

§ 82. Колебательная и вращательная структуры синглетных термов двухатомной молекулы

Как уже указывалось в начале этой главы, большая разница в массах ядер и электронов дает возможность разделить задачу об определении энергетических уровней молекулы на две части. Сначала определяются уровни энергии системы электронов при неподвижных ядрах как функции расстояния между последними (электронные термы). Вслед за тем можно рассмотреть движение ядер при заданном электронном состоянии; это сводится к тому, что ядра рассматриваются как частицы, взаимодействующие друг с другом по закону $U_n(r)$, где U_n — соответствующий электронный терм. Движение молекулы складывается из ее поступательного перемещения как целого и из движения ядер относительно их центра инерции. Поступательное движение не представляет, разумеется, интереса, и мы можем считать центр инерции неподвижным.

Для удобства изложения рассмотрим сначала электронные термы, в которых полный спин S молекулы равен нулю (синглетные термы). Задача об относительном движении двух частиц (ядер), взаимодействующих по закону $U(r)$, сводится к задаче о движении одной частицы с массой M (приведенная масса обеих частиц) в центрально-симметричном поле $U(r)$. Посредством $U(r)$ мы обозначаем энергию рассматриваемого электронного терма. Задача же о движении в центрально-симметричном поле $U(r)$ сводится в свою очередь к задаче об одномерном движении в поле с эффективной энергией, равной сумме $U(r)$ и центробежной энергии.

Обозначим посредством K полный момент импульса молекулы, складывающийся из орбитального момента электронов L и момента вращения ядер. Тогда оператор центробежной энергии ядер будет

$$B(r) (\hat{K} - \hat{L})^2,$$

где введено обозначение

$$B(r) = \frac{\hbar^2}{2Mr^2}, \quad (82,1)$$

принятое в теории двухатомных молекул. Усреднив эту величину по электронному состоянию (при заданном r), мы получим центробежную энергию как функцию r , которая и должна войти в эффективную потенциальную энергию $U_K(r)$. Таким образом,

$$U_K(r) = U(r) + B(r) \overline{(K - L)^2}, \quad (82,2)$$

где черта обозначает указанное усреднение.

Произведем усреднение для состояния, в котором молекула обладает определенным значением квадрата полного момента

$K^2 = K(K+1)$ (K — целое число) и определенным значением проекции электронного момента на ось молекулы (ось z): $L_z = \Lambda$. Раскрыв скобки в (82,2), имеем

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1) - 2B(r)\bar{L}K + B(r)\bar{L}^2. \quad (82,3)$$

Последний член зависит только от электронного состояния и не содержит вовсе квантового числа K ; этот член можно просто включить в энергию $U(r)$. Покажем, что то же самое относится и к предпоследнему члену.

Вспомним, что если проекция момента на какую-либо ось имеет определенное значение, то вдоль этой же оси направлено и среднее значение всего вектора момента (см. замечание в конце § 27). Обозначив через \mathbf{n} единичный вектор вдоль оси z , имеем поэтому $\bar{\mathbf{L}} = \Lambda \mathbf{n}$. Далее, в классической механике момент вращения системы из двух частиц (ядер) равен $[\mathbf{r}\mathbf{p}]$, где $\mathbf{r} = r\mathbf{n}$ — радиус-вектор между обеими частицами, а \mathbf{p} — импульс их относительного движения; эта величина перпендикулярна к направлению \mathbf{n} . В квантовой механике то же самое будет относиться к оператору момента вращения ядер: $(\hat{K} - \hat{L})\mathbf{n} = 0$ или $\hat{K}\mathbf{n} = \hat{L}\mathbf{n}$. Из равенства операторов следует, конечно, и равенство их собственных значений, а поскольку $\mathbf{nL} = L_z = \Lambda$, то и

$$K\mathbf{n} = \Lambda. \quad (82,4)$$

Таким образом, в предпоследнем члене в (82,3) величина $\bar{L}K = \mathbf{nK}\Lambda = \Lambda^2$, т. е. не зависит от K . С новым определением функции $U(r)$ можно написать окончательно эффективную потенциальную энергию в виде

