. Fundamentals of Molecular Symmetry / London: IOP Publishing.2005.358p.

– Atkins P.W., Friedman R.S. Molecular Quantum Mechanics / PWA: Oxford.1996.545p.
– Papousek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational-Rotational Spectra: Theory and Applications / NY: Elsevier.1982.323p.

б) дополнительная литература:

– Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия / М: Издательство «Мир».1981.451с.

– Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / М.: «Мир».1985. 384с.

в) ресурсы сети Интернет:

– Информационная система SPECTRA: <https://spectra.iao.ru>

– Спектроскопическая база HITRAN: <https://hitran.org>

13. Перечень информационных технологий

а) лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение:

– Microsoft Office Standart 2013 Russian: пакет программ. Включает приложения: MS Office Word, MS Office Excel, MS Office PowerPoint, MS Office On-eNote, MS Office Publisher, MS Outlook, MS Office Web Apps (Word Excel MS PowerPoint Outlook);

– публично доступные облачные технологии (Google Docs, Яндекс диск и т.п.).

б) информационные справочные системы:

– Электронный каталог Научной библиотеки ТГУ – <http://chamo.lib.tsu.ru/search/query?locale=ru&theme=system>

– Электронная библиотека (репозиторий) ТГУ – <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Index>

– ЭБС Лань – <http://e.lanbook.com/>

– ЭБС Консультант студента – <http://www.studentlibrary.ru/>

– Образовательная платформа Юрайт – <https://urait.ru/>

– ЭБС ZNANIUM.com – <https://znanium.com/>

– ЭБС IPRbooks – <http://www.iprbookshop.ru/>

14. Материально-техническое обеспечение

Аудитории для проведения занятий лекционного типа.

Аудитории для проведения занятий семинарского типа, индивидуальных и групповых консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации.

Помещения для самостоятельной работы, оснащенные компьютерной техникой и доступом к сети Интернет, в электронную информационно-образовательную среду и к информационным справочным системам.

15. Информация о разработчиках

Егоров Олег Викторович, канд. физ.-мат. наук, Томский государственный университет, кафедра оптики и спектроскопии, доцент.