

Гармонический осциллятор. Колебательное и вращательное возбуждения молекул

27. Применим теперь наш приближенный метод к одной из наиболее важных задач о собственных значениях, а именно к задаче об уровнях энергии одномерного гармонического осциллятора. В данном случае потенциал

$$V(x) = (K/2) x^2, \quad (27a)$$

где K — «жесткость пружины». Если m — масса частицы, то круговая частота колебаний ω_0 , согласно классической теории, равна

$$\omega_0 = \sqrt{K/m}. \quad (27b)$$

Для применения описанного в п. 26 приближенного метода необходимо начать с определения координат точек поворота. Они расположены симметрично по отношению к началу координат, и мы обозначим их через $x_1 = -x_0$ и $x_2 = x_0$. В согласии с (26a), имеем

$$x_0(E) = \sqrt{2E/K}, \quad E = (K/2) x_0^2. \quad (27)$$

Теперь найдем определяемую формулой (26b) функцию $g(E)$:

$$g(E) = \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{2m[E - V(x)]} = \int_{-x_0}^{+x_0} dx \sqrt{Km(x_0^2 - x^2)}. \quad (27d)$$

Переходя к новой переменной θ с помощью подстановки $x = x_0 \sin \theta$, получаем

$$g(E) = 2\sqrt{Km} x_0^2 \int_0^{\pi/2} d\theta \cos^2 \theta = \pi E \sqrt{m/K}, \quad (27e)$$

где x_0 исключено с помощью равенства (27c). Подставляя полученное выражение для $g(E)$ в (26c), получаем для энергии E_n $(n+1)$ -го стационарного состояния гармонического осциллятора весьма простое выражение:

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega_0; \quad (27f)$$

десь $n = 0, 1, 2, \dots$ — любое целое неотрицательное число.

28. Точное решение уравнения Шредингера (4b) дает в случае гармонического осциллятора, т. е. для потенциала $V(x)$, определяемого формулой (27a), такой же результат (27f).

В этой книге нас не интересуют точные решения уравнения Шредингера, и мы не будем искать точного решения задачи о гармоническом осцилляторе. Благодаря замечательной случайности наш приближенный метод дает совершенно точный результат.

На рис. 28А показана схема уровней (слева) и потенциальная функция (справа) гармонического осциллятора. Мы видим [это следует из формулы (27f)], что интервал энергий между смежными уровнями остается постоянным. (Это свойство уровней называется *эквилидистантностью*.) На рис. 28А за нулевой уровень энергии

выбрано дно потенциальной ямы. Разумеется, такой выбор произволен.

Если осциллирующая частица обладает зарядом, то следует ожидать радиационных переходов между различными уровнями. Таким образом, если принять во внимание процессы излучения, уровни энергии для $n > 0$ перестают быть совершенно стабильными. Можно показать, что для электрических дипольных переходов правило отбора заключается в том, что квантовое число n может меняться на единицу. Частота испущенных квантов совпадает с классическим значением ω_0 для любых переходов такого рода. Такой же результат следует и из классической теории.

29. Теория гармонического осциллятора имеет в физике весьма большое значение, потому что уравнения движения многих, внешне непохожих физических систем формально эквивалентны уравнениям движения системы гармонических осцилляторов, очень слабо взаимодействующих друг с другом. В первом приближении, когда взаимодействием между осцилляторами пренебрегают, квантовая теория таких систем математически эквивалентна весьма простой теории для системы совершенно независимых гармонических осцилляторов. Последняя система допускает весьма простой анализ, так как каждый осциллятор ведет себя так, как если бы остальных осцилляторов не было. Очевидно, что, если мы можем описать поведение одного из них, мы можем описать и поведение любого их числа.