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1). \quad (82,5)$$

Заметим также, что из равенства $K_z = \Lambda$ следует, что при заданном значении Λ квантовое число K может пробегать лишь значения

$$K \geq \Lambda. \quad (82,6)$$

Решая одномерное уравнение Шредингера с потенциальной энергией (82,5), мы получим ряд энергетических уровней. Условимся нумеровать эти уровни (при каждом данном K) в порядке их возрастания номером ν , пробегающим значения $\nu = 0, 1, 2, \dots$; $\nu = 0$ соответствует наиболее низкому уровню. Таким образом движение ядер приводит к расщеплению каждого электронного терма на ряд уровней, характеризующихся значениями двух квантовых чисел K и ν .

Число этих уровней (для данного электронного терма) может быть как конечным, так и бесконечным. Если электронное состояние таково, что в пределе $r \rightarrow \infty$ молекула превращается в два

изолированных нейтральных атома, то потенциальная энергия $U(r)$ (а с нею и $U_K(r)$) стремится при $r \rightarrow \infty$ к постоянному предельному значению $U(\infty)$ (сумма энергий двух изолированных атомов) быстрее, чем $1/r^2$ (см. § 89). Число уровней в таком поле конечно (см. § 18); фактически оно, правда, оказывается у молекул очень большим. Уровни распределены при этом таким образом, что для каждого данного значения K имеется определенное число уровней (отличающихся значениями v), причем число уровней с одинаковыми K уменьшается с увеличением K , пока не достигается такое значение K , при котором вообще больше нет уровней.

Если же при $r \rightarrow \infty$ молекула распадается на два иона, то на больших расстояниях $U(r) - U(\infty)$ переходит в энергию притяжения ионов по закону Кулона ($\sim 1/r$). В таком поле имеется бесконечное число уровней, сгущающихся по мере приближения к предельному значению $U(\infty)$. Отметим, что для большинства молекул в нормальном состоянии имеет место первый случай; лишь сравнительно небольшое число молекул дает при разведении ядер ионы.

Зависимость энергетических уровней от квантовых чисел не может быть полностью вычислена в общем виде. Такое вычисление возможно лишь для сравнительно слабо возбужденных уровней, лежащих не слишком высоко над основным уровнем¹⁾. Этим уровням соответствуют небольшие значения квантовых чисел K и v . Именно с такими уровнями обычно приходится иметь дело при изучении молекулярных спектров, и потому они представляют особый интерес.

Движение ядер в слабо возбужденных состояниях можно характеризовать как малые колебания относительно положения равновесия. Соответственно этому, можно разложить $U(r)$ в ряд по степеням разности $\xi = r - r_e$, где r_e — значение r , при котором $U(r)$ имеет минимум. Поскольку $U'(r_e) = 0$, то, с точностью до членов второго порядка, имеем $U(r) = U_e + \frac{M\omega_e^2}{2}\xi^2$, где $U_e = U(r_e)$, а ω_e — частота колебаний. Во втором члене в (82,5) — центробежной энергии — достаточно положить $r = r_e$, так как он уже содержит малую величину $K(K+1)$. Таким образом имеем

$$U_K(r) = U_e + B_e K(K+1) + \frac{M\omega_e^2}{2}\xi^2, \quad (82,7)$$

где $B_e = \hbar^2/2Mr_e^2 = \hbar^2/2I$ — так называемая *ротационная постоянная* ($I = Mr_e^2$ — момент инерции молекулы).

¹⁾ Речь идет везде об уровнях, получающихся из одного и того же заданного электронного термина.

Первые два члена в (82,7) — постоянные, а третий соответствует одномерному гармоническому осциллятору. Поэтому можно сразу написать для искоемых уровней энергии

$$E = U_e + B_e K(K+1) + \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (82,8)$$

Таким образом, в рассматриваемом приближении энергетические уровни складываются из трех независимых частей:

$$E = E^{el} + E^r + E^v. \quad (82,9)$$

Первый член ($E^{el} = U_e$) — электронная энергия (включая энергию кулонова взаимодействия ядер при $r = r_e$). Вторым член

$$E^r = B_e K(K+1) \quad (82,10)$$

— *вращательная* (или ротационная) энергия, связанная с вращением молекулы¹⁾. Наконец, третий член

$$E^v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (82,11)$$

— энергия колебаний ядер внутри молекулы. Число v нумерует, в соответствии с принятым определением, уровни с данным K в порядке их возрастания; это число называют *колебательным* (или *вибрационным*) квантовым числом.

