

## ДВУХАТОМНАЯ МОЛЕКУЛА

## § 78. Электронные термы двухатомной молекулы

В теории молекул основную роль играет тот факт, что массы ядер атомов очень велики по сравнению с массой электронов. Благодаря такой разнице в массах скорости движения ядер в молекуле малы по сравнению со скоростями электронов. Это дает возможность рассматривать электронное движение при неподвижных ядрах, расположенных на заданных расстояниях друг от друга. Определяя уровни энергии  $U_n$  такой системы, мы найдем, как говорят, *электронные термы* молекулы. В противоположность атомам, где энергетические уровни представляли собой определенные числа, здесь электронные термы являются не числами, а функциями от параметров — расстояний между ядрами в молекуле. В энергию  $U_n$  включается также и электростатическая энергия взаимодействия ядер друг с другом, так что  $U_n$  представляет собой по существу полную энергию молекулы при заданном расположении неподвижных ядер.

Мы начнем изучение молекул с наиболее простого типа — *двухатомных* молекул, допускающего наиболее полное теоретическое исследование. Электронные термы двухатомной молекулы являются функциями всего одного параметра — расстояния  $r$  между ядрами.

Одним из основных принципов классификации атомных термов была классификация по значениям полного орбитального момента  $L$ . В молекулах же вообще не имеет места закон сохранения полного орбитального момента электронов, поскольку электрическое поле нескольких ядер не обладает центральной симметрией.

В двухатомных молекулах, однако, поле обладает аксиальной симметрией относительно оси, проходящей через оба ядра. Поэтому здесь сохраняется проекция орбитального момента на эту ось, и мы можем классифицировать электронные термы молекул по значениям этой проекции. Абсолютную величину проекции орбитального момента на ось молекулы принято обозначать буквой  $\Lambda$ ; она пробегает значения 0, 1, 2, ... Термы с различными значениями  $\Lambda$  обозначают большими греческими буквами, соответствующими латинским символам атомных термов с различными  $L$ .

Так, при  $\Lambda = 0, 1, 2$  говорят соответственно о  $\Sigma$ -,  $\Pi$ -,  $\Delta$ -термах; большие  $\Lambda$  обычно не приходится рассматривать.

Далее, каждое электронное состояние молекулы характеризуется полным спином  $S$  всех электронов в молекуле. При отличном от нуля  $S$  имеет место вырождение по направлениям полного спина кратности  $2S + 1$ <sup>1)</sup>. Число  $2S + 1$ , как и в атомах, называется *мультиплетностью* термина и пишется вверху слева от символа термина; так,  $^3\Pi$  обозначает терм с  $\Lambda = 1, S = 1$ .

Наряду с поворотами на произвольный угол вокруг оси, симметрия молекулы допускает также и отражение в любой плоскости, проходящей через эту ось. Если произвести такое отражение, то энергия молекулы останется неизменной. Получающееся же в результате состояние не будет, однако, вполне тождественным с исходным. Именно, при отражении в плоскости, проходящей через ось молекулы, изменится знак момента (аксиальный вектор!) относительно этой оси. Таким образом, мы приходим к результату, что все электронные термы с отличным от нуля значением  $\Lambda$  двукратно вырождены — каждому значению энергии соответствуют два состояния, отличающиеся направлением проекции орбитального момента на ось молекулы. Что же касается случая  $\Lambda = 0$ , то здесь при отражении состояние молекулы вообще не меняется, так что  $\Sigma$ -термы не вырождены. Волновая функция  $\Sigma$ -терма в результате отражения может лишь умножиться на постоянную. Поскольку двукратное отражение в одной и той же плоскости сводится к тождественному преобразованию, то эта постоянная равна  $\pm 1$ . Таким образом, надо различать  $\Sigma$ -термы, волновая функция которых не меняется вовсе при отражении, и термы, волновая функция которых меняет знак. Первые обозначаются посредством  $\Sigma^+$ , а вторые — как  $\Sigma^-$ .

