

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).

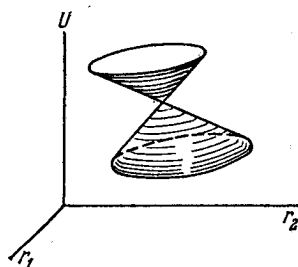


Рис. 28

§ 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-

ным термом молекулы и состояниями атомов, получающимися при их разведении (*E. Wigner, E. Witmer, 1928*). Эта связь неоднозначна: если сблизить два атома, находящихся в определенных состояниях, то может получиться молекула в различных электронных состояниях.

Предположим сначала, что молекула состоит из двух различных атомов. Пусть изолированные атомы находятся в состояниях с орбитальными моментами L_1, L_2 и спинами S_1, S_2 , и пусть $L_1 \geq L_2$. Проекции моментов на соединяющую ядра прямую пробегают значения $M_1 = -L_1, -L_1 + 1, \dots, L_1$ и $M_2 = -L_2, -L_2 + 1, \dots, L_2$. Абсолютное значение суммы $M_1 + M_2$ определяет момент Λ , получающийся при сближении атомов. Комбинируя все возможные значения M_1 и M_2 , найдем, что различные значения $\Lambda = |M_1 + M_2|$ получают следующее число раз:

$\Lambda = L_1 + L_2$	2 раза,
$L_1 + L_2 - 1$	4 раза,
$\dots \dots \dots$	
$L_1 - L_2$	2 ($2L_2 + 1$) раз,
$L_1 - L_2 - 1$	2 ($2L_2 + 1$) раз,
$\dots \dots \dots$	
1	2 ($2L_2 + 1$) раз,
0	$2L_2 + 1$ раз.

Помня, что все термы с $\Lambda \neq 0$ двукратно вырождены, а с $\Lambda = 0$ — не вырождены, находим, что могут получиться:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ терм} \quad \text{с } \Lambda = L_1 + L_2, \\
 & 2 \text{ терма} \quad \text{с } \Lambda = L_1 + L_2 - 1, \\
 & \dots \dots \dots \\
 & 2L_2 + 1 \text{ термов} \quad \text{с } \Lambda = L_1 - L_2, \\
 & 2L_2 + 1 \text{ термов} \quad \text{с } \Lambda = L_1 - L_2 - 1, \\
 & \dots \dots \dots \\
 & 2L_2 + 1 \text{ термов} \quad \text{с } \Lambda = 0;
 \end{aligned} \tag{80,1}$$

всего $(2L_2 + 1)(L_1 + 1)$ термов со значениями Λ от 0 до $L_1 + L_2$.

Спины S_1, S_2 обоих атомов складываются в полный спин молекулы по общему правилу сложения моментов, давая следующие возможные значения S :

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|. \tag{80,2}$$

Комбинируя каждое из этих значений со всеми значениями Λ (80,1), мы получим полный список всех возможных термов образующейся молекулы.

Для Σ -термов возникает еще вопрос об их знаке. Его легко решить, замечая, что волновые функции молекулы при $r \rightarrow \infty$ могут быть написаны в виде произведений (или суммы произведений) волновых функций обоих атомов. Значение $\Lambda = 0$ может

получиться либо в результате сложения отличных от нуля проекций $M_1 = -M_2$, либо при $M_1 = M_2 = 0$. Волновые функции первого и второго атомов обозначим посредством $\psi_{M_1}^{(1)}$, $\psi_{M_2}^{(2)}$. При $M = |M_1| = |M_2| \neq 0$ составляем симметризованные и антисимметризованные произведения

$$\psi^+ = \psi_M^{(1)}\psi_{-M}^{(2)} + \psi_{-M}^{(1)}\psi_M^{(2)},$$

$$\psi^- = \psi_M^{(1)}\psi_{-M}^{(2)} - \psi_{-M}^{(1)}\psi_M^{(2)}.$$

Отражение в вертикальной (проходящей через ось молекулы) плоскости меняет знак проекции момента на ось, так что $\psi_M^{(1)}$, $\psi_M^{(2)}$ переходят соответственно в $\psi_{-M}^{(1)}$, $\psi_{-M}^{(2)}$ и наоборот. При этом функция ψ^+ остается неизменной, а ψ^- — меняет знак; первая соответствует, следовательно, терму Σ^+ , а вторая — терму Σ^- . Таким образом, для каждого значения M получается по одному Σ^+ - и Σ^- -терму. Поскольку M может иметь L_2 различных значений ($M = 1, \dots, L_2$), то мы получаем всего по L_2 термов Σ^+ и Σ^- .