В качестве примеров таких систем укажем на электромагнитное поле, на упругое колеблющееся твердое тело и на различные квантовые поля. Отметим также, что все молекулы имеют колебательные степени свободы, свойства которых с хорошим приближением описываются теорией гармонического осциллятора. Выражаясь с большей общностью, можно сказать, что теория гармонического осциллятора применима к системам, которые удовлетворяют *линейным* или *приближенно линейным* уравнениям движения.

30. На рис. 30А показано, что колебания реальной молекулы, а именно молекулы водорода, имеют *приближенно* гармонический характер. В молекуле водорода оба протона могут колебаться друг относительно друга. Такие колебания можно объяснить с помощью некоторого эффективного потенциала взаимодействия, показанного на рис. 30А, где кривая дает зависимость потенциальной энергии системы от расстояния между обоими протонами молекулы водорода. Существование и форма такого эффективного потенциала хорошо объясняются теорией, и ниже мы рассмотрим это объяснение. Для изучения колебательных состояний молекулы H_2 или любой

обладает зарядом, то следует ожидать радиационных переходов между различными уровнями.

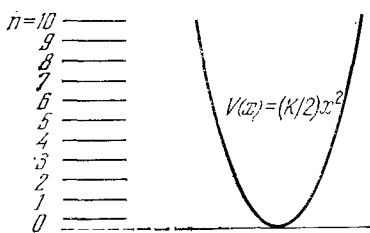


Рис. 28А. Потенциал и уровни энергии гармонического осциллятора. Измеренная от дна потенциальной «ямы» энергия $(n+1)$ -го уровня равна $E_{n+1} = (n+1/2)\hbar\omega_0$, где ω_0 — классическая частота. Метод ВКБ дает тот же результат, что и строгая теория

другой двухатомной молекулы мы должны, таким образом, прежде всего определить эффективный потенциал, после чего найти уровни энергии колебательных состояний, решив одномерное уравнение Шредингера для такого потенциала.

Как и раньше (рис. 28А), мы выбираем за начало отсчета энергии «дно» потенциальной ямы. Предположим, что если расстояние между протонами r стремится к нулю, то потенциал стремится к

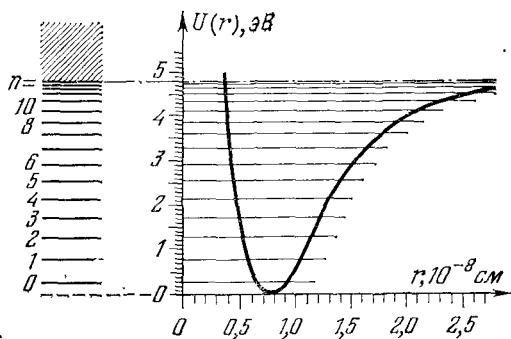


Рис. 30А. Эффективный потенциал взаимодействия между ядрами молекулы водорода (справа) и соответствующая схема уровней (слева). При небольших энергиях возбуждения молекула ведет себя подобно гармоническому осциллятору. Вблизи минимума кривая потенциальной энергии мало отличается от параболы и нижние уровни близки к уровням гармонического осциллятора (рис. 28А). По мере увеличения расстояния между ядрами потенциальная энергия стремится к постоянному значению, к которому примыкает область непрерывного спектра, соответствующая диссоциации. Потенциал $U(r)$ не связан с «новым» типом сил и имеет электромагнитную природу

бесконечности. Известно, что при стремлении r к бесконечности потенциал стремится к постоянному значению 4,8 эВ (рис. 30А). При такой энергии молекула диссоциирует, и именно отсюда начинается область непрерывного спектра, как это показано на схеме уровней в левой части рисунка. Таким образом, потенциал двухатомной молекулы не совпадает с потенциалом гармонического осциллятора. Если, однако, не слишком удаляться от дна потенциальной ямы, то с достаточно хорошим приближением потенциальную кривую можно заменить параболой. Действительно, любая гладкая кривая с минимумом и с не равной нулю второй производной в этом минимуме имеет вблизи от него «приблизительно параболическую форму». Поэтому можно ожидать, что при не слишком высоком возбуждении поведение системы будет *близко* к поведению гармонического осциллятора. Сравнив рис. 28А и 30А, мы обнаружим различие между точно гармоническим и приближенно гармоническим осцилляторами. На рис. 30А уровни энергии больше *не* эквидистантны. Они приблизительно эквидистантны лишь при малых возбуждениях, когда амплитуда колебаний невелика. Кроме того, у реальной молекулы имеется лишь *конечное* число колебательных состояний.

