

§ 79. Пересечение электронных термов

Электронные термы двухатомной молекулы как функции расстояния r между ядрами можно изображать графически, откладывая энергию как функцию от r . Существенный интерес представляет вопрос о пересечении кривых, изображающих различные термы.

Пусть $U_1(r)$, $U_2(r)$ — два различных электронных терма. Если они пересекаются в некоторой точке, то вблизи этой точки функции U_1 , U_2 будут иметь близкие значения. Для решения вопроса о возможности такого пересечения удобно поставить задачу следующим образом.

Рассмотрим точку r_0 , в которой функции $U_1(r)$, $U_2(r)$ имеют очень близкие, но не совпадающие значения (обозначим их как E_1 и E_2), и посмотрим, нельзя ли сделать U_1 и U_2 равными, сместив точку на малую величину δr . Энергии E_1 и E_2 представляют собой собственные значения гамильтониана \hat{H}_0 — системы электронов в поле ядер, находящихся на расстоянии r_0 друг от друга. Если дать расстоянию r приращение δr , то гамильтониан перейдет в $\hat{H}_0 + \hat{V}$, где $\hat{V} = \delta r \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial r}$ есть малая поправка; значения функций U_1 , U_2 в точке $r_0 + \delta r$ можно рассматривать как собственные значения нового гамильтониана. Такой способ рассмотрения позволяет определить значения термов $U_1(r)$, $U_2(r)$ в точке $r_0 + \delta r$ с помощью теории возмущений, причем \hat{V} рассматривается как возмущение к оператору \hat{H}_0 .

Обычный метод теории возмущений здесь, однако, неприменим, так как собственные значения энергии E_1 , E_2 невозмущенной задачи очень близки друг к другу и их разность, вообще говоря, не велика по сравнению с величиной возмущения (условие (38,9) не выполнено). Поскольку в пределе равной нулю разности $E_2 - E_1$ мы приходим к случаю вырожденных собственных значений, то естественно применить к случаю близких собственных значений метод, аналогичный развитому в § 39.

Пусть ψ_1 , ψ_2 — собственные функции невозмущенного оператора \hat{H}_0 , соответствующие энергиям E_1 , E_2 . В качестве исходного нулевого приближения возьмем вместо самих ψ_1 и ψ_2 их линейные комбинации вида

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2. \quad (79,1)$$

Подставляя это выражение в возмущенное уравнение

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) \psi = E \psi, \quad (79,2)$$

получим

$$c_1 (E_1 + \hat{V} - E) \psi_1 + c_2 (E_2 + \hat{V} - E) \psi_2 = 0.$$

Умножая это уравнение слева поочередно на ψ_1^* и ψ_2^* и интегрируя, получим два алгебраических уравнения

$$\begin{aligned} c_1(E_1 + V_{11} - E) + c_2 V_{12} &= 0, \\ c_1 V_{21} + c_2(E_2 + V_{22} - E) &= 0. \end{aligned} \quad (79,3)$$

В силу эрмитовости оператора \hat{V} матричные элементы V_{11} и V_{22} вещественны, а $V_{12} = V_{21}^*$. Условие совместимости этих уравнений гласит:

$$\begin{vmatrix} E_1 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2 + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0,$$

откуда

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2}. \quad (79,4)$$

Этой формулой и определяются искомые собственные значения энергии в первом приближении.

Если значения энергии обоих термов в точке $r_0 + \delta r$ становятся равными (термы пересекаются), то это значит, что оба значения E , определяемые формулой (79,4), совпадают. Для этого необходимо, чтобы подкоренное выражение в (79,4) обратилось в нуль. Поскольку оно является суммой двух квадратов, то мы получаем в качестве условия наличия точки пересечения термов уравнения

$$E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} = 0, \quad V_{12} = 0. \quad (79,5)$$

Между тем в нашем распоряжении имеется всего один произвольный параметр, определяющий возмущение \hat{V} — величина δr смещения. Поэтому два (предполагаем, что функции ψ_1, ψ_2 выбраны вещественными; тогда V_{12} тоже вещественно) уравнения (79,5) не могут быть, вообще говоря, удовлетворены одновременно.

Может, однако, случиться, что матричный элемент V_{12} обращается в нуль тождественно; тогда остается всего одно уравнение (79,5), которое может быть удовлетворено надлежащим подбором δr . Это имеет место во всех случаях, когда два рассматриваемых термина обладают различной симметрией. Под симметрией мы подразумеваем здесь все возможные виды симметрии — по отношению к вращениям вокруг оси, отражениям в плоскостях, инверсии, а также по отношению к перестановкам электронов. У двухатомной молекулы это значит, что речь может идти о терминах с различными Λ , различной четности или мультиплетности, а для Σ -термов — еще и Σ^+ и Σ^- .

