Математическое дополнение

1.ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА ИНТЕГРАЛОВ.

1. Интеграл перекрывания $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a^*(x,y,z)\chi_b(x,y,z)d\tau$.

$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_a}$, $\chi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_b}$ (АО 1s атома H).

Перейдем к эллиптическим координатам.

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \quad (1 \le \mu < \infty);$$
$$\nu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad (-1 \le \nu \le 1);$$
$$\varphi = (0 \div 2\pi);$$
$$d\tau = dxdydz = \frac{R^3}{8}\left(\mu^2 - \nu^2\right)d\mu d\nu d\varphi.$$

$$S_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \frac{1}{\pi}\int e^{-(r_a + r_b)}d\tau = \frac{R^3}{8\pi}\int_1^\infty\int_{-1}^1\int_0^{2\pi}\left(\mu^2 - \nu^2\right)e^{-\mu R}d\mu d\nu d\varphi =$$
$$= \frac{2\pi R^3}{8\pi}\int_1^\infty\int_{-1}^1 \mu^2 e^{-\mu R}d\mu d\nu - \frac{2\pi R^3}{8\pi}\int_1^\infty\int_{-1}^1 \nu^2 e^{-\mu R}d\mu d\nu$$

Знаем, что

$$\boxed{\begin{aligned} &\int x^2 e^{ax}dx = e^{ax}\left[\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3}\right] \\ &\int e^{ax}dx = \frac{1}{a}e^{ax} \\ &\int x^2 dx = \frac{1}{3}x^3 \end{aligned}}$$

Тогда получим:

$$\frac{R^3}{4}\left\{e^{-R\mu}\left[-\frac{\mu^2}{R} - \frac{2\mu}{R^2} - \frac{2}{R^3}\right]\Big|_1^\infty\right\}\left\{\nu\Big|_{-1}^1\right\} - \frac{R^3}{4}\left\{-\frac{1}{R}e^{-R\mu}\Big|_1^\infty\right\}\left\{\frac{1}{3}\nu^3\Big|_{-1}^1\right\} =$$
$$= \frac{R^3 \cdot 2}{4}e^{-R}\left(\frac{1}{R} + \frac{2}{R^2} + \frac{2}{R^3}\right) + \frac{2 \cdot R^3}{3 \cdot 4 \cdot R}e^{-R} = e^{-R}\left(\frac{R^2}{2} + R + 1\right)$$

2. Интегралы электронно-ядерного взаимодействия

$$\langle \chi_a | \frac{1}{r_b} | \chi_a \rangle = \int \chi_a^*(x,y,z)\frac{1}{r_b}\chi_a(x,y,z)d\tau.$$

χ_a - АО водорода: $\chi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_a}$.

В эллиптических координатах μ, ν, φ $r_a = R(\mu + \nu)/2$, $r_b = R(\mu - \nu)/2$ и интеграл запишется следующим образом:

$$\int_1^{\infty}\int_{-1}^{1}\int_0^{2\pi}\frac{R^3}{8\pi}\left(\mu^2-\nu^2\right)\frac{2e^{-R(\mu+\nu)}}{\left(\mu-\nu\right)R}d\mu d\nu d\varphi=\frac{R^2}{4\pi}\int_1^{\infty}\int_{-1}^{1}\int_0^{2\pi}\left(\mu+\nu\right)e^{-R(\mu+\nu)}d\mu d\nu d\varphi=$$

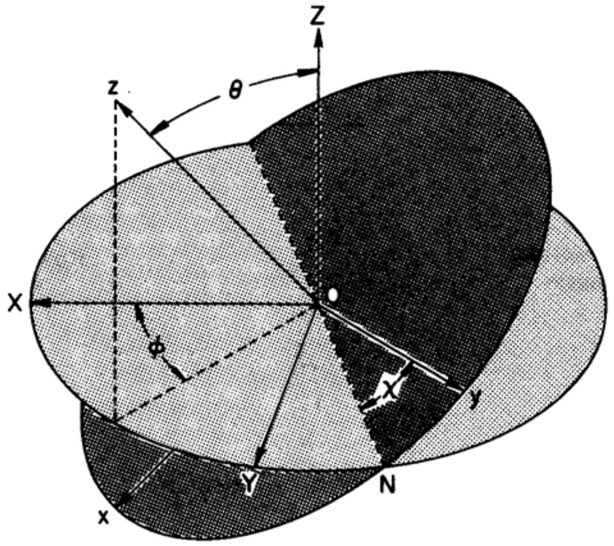
$$=\frac{R^2}{2}\int_1^{\infty}\int_{-1}^{1}\left(\mu+\nu\right)e^{-R(\mu+\nu)}d\mu d\nu=\frac{R^2}{2}\left\{\int_{-1}^{1}\left[\int_1^{\infty}\mu\cdot e^{-\mu R}d\mu\right]e^{-\nu R}d\nu+\int_{-1}^{1}\left[\int_1^{\infty}e^{-\mu R}d\mu\right]\nu e^{-\nu R}d\nu\right\}=$$