Если молекула состоит из двух одинаковых атомов, то появляется новая симметрия, а с нею и дополнительная характеристика электронных термов. Именно, двухатомная молекула с одинаковыми ядрами обладает еще и центром симметрии относительно точки, делящей пополам линию, соединяющую ядра (начало координат выбираем в этой точке)<sup>2)</sup>. Поэтому гамильтониан инвариантен относительно одновременного изменения знака координат всех электронов в молекуле (при неизменных координатах ядер). Поскольку оператор этого преобразования<sup>3)</sup> комму-

<sup>1)</sup> От тонкой структуры, связанной с релятивистскими взаимодействиями, мы здесь отвлекаемся (см. ниже §§ 83, 84).

<sup>2)</sup> Она обладает также и плоскостью симметрии, перпендикулярной к оси молекулы и делящей ее пополам. Однако нет необходимости рассматривать этот элемент симметрии особо, так как наличие такой плоскости автоматически следует из факта наличия центра и оси симметрии.

<sup>3)</sup> Не смешивать его с преобразованием инверсии координат всех частиц в системе (ср. § 86)!

тативен также и с оператором орбитального момента, то мы получаем возможность классифицировать термы с определенными значениями  $\Lambda$  еще и по их четности: волновая функция *четных* ( $g$ ) состояний не меняется при изменении знака координат электронов, а *нечетных* ( $u$ ) — меняет знак. Индексы  $u, g$ , указывающие четность, принято писать внизу при символе термина:  $\Pi_u, \Pi_g$  и т. п.

Эмпирически известно, что у подавляющего большинства химических устойчивых двухатомных молекул нормальное электронное состояние обладает полной симметрией — электронная волновая функция инвариантна по отношению ко всем преобразованиям симметрии молекулы. В подавляющем большинстве случаев в нормальном состоянии также равен нулю полный спин  $S$ . Другими словами, основной терм молекулы есть  ${}^1\Sigma^+$ , а если молекула состоит из одинаковых атомов, то  ${}^1\Sigma_g^+$ . Известными исключениями из этих правил являются молекулы  $O_2$  (нормальный терм  ${}^3\Sigma_g^-$ ) и  $NO$  (нормальный терм  ${}^2\Pi$ ).

### Задача

Произвести разделение переменных в уравнении Шредингера для электронных термов иона  $H_2^+$ , воспользовавшись эллиптическими координатами.

Решение. Уравнение Шредингера для электрона в поле двух неподвижных протонов:

$$\Delta\psi + 2 \left( E + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi = 0$$

(пользуемся атомными единицами). Эллиптические координаты  $\xi, \eta$  определяются как

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad \eta = \frac{r_2 - r_1}{R}, \quad 1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1,$$

а третья координата  $\varphi$  есть угол поворота вокруг оси, проходящей через два ядра, находящихся на расстоянии  $R$  друг от друга (см. I, § 48). Оператор Лапласа в этих координатах

$$\Delta = \frac{4}{R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{1}{R^2 (\xi^2 - 1) (1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Полагая

$$\psi = X(\xi) Y(\eta) e^{i\Lambda\varphi},$$

получим для  $X$  и  $Y$  следующие уравнения:

$$\frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dX}{d\xi} \right] + \left( \frac{ER^2}{2} \xi^2 + 2R\xi + A - \frac{\Lambda^2}{\xi^2 - 1} \right) X = 0,$$

$$\frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{dY}{d\eta} \right] + \left( -\frac{ER^2}{2} \eta^2 - A - \frac{\Lambda^2}{1 - \eta^2} \right) Y = 0,$$

где  $A$  — параметр разделения. Каждый электронный терм  $E(R)$  характеризуется тремя квантовыми числами:  $\Lambda$  и двумя «эллиптическими квантовыми числами»  $n_\xi, n_\eta$ , определяющими число нулей функций  $X(\xi)$  и  $Y(\eta)$ .