Энергия диссоциации молекулы представляет собой энергию, которую надо передать молекуле в ее основном состоянии, чтобы она диссоциировала. Из рис. 30А следует, что энергия диссоциации

молекулы водорода близка к 4,5 эВ; это — разность энергии между нижней границей непрерывного спектра и энергией основного состояния.

Когда молекула H_2 находится в основном состоянии, среднее расстояние между ядрами (протонами) близко к 0,75 Å. Волновая функция основного состояния концентрируется главным образом вблизи значений r , отвечающих минимуму потенциала.

31. Рассмотрим теперь смысл эффективного межъядерного потенциала. Его форма показана в правой части рис. 30А. К такому потенциалу приводит приближенная теория строения молекулы, известная под названием «приближение Борна — Оппенгеймера». Идея заключается в следующем. Так как ядра молекулы имеют массу, во много раз большую массы электронов, то скорость движения ядер в молекуле весьма мала по сравнению со скоростью электронов. В *первом* приближении можно считать, что ядра неподвижны и находятся на фиксированном расстоянии r_0 друг от друга. Для конкретности рассмотрим молекулу H_2 , но наши рассуждения применимы к любым молекулам. В таком приближении мы должны найти основное состояние двух электронов, находящихся в электростатическом поле обоих протонов. Предположим, что мы решили эту задачу для произвольного расстояния r . В таком случае нам известна функция $U(r)$, представляющая собой зависимость энергии основного состояния *системы* (включая электростатическую энергию отталкивания между двумя протонами) от расстояния r . Для очень малых r энергия $U(r)$ очень велика и положительна, так как электростатическая энергия отталкивания обоих протонов стремится к $+\infty$, когда расстояние r между ними стремится к нулю. Для очень больших r энергия $U(r)$ стремится к постоянному значению U_∞ , которое представляет собой энергию основного состояния двух атомов водорода, разнесенных на бесконечно большое расстояние.

Таким образом, существует область значений r , для которых $U(r) < U_\infty$, как показано на рис. 30А. Функция $U(r)$ имеет минимум в точке $r_0 \approx 0,75$ Å.

Наименьшее возможное значение энергии молекулы в предположении, что оба протона неподвижны, обозначим через $U(r_0)$. В качестве первого шага теория Борна — Оппенгеймера принимает, что это и есть энергия основного состояния молекулы.

32. Протоны, однако, движутся, и следующим шагом в приближении Борна — Оппенгеймера будет предположение, что это движение сводится к колебанию около «равновесного» положения r_0 . Эффективная потенциальная энергия этих (медленных) колебаний (которые должны, конечно, описываться квантовомеханически) дается функцией $U(r)$, определенной на первом этапе рассматриваемого приближения.

Таким образом, функция $U(r)$ является эффективной потенциальной энергией для второго шага приближения Борна — Оппенгеймера, в котором учитываются колебания обоих протонов *друг относительно друга*. В рассматриваемой теории *фундаментальным*

взаимодействием, определяющим строение молекулы, является электростатическое взаимодействие между четырьмя заряженными частицами молекулы водорода. Эффективный потенциал $U(r)$ возникает как следствие такого взаимодействия и описывает хорошо известные силы. Можно сказать, что за этим потенциалом скрываются электростатические силы. *Это важнейший момент наших рассуждений.*