$$=\frac{1}{R}\left\{1-e^{-2R}\left(1+R\right)\right\}.$$

Аналогичным образом можно вычислить интеграл $\left\langle\chi_a\left|\frac{1}{r_b}\right|\chi_b\right\rangle$, который называют резонансным интегралом электронно-ядерного взаимодействия:

$$\left\langle\chi_a\left|\frac{1}{r_b}\right|\chi_b\right\rangle=\frac{2\cdot R^3}{8\pi R}\int_1^{\infty}\int_{-1}^{1}\int_0^{2\pi}\frac{\left(\mu^2-\nu^2\right)e^{-\mu R}}{\left(\mu-\nu\right)}d\mu d\nu dr=e^{-R}\left(1+R\right).$$

2.УГЛЫ ЭЙЛЕРА.



1. Вращаем систему XYZ против часовой стрелки на угол φ вокруг Z так, что Y переходит в линию узлов N.

R_z РИСУНОК

$$R_2=\begin{pmatrix}\cos\varphi & \sin\varphi & 0\\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\begin{vmatrix}x'\\ y'\\ z'\end{vmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\varphi & \sin\varphi & 0\\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{vmatrix}X\\ Y\\ Z\end{vmatrix}.$$

2. Вращаем на угол ϑ вокруг линии узлов, т.е. y', чтобы ось Z совместить с 3.

$$\begin{vmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta & 0 & -\sin\vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\vartheta & 0 & \cos\vartheta \end{pmatrix} \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix}.$$

3. Вращение против часовой стрелки на χ вокруг оси 3, пока узловая линия не перейдет в у.

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\chi & \sin\chi & 0 \\ -\sin\chi & \cos\chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{vmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{vmatrix}$$

или $\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = R_3(\chi) R_N(\vartheta) R(\varphi) \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix}.$

Если перемножить матрицы, то получим:

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\varphi\cos\vartheta\cos\chi - \sin\varphi\sin\chi & -\cos\varphi\cos\vartheta\sin\chi - \sin\varphi\cos\chi & \cos\varphi\sin\vartheta \\ -\cos\varphi\cos\vartheta\sin\chi - \sin\varphi\cos\chi & -\sin\varphi\cos\vartheta\sin\chi + \cos\varphi\sin\chi & \sin\varphi\cos\vartheta \\ \cos\varphi\sin\vartheta & \sin\varphi\sin\vartheta & \cos\vartheta \end{pmatrix} \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \widehat{R} \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = R^{-1} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} \quad \boxed{R^{-1} = R^T}$$

или

$$\begin{vmatrix} J_X \\ J_Y \\ J_Z \end{vmatrix} = R^{-1} \begin{vmatrix} J_a \\ J_b \\ J_c \end{vmatrix}$$

$$\Phi(\varphi, \vartheta, \chi)$$

Можно получить операторы J_X, J_y, J_Z и J_x, J_y, J_z (или J_a, J_b, J_c), явно выраженные через углы Эйлера:

$$J_X = -i\cos\varphi\left[-\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\chi}\right] + i\sin\frac{\partial}{\partial\vartheta};$$

$$J_Y = -i\sin\varphi\left[-\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\chi}\right] - i\cos\frac{\partial}{\partial\vartheta};$$

$$J_Z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi};$$

$$J_x\left(J_a\right) = -i\cos\chi\left[\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\chi} - \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] - i\cos\chi\frac{\partial}{\partial\vartheta};$$

$$J_y\left(J_b\right) = -i\sin\chi\left[\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\chi} - \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] - i\cos\vartheta;$$

$$J_z\left(J_c\right) = -i\frac{\partial}{\partial\chi}.$$

Так как операторы J^2, J_Z, $J_z\left(J_c\right)$ коммутируют, то они имеют общие собственные функции, которые называют функциями Вигнера D^J_{MK} или обобщенными сферическими функциями.

По определению

$$J^2 D^J_{MK} = J\left(J+1\right)D^J_{MK}$$

$$J_Z D^J_{MK} = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}D^J_{MK} = MD^J_{MK}$$

$$J_z D^J_{MK} = -i\frac{\partial}{\partial\chi}D^J_{MK} = KD^J_{MK}$$

и $D^J_{MK} = e^{iM\varphi}e^{iK\chi}\cdot d^J_{MK}\left(\vartheta\right)$, где J, M, K - целые.

$$J = 0,1,...;$$
$$M = J \div -J;$$
$$K = J \div -J.$$