Если же $M_1 = M_2 = 0$, то волновая функция молекулы составляется в виде $\psi = \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$. Чтобы выяснить поведение функции $\psi_0^{(1)}$ при отражении в вертикальной плоскости, выбираем систему координат с началом в центре первого атома с осью z вдоль оси молекулы и замечаем, что отражение в вертикальной плоскости xz эквивалентно последовательно произведенной инверсии относительно начала координат и повороту на 180° вокруг оси y . При инверсии функция $\psi_0^{(1)}$ умножится на P_1 , где $P_1 = \pm 1$ — четность данного состояния первого атома. Далее, результат применения к волновой функции операции бесконечно малого (а потому и всякого конечного) поворота полностью определяется полным орбитальным моментом атома. Поэтому достаточно рассмотреть частный случай атома с одним электроном с орбитальным моментом l (и z -компонентой момента $m = 0$); написав в результате L вместо l , мы получим искомый ответ для произвольного атома. Угловая часть волновой функции электрона с $m = 0$ есть, с точностью до постоянного коэффициента, $P_l(\cos \theta)$ (см. (28,8)). Поворот на 180° вокруг оси y есть преобразование $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow y$, $z \rightarrow -z$ или, в сферических координатах, $r \rightarrow r$, $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \pi - \varphi$. При этом $\cos \theta \rightarrow -\cos \theta$, а функция $P_l(\cos \theta)$ умножается на $(-1)^l$.

Таким образом, заключаем, что в результате отражения в вертикальной плоскости функция $\psi_0^{(1)}$ умножится на $(-1)^{L_1}P_1$. Аналогично, $\psi_0^{(2)}$ умножается на $(-1)^{L_2}P_2$, так что волновая функция $\psi = \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$ умножится всего на $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2$. Терм будет Σ^+ или Σ^- , смотря по тому, равен ли этот множитель $+1$ или -1 .

Сводя полученные результаты, мы находим, что из общего числа $(2L_2 + 1)$ Σ -термов (каждой из возможных мультиплетностей)

$L_2 + 1$ термов будет Σ^+ -термами, а L_2 будет Σ^- -термами (если $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2 = +1$), или наоборот (если $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2 = -1$).

Перейдем теперь к молекуле, состоящей из одинаковых атомов. Правила сложения спинов и орбитальных моментов атомов в полные S и Λ для молекулы остаются здесь теми же, что и молекулы, состоящей из различных атомов. Новое состоит в том, что термы могут быть четными и нечетными. При этом надо различать два случая: соединение атомов, находящихся в одинаковых или различных состояниях.

Если атомы находятся в различных состояниях ¹⁾, то общее число возможных термов удваивается (по сравнению с тем, которое было бы для различных атомов). Действительно, отражение в начале координат (находящемся в точке, делящей пополам ось молекулы) приводит к перестановке состояний обоих атомов. Симметризуя или антисимметризуя волновую функцию молекулы по перестановке состояний атомов, мы получим два терма (с одинаковыми Λ и S), из которых один будет четным, а другой нечетным. Таким образом, мы получаем всего по одинаковому числу четных и нечетных термов.

Если же оба атома находятся в одинаковых состояниях, то общее число состояний остается тем же, что и у молекулы с различными атомами. Что касается четности этих состояний, то исследование (которое мы здесь не приводим ввиду его громоздкости) ²⁾ приводит к следующим результатам.

Пусть N_g , N_u — числа четных и нечетных термов с данными значениями Λ и S . Тогда:

если Λ нечетно, то $N_g = N_u$,

если Λ четно и S четно ($S = 0, 2, 4, \dots$), то $N_g = N_u + 1$,

если Λ четно, а S нечетно ($S = 1, 3, \dots$), то $N_u = N_g + 1$.