33. Задача получения явного выражения для $U(r)$ лежит за пределами этой книги. Попробуем, однако, дать качественное объяснение тому, что потенциал $U(r)$ может иметь минимум. Для этого

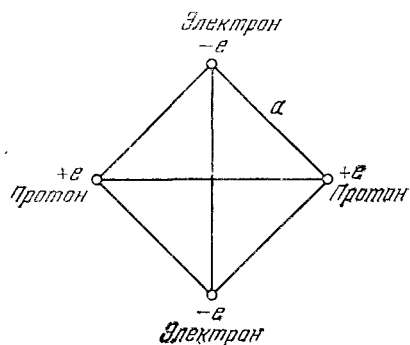


Рис. 33А. При $a=a_0$ потенциальная энергия показанной на схеме системы меньше полной потенциальной энергии двух атомов водорода, разнесенных на большое расстояние. В такой «молекуле» расстояние между электроном и протоном то же, что в атоме водорода, и можно думать, что она образуется при «соприкосновении» двух атомов. Этот пример показывает, что между двумя атомами водорода могут возникнуть силы притяжения, но ни в какой мере не служит доказательством существования стабильной молекулы

следует убедиться, что существует такая конфигурация частиц в молекуле, для которой электростатическая энергия меньше (т. е. выражается большим отрицательным числом), чем для двух разнесенных на бесконечно большое расстояние атомов водорода. Это необходимое, хотя и недостаточное условие молекулярной связи.

Обратимся к показанной на рис. 33А конфигурации. Здесь оба электрона и оба протона расположены в вершинах квадрата со стороной a . Линии символизируют электростатическое взаимодействие между шестью парами частиц. Для такой особой конфигурации полная электростатическая потенциальная энергия

$$E'_{\text{пот}} = \sqrt{2} \frac{e^2}{a} - 4 \frac{e^2}{a} = (\sqrt{2} - 4) \frac{e^2}{a}. \quad (33a)$$

Ее следует сравнить с полной потенциальной энергией $E'_{\text{пот}}$ двух атомов водорода, удаленных на большое расстояние друг от друга. Эта потенциальная энергия равна

$$E''_{\text{пот}} = -2e^2/a_0, \quad (33b)$$

где a_0 — боровский радиус. В частном случае $a=a_0$ разность энергий $E'_{\text{пот}}$ и $E''_{\text{пот}}$ отрицательна:

$$\Delta E'_{\text{пот}} = E'_{\text{пот}} - E''_{\text{пот}} = (e^2/a_0) (\sqrt{2} - 2) \approx -1,2 R_{\infty}; \quad (33c)$$

здесь R_{∞} — постоянная Ридберга, $R_{\infty} = e^2/2a_0 \approx 13,6$ эВ.

Итак, мы показали, что существует некоторая конкретная конфигурация, для которой величина $\Delta E_{\text{пот}}$ отрицательна. Очевидно, что эта величина останется отрицательной и для «соседних» конфигураций: частицы не обязательно должны быть расположены точно в вершинах квадрата.

34. Полная энергия молекулы водорода является суммой ее потенциальной и кинетической энергий. Вспомним теперь наши рассуждения в п. 14 гл. 6 о роли принципа неопределенностей в строении атома водорода. Мы пришли к выводу, что электронам в молекуле водорода должно быть доступно «значительное пространство», в противном случае, как следует из принципа неопределенностей, их кинетическая энергия будет слишком велика. Рассматривая атом водорода, мы пришли к выводу, что если неопределенность в положении электрона равна a_0 (это означает, что электрон «занимает» область с линейными размерами a_0), то его кинетическая энергия будет порядка R_∞ . Те же рассуждения применимы и к молекуле водорода: если ее кинетическая энергия имеет такой же порядок величины, электроны должны занимать область, размер которой близок к a_0 .