Справедливость этого утверждения связана с тем, что оператор возмущения (как и сам гамильтониан) коммутативен со всеми

операторами симметрии молекулы — оператором момента относительно оси, операторами отражений и инверсии, операторами перестановок электронов. В § 29, 30 было показано, что для скалярной величины, оператор которой коммутативен с операторами момента и инверсии, отличны от нуля матричные элементы только для переходов между состояниями одинакового момента и четности. Это доказательство по существу в том же виде сохраняется и в общем случае произвольного оператора симметрии. Мы не станем повторять его здесь, тем более, что в § 97 будет дано еще и другое общее доказательство, основанное на теории групп.

Таким образом, мы приходим к результату, что у двухатомной молекулы могут пересекаться лишь термы различной симметрии, пересечение же термов одинаковой симметрии невозможно (*E. Wigner, J. von Neumann, 1929*). Если в результате какого-либо приближенного расчета мы получили бы два пересекающихся терма одинаковой симметрии, то при вычислении следующего приближения они окажутся раздвинутыми, как это показано на рис. 27 сплошными линиями.

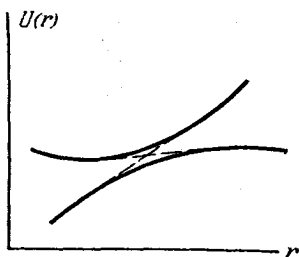


Рис. 27

Подчеркнем, что этот результат относится не только к двухатомной молекуле, но является в действительности общей квантовомеханической теоремой, справедливой в любом случае, когда гамильтониан содержит некоторый параметр, в результате чего и его собственные значения являются функциями этого параметра.

В терминах теории групп (см. § 96) общее требование, определяющее возможность пересечения термов, состоит в том, что термы должны относиться к различным неприводимым представлениям группы симметрии гамильтониана системы¹⁾.

¹⁾ Кажущееся исключение из этого правила составляют электронные термы иона H_2^+ . Эти термы характеризуются проекцией момента Λ и двумя эллиптическими квантовыми числами n_ξ, n_η (см. задачу к § 78). Поскольку все эти числа связаны с функциями различных переменных, нет, вообще говоря, никаких причин, препятствующих пересечению термов $E(R)$, различающихся значениями пары n_ξ, n_η при одинаковом Λ , хотя такие термы и имеют одинаковую симметрию по отношению к вращениям и отражениям. В действительности, однако, факт разделимости переменных в уравнении Шредингера данной системы означает, что ее гамильтониан имеет более высокую симметрию, чем это следует из ее геометрических свойств; по отношению к этой полной группе симметрии состояния, отличающиеся значениями чисел n_ξ, n_η , относятся к различным типам.

В многоатомной молекуле электронные термы являются функциями не от одного, а от нескольких параметров — расстояний между различными ядрами.

Пусть s есть число независимых расстояний между ядрами; в N -атомной ($N > 2$) молекуле при произвольном расположении ядер это число равно $s = 3N - 6$. Каждый терм $U_n(r_1, \dots, r_s)$ представляет собой, с геометрической точки зрения, поверхность в пространстве $s + 1$ измерений, и можно говорить о пересечениях этих поверхностей по многообразиям различного числа измерений — от 0 (пересечение в точке) до $s - 1$.

Весь произведенный выше вывод полностью сохраняет силу с той лишь разницей, что возмущение V определяется теперь не одним, а s параметрами — смещениями $\delta r_1, \dots, \delta r_s$. Но уже при двух параметрах два уравнения (79,5) могут, вообще говоря, быть удовлетворены. Таким образом, мы приходим к результату, что в многоатомных молекулах всякие два терма могут пересечься друг с другом. Если термы имеют одинаковую симметрию, то пересечение определяется двумя условиями (79,5), откуда следует, что число измерений многообразия, по которому происходит пересечение, равно $s - 2$. Если же термы — различной симметрии, остается всего одно условие, и пересечение происходит по многообразию $s - 1$ измерений.

Так, при $s = 2$ термы изображаются поверхностями в трехмерной системе координат. Пересечение этих поверхностей происходит, при различной симметрии термов, по линиям ($s - 1 = 1$), а при одинаковой симметрии — в точках ($s - 2 = 0$). Нетрудно выяснить, какой формой обладают в последнем случае поверхности вблизи точки пересечения. Значения энергии вблизи точек пересечения термов определяются формулой (79,4). В этом выражении матричные элементы V_{11}, V_{22}, V_{12} представляют собой линейные функции смещений $\delta r_1, \delta r_2$, а потому и линейные функции самих расстояний r_1, r_2 . Но такое уравнение определяет, как известно из аналитической геометрии, эллиптический конус. Таким образом, вблизи точек пересечения термы изображаются поверхностью произвольно расположенного двуполого эллиптического конуса (рис. 28).

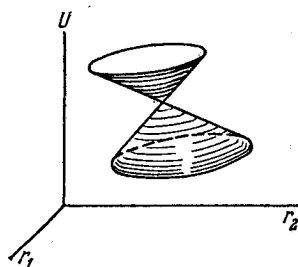


Рис. 28

§ 80. Связь молекулярных термов с атомными

Увеличивая расстояние между ядрами в двухатомной молекуле, мы получим в пределе два изолированных атома (или иона). В связи с этим возникает вопрос о соответствии между электрон-