Наконец, среди Σ -термов надо различать еще Σ^+ и Σ^- . Здесь имеет место правило:

если S четно, то $N_g^+ = N_u^- + 1 = L + 1$,

если S нечетно, то $N_u^+ = N_g^- + 1 = L + 1$

(где $L_1 = L_2 \equiv L$). Все термы Σ^+ имеют четность $(-1)^S$, а все термы Σ^- — четность $(-1)^{S+1}$.

Наряду с разобранным нами вопросом о связи между молекулярными термами и термами атомов, получающихся при $r \rightarrow \infty$, можно поставить также вопрос о связи молекулярных термов с термами «составного атома», который получился бы при $r \rightarrow 0$,

¹⁾ В частности, речь может идти о соединении нейтрального атома с ионизованным.

²⁾ См. *E. Wigner, E. Witmer, Zs. f. Physik 51, 859 (1928)*.

т. е. при сведении обоих ядер в одну точку (например, связь между термами молекулы H_2 и атома He). По этому поводу могут быть без труда получены следующие правила. Из терма «составного» атома со спином S , орбитальным моментом L и четностью P могут получиться при разведении составляющих атомов молекулярные термы со спином, равным S , и моментом относительно оси, равным $\Lambda = 0, 1, \dots, L$, причем для каждого из этих значений Λ получается по одному терму. Четность молекулярного терма совпадает с четностью P атомного терма (g при $P = +1$ и u при $P = -1$). Молекулярный терм с $\Lambda = 0$ будет Σ^+ -термом, если $(-1)^L P = +1$, или Σ^- -термом, если $(-1)^L P = -1$.

Задачи

1. Определить возможные термы молекул H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , которые могут получиться при соединении атомов в нормальных состояниях.

Решение. Согласно изложенным в тексте правилам находим следующие возможные термы:

молекула H_2 (атомы в состояниях 2S):	$1\Sigma_g^+$, $3\Sigma_u^+$,
» N_2 (» » » 4S):	$1\Sigma_g^+$, $3\Sigma_u^+$, $5\Sigma_g^+$, $7\Sigma_u^+$,
» Cl_2 (» » » 2P):	$2^1\Sigma_g^+$, $1\Sigma_u^-$, $1\Pi_g$, $1\Pi_u$, $1\Delta_g$, $2^3\Sigma_u^+$, $3\Sigma_g^-$,
» O_2 (» » » 3P):	$3\Pi_g$, $3\Pi_u$, $3\Delta_u$, $2^1\Sigma_g^+$, $1\Sigma_u^-$, $1\Pi_g$, $1\Pi_u$, $1\Delta_g$, $2^3\Sigma_u^+$, $3\Sigma_g^-$, $3\Pi_u$, $3\Pi_g$, $3\Delta_u$, $2^5\Sigma_g^+$, $5\Sigma_u^-$, $5\Pi_g$, $5\Pi_u$, $5\Delta_g$

(цифры перед символом терма указывают число термов данного типа, если это число превышает единицу).

2. То же для молекул HCl , CO .

Решение. При соединении различных атомов существуют также и четность их состояний. Согласно формуле (31,6) находим, что нормальные состояния атомов H , O , C четны, а атомов Cl — нечетны (электронные конфигурации атомов — см. табл. 3). По изложенным в тексте правилам находим

молекула HCl (атомы в состояниях 2S_g , 2P_u):	$1^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$;
» CO (» » » 3P_g , 3P_g):	$2^1,3,5\Sigma^+$, $1,3,5\Sigma^-$, $2^1,3,5\Pi$, $1,3,5\Delta$.

§ 81. Валентность

Свойство атомов соединяться друг с другом, образуя молекулу, описывается с помощью понятия о *валентности*. Каждому атому приписывается определенная валентность и при соединении атомов их валентности должны взаимно насыщаться, т. е. каждой валентной связи атома должна соответствовать валентная связь другого атома. Например, в молекуле метана CH_4 четыре валентные связи четырехвалентного атома углерода насыщаются валентными связями четырех одновалентных атомов водорода. Приступая к физическому истолкованию валентности, начнем с простейшего примера — соединения двух атомов водорода в молекулу H_2 .