Чтобы продвинуться в наших рассуждениях дальше, следует ограничить положение электронов различными возможными областями и вычислить для каждой из них потенциальную и кинетическую энергии, приняв при этом во внимание принцип неопределенностей. Это не очень легко, и мы не будем пытаться это проделать. Лучший способ решения этой задачи — подбор подходящей волновой функции, описывающей оба электрона, и последующее вычисление на основе теории Шредингера энергии, соответствующей данной волновой функции. Мы не рассматривали волновой функции двух частиц и не подготовлены поэтому к решению подобных задач *).

В свете сказанного читатель подготовлен, вероятно, к тому, чтобы поверить в существование минимума полной энергии $U(r)$ при некотором значении расстояния между ядрами r . Как и в атоме водорода, такой минимум возникает в результате компромисса: электроны должны занимать достаточно большую часть пространства, чтобы кинетическая энергия была мала, и достаточно малую, чтобы потенциальная энергия имела подходящее значение. Грубо говоря, полная потенциальная энергия отрицательна и в первом приближении обратно пропорциональна «размеру» молекулы, тогда как кинетическая энергия положительна и обратно пропорциональна квадрату «размера». Для некоторого оптимального размера сумма обеих энергий имеет минимум.

35. Теперь попытаемся оценить «типичную» частоту колебаний в двухатомной молекуле. Вблизи минимума (при $r=r_0$) кривую потенциальной энергии можно заменить параболой. Таким образом,

*) Первая удачная теория молекулярной связи была дана в работе: Heitler W., London F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik.— Zs. f. Phys., 1927, v. 44, p. 455.

$$U(r) \sim \frac{(r-r_0)^2}{a_0^2} R_\infty + U(r_0). \quad (35a)$$

Это разумное предположение. При $r=r_0$ правая часть выражения дает верное значение потенциала $U(r_0)$. Для $|r-r_0|=a_0$ потенциал больше чем $U(r_0)$ на величину R_∞ . Размер молекулы близок к a_0 , а энергия связи — к R_∞ ; мы предполагаем, что потенциальная кривая примерно имеет такую форму.

Правая часть выражения (35a) представляет собой потенциал гармонического осциллятора. «Жесткость пружины» K такого осциллятора

$$K \sim 2R_\infty/a_0^2 = \alpha^2 mc^2/a_0^2. \quad (35b)$$

Предположим, что эффективная масса осциллятора равна M . Тогда получаем следующее выражение для частоты колебаний ω_v :

$$\omega_v = \sqrt{\frac{K}{M}} \sim \alpha^2 \frac{mc^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{M}}, \quad (35c)$$

где использовано выражение $a_0 = \alpha^{-1} \hbar/mc$ для боровского радиуса. Подчеркиваем, что оценка (35c) дает лишь порядок величины.

В гл. 2 мы рассматривали характерные для атомной физики величины и показали, что величина

$$\omega_e = \alpha^2 mc^2/\hbar \quad (35d)$$

является «типичной» частотой для оптических переходов в атомах или молекулах, т. е. для таких переходов, при которых происходит изменение электронной конфигурации. Теперь можно переписать (35c) в виде

$$\omega_v \sim \omega_e \sqrt{m/M}. \quad (35e)$$

Для всех молекул величина M имеет порядок массы ядра, тогда как m — масса электрона. «Типичные» электронные частоты ω_e лежат в видимой области электромагнитного спектра. Мы видим, что «типичные» частоты колебаний ядер в молекуле ω_v меньше частоты ω_e на множитель $\sqrt{m/M}$, т. е. они приходятся на инфракрасную часть спектра. Это предсказание подтверждается опытом.

Таблица 35А. Частоты колебаний некоторых двухатомных молекул

Молекула	Частота, Гц	Волновое число, см ⁻¹	Молекула	Частота, Гц	Волновое число, см ⁻¹
C ₂	4,921·10 ¹³	1641,35	CO	6,506·10 ¹³	2170,21
N ₂	7,074·10 ¹³	2359,61	IBr	0,805·10 ¹³	268,4
O ₂	4,374·10 ¹³	1580,36	S ₂	2,176·10 ¹³	725,68
NO	5,708·10 ¹³	1904,03			

36. Найдем, чему равна эффективная масса M двухатомной молекулы, если массы ядер равны M_1 и M_2 . Оба ядра совершают колебания друг относительно друга так, что их центр масс лежит на линии, соединяющей ядра. Обозначим через r расстояние между ядрами, а через r_1 и r_2 — расстояния до центра масс первого и второго ядра соответственно, как показано на рис. 36А. Кинетическая энергия такой системы

$$T = \frac{1}{2} M_1 \dot{r}_1^2 + \frac{1}{2} M_2 \dot{r}_2^2 = \frac{1}{2} \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \dot{r}^2. \quad (36a)$$

Точками обозначены производные по времени. Потенциальная энергия нашего осциллятора определена выражением (35а) и зависит от r , а кинетическая энергия, определенная (36а), зависит от \dot{r} . Эффективной массой M осциллятора является коэффициент при $\dot{r}^2/2$, т. е.

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (36b)$$

Именно это выражение для M следует подставить в (35с). Величина M носит название *приведенной массы* системы из двух частиц.

37. Поскольку мы не располагаем точным выражением для «жесткости пружины» K , которая была лишь оценена в п. 35, мы не в состоянии найти *точное* значение частоты колебаний двухатомной молекулы. Можно, однако, точно предсказать относительную величину *изотопического эффекта*. Рассмотрим сначала молекулу, у которой массы ядер равны M'_1 и M'_2 , а частота колебаний ω'_v , а затем химически идентичную ей молекулу, состоящую из изотопов тех же ядер с массами M''_1 и M''_2 соответственно. Пусть частота колебаний этой молекулы будет ω''_v . В рамках приближения Борна — Оппенгеймера обе молекулы имеют одну и ту же жесткость пружины K , ибо при определении эффективного потенциала $U(r)$ мы не учитывали движение ядер. Таким образом, частоты ω'_v и ω''_v связаны соотношением

$$\frac{\omega'_v}{\omega''_v} = \sqrt{\frac{M''_1 M''_2 (M'_1 + M'_2)}{M'_1 M'_2 (M''_1 + M''_2)}}. \quad (37a)$$

Это предсказание с большой точностью подтверждается на опыте, и это увеличивает нашу уверенность в правильности рассмотренных выше весьма простых идей.

38. Перейдем теперь к *вращательным возбуждениям* молекулы. У каждой молекулы имеется система дискретных состояний вращения молекулы как целого вокруг некоторой оси. Оценим порядок

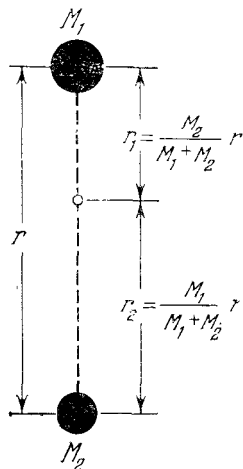


Рис. 36А. Схема двухатомной молекулы. Массы ядер равны M_1 и M_2 . Светлым кружком на штриховой прямой, соединяющей ядра, показан центр масс системы. При колебательных возбуждениях (см. текст) ядра колеблются друг относительно друга

разности энергий, связанных с возбуждением вращательных состояний.

Для простоты обратимся к двухатомной молекуле, схематически показанной на рис. 36А. Рассмотрим некоторое вращательное состояние, когда молекула вращается с угловой частотой ω_a вокруг оси, проходящей через центр масс и перпендикулярной к оси симметрии, т. е. линии, соединяющей оба ядра. Пренебрежем колебаниями, т. е. будем считать, что молекула подобна жесткой гантели. В обозначениях рис. 36А скорости обоих ядер равны $\omega_a r_1$ и $\omega_a r_2$ соответственно. Кинетическая энергия вращательного движения равна

$$T_r = \frac{1}{2} M_1 (\omega_a r_1)^2 + \frac{1}{2} M_2 (\omega_a r_2)^2. \quad (38a)$$

Выражая r_1 и r_2 , как это показано на рис. 36А, через межъядерное расстояние r и массы M_1 и M_2 , получаем

$$T_r = \frac{1}{2} \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} (\omega_a r)^2 = \frac{1}{2} M (\omega_a r)^2, \quad (38b)$$

где M — приведенная масса молекулы, определенная выражением (38b).

Момент инерции I молекулы по отношению к оси вращения равен

$$I = M_1 r_1^2 + M_2 r_2^2 = M r^2. \quad (38c)$$

Найдем также момент импульса молекулы по отношению к оси вращения:

$$J = M_1 r_1^2 \omega_a + M_2 r_2^2 \omega_a = M r^2 \omega_a = I \omega_a. \quad (38d)$$

Теперь, исключив круговую частоту ω_a из выражения (38b) с помощью (38d), можно записать кинетическую энергию вращения молекулы в виде

$$T_r = J^2 / 2I. \quad (38e)$$

39. Можно догадаться, что моменты импульса для вращения молекулы должны быть порядка \hbar . Поэтому типичные энергии вращательного возбуждения молекулы по порядку величины равны

$$T_r \sim \hbar^2 / 2I. \quad (39a)$$

Таблица 39А. Постоянная B_e для некоторых двухатомных молекул

Молекула	B_e , МГц	r , А	Молекула	B_e , МГц	r , А
BгF	10 700	1,76	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	57 900	1,13
KCl	3 800	2,79	ОН	566 000	3,97
KBr	2 400	2,94	NO	51 100	1,15

Постоянная B (рис. 39А) выражена через соответствующую частоту $B_e = E/h = \hbar^2 / 8\pi^2 I$ в мегагерцах. В третьем столбце приведено расстояние между ядрами r

Введя соответствующую частоту ω_r , можно написать (39a) в виде

$$\omega_r = T_r / \hbar \sim \hbar / 2I. \quad (39b)$$

Согласно (38d) момент импульса $J = I\omega_a$, а поскольку мы предположили, что $J \sim \hbar$, то $\omega_a \sim \hbar / I$. Таким образом, частота ω_a и характеристическая частота вращения ω_r , определенная из (39b), оказались одного порядка. Этого и следовало ожидать, исходя из классической модели.

Полная квантовомеханическая теория молекулы в виде гантели приводит к весьма простой формуле для уровней энергии. Каждое вращательное состояние характеризуется неотрицательным целым значением *квантового числа* j , определяющего момент импульса. Энергия этого состояния равна

$$E_j = j(j+1) \hbar^2 / 2I, \quad (39c)$$

где $j=0, 1, 2, \dots$. Хотя мы не даем вывода этой важной формулы, все же целесообразно привести ее здесь.

40. Расстояние между ядрами в любой молекуле имеет порядок борковского радиуса a_0 . Поэтому в качестве оценки момента инерции следует взять $I \sim Ma_0^2$. Подставляя эту оценку в (39b), имеем

$$\omega_r \sim \hbar / 2Ma_0^2. \quad (40a)$$

Поучительно выразить эту оценку через характеристическую частоту электронных переходов $\omega_e = \alpha^2 mc^2 / \hbar$. Так как борковский радиус $a_0 = \alpha^{-1} \hbar / mc$, то (40a) принимает вид

$$\omega_r \sim \omega_e m / M. \quad (40b)$$

(В такой оценке численный множитель, равный 2, не имеет значения.)

Сравним теперь характеристические частоты вращений и колебаний. Сравнивая выражения (35e) и (40b), получаем

$$\omega_e : \omega_v : \omega_r \sim 1 : (\sqrt{m/M}) : (m/M); \quad (40c)$$

здесь ω_e — «типичная» частота электронных переходов; ω_v и ω_r — «типичные» частоты колебательных и вращательных переходов соответственно. Мы видим, что частоты вращательных переходов гораздо меньше как электронных, так и колебательных частот. Они лежат в далекой инфракрасной (микроволновой) области.

41. Теперь можно объяснить природу очень сложных оптических *полосатых спектров*, испускаемых молекулами. Основная идея

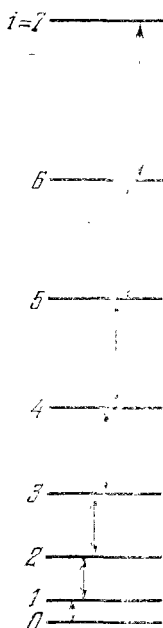


Рис. 39А. Схема первых восьми вращательных уровней двухатомной молекулы (в предположении, что ее можно считать жесткой «гантелью»). Согласно равенству (39c) энергии E_j состояния с моментом импульса j равна $E_j = B j(j+1)$, где $B = \hbar^2 / 2I$ — константа, характеризующая вращение молекулы. Стрелками показаны электрические дипольные переходы, при которых j меняется на единицу

заключается в том, что каждая молекула имеет три различных типа возбуждения: *электронное*, *колебательное* и *вращательное*. Им соответствуют характеристические частоты ω_e , ω_v и ω_r .

Сильно упрощая ситуацию, можно сказать, что мы имеем три системы энергий соответственно трем различным типам возбуждений. Энергия стационарного состояния молекулы является поэтому

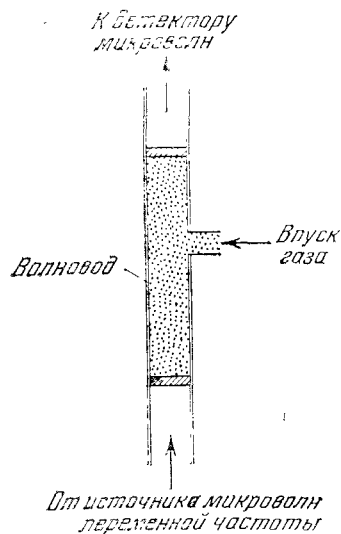


Рис. 41А. Упрощенная схема устройства для микроволновой спектроскопии. Газ исследуемых молекул заполняет часть волновода. Микроволновое излучение проходит через волновод, и помещенный на его выходе детектор измеряет интенсивность пропущенного газом излучения. На резонансных частотах молекул газ поглощает излучение, и измеренная зависимость интенсивности от частоты определяет положение резонансных частот. Под «микроволновой областью» спектра понимают излучение с длиной волны от $\lambda = 1$ мм до $\lambda = 1$ м

суммой трех энергий — *электронной*, *колебательной* и *вращательной*. Совершая переходы между различными возможными уровнями энергии, молекула испускает или поглощает фотоны. При оптическом переходе меняется электронное состояние (конфигурация) молекулы, и обычно при этом происходит также изменение ее вращательного и колебательного состояний. Поэтому число возможных частот оказывается огромным и спектр представляет собой полосы, состоящие из крайне большого числа очень близких линий (см., например, рис. 6В гл. 3).

Колебательные и вращательные спектры можно изучать отдельно, исследуя переходы, при которых *электронное* состояние молекулы не меняется. После второй мировой войны были развиты новые методы наблюдения таких переходов, позволившие создать *микроволновую спектроскопию* — новую ветвь спектроскопии, чрезвычайно расширившую наше понимание строения атомов и молекул.

Водородоподобные системы! ▶

42. Обратимся теперь к трехмерной задаче определения уровней энергии атома водорода. Мы ее *не решим*, но рассмотрение некоторых ее аспектов будет весьма поучительно.

Рассмотрим более общую задачу. Пусть частица с массой m и зарядом $-e_2$ движется в электростатическом поле, образованном