При данной форме кривой потенциальной энергии $U(r)$ частота ω_e обратно пропорциональна \sqrt{M} . Поэтому и интервалы ΔE^v между колебательными уровнями пропорциональны $1/\sqrt{M}$. Интервалы ΔE^r между вращательными уровнями содержат в знаменателе момент инерции I , т. е. пропорциональны $1/M$. Интервалы же ΔE^{el} между электронными уровнями, как и сами эти уровни, не содержат M вовсе. Поскольку m/M (m — масса электрона) есть малый параметр теории двухатомных молекул, то мы видим, что

$$\Delta E^{el} \gg \Delta E^v \gg \Delta E^r. \quad (82,12)$$

Эти неравенства отражают своеобразный характер распределения энергетических уровней молекулы. Колебательное движение ядер расщепляет электронные термы на сравнительно близко распо-

¹⁾ Волновая функция, описывающая вращение двухатомной молекулы (без спина) в основном совпадает с волновой функцией симметричного волчка (§ 103). В отличие от волчка, вращение молекулы описывается всего двумя углами ($\alpha \equiv \varphi$, $\beta \equiv \theta$), определяющими направление ее оси. Вращательная волновая функция отличается от (103,8) отсутствием множителя $e^{ik\varphi}/\sqrt{2\pi}$, а также обозначением квантовых чисел. Поскольку в силу (82,4) число Λ совпадает с проекцией полного момента K на ось молекулы (ось ζ в § 103), то надо заменить обозначения J , M , $k \rightarrow K$, M , Λ (где теперь $M = K_z$). Таким образом,

$$\psi_{\text{вр}}(\varphi, \theta) = i^K \sqrt{\frac{2K+1}{4\pi}} D_{\Lambda M}^{(K)}(\varphi, \theta, 0).$$

ложенные друг от друга уровни. Эти уровни испытывают в свою очередь еще более тонкое расщепление под влиянием вращательного движения молекулы¹⁾.

В следующих приближениях разделение энергии на независимые колебательную и вращательную части оказывается уже невозможным; появляются вращательно-колебательные члены, содержащие одновременно K и v . Вычисляя последовательные приближения, мы получили бы уровни E в виде разложения в ряд по степеням квантовых чисел K и v .

Вычислим здесь следующее после (82,8) приближение. Для этого надо продолжить разложение $U(r)$ по степеням ξ до членов четвертого порядка (ср. задачу об ангармоничном осцилляторе в § 38). Соответственно разложение центробежной энергии производим до членов с ξ^2 . Тогда получаем

$$U_K(r) = U_e + \frac{M\omega_e^2}{2}\xi^2 + \frac{\hbar^2}{2Mr_e^2}K(K+1) - a\xi^3 + b\xi^4 - \\ - \frac{\hbar^2}{Mr_e^3}K(K+1)\xi + \frac{3\hbar^2}{2Mr_e^4}K(K+1)\xi^2. \quad (82,13)$$

Вычисляем теперь поправку к собственным значениям (82,8), рассматривая четыре последних члена в (82,13) как оператор возмущения. При этом для членов с ξ^2 и ξ^4 достаточно ограничиться первым приближением теории возмущений, а для членов с ξ и ξ^3 надо вычислить второе приближение, так как диагональные матричные элементы от ξ к ξ^3 тождественно исчезают. Все нужные для вычисления матричные элементы вычислены в § 23 и в задаче 3 § 38. В результате вычисления получается выражение, которое принято записывать в виде

$$E = E^e + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e\hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \\ + B_vK(K+1) - D_eK^2(K+1)^2, \quad (82,14)$$

¹⁾ Для примера укажем значения U_e , $\hbar\omega_e$ и B_e (в электрон-вольтах) для нескольких молекул:

	H ₂	N ₂	O ₂
$-U_e$	4,7	7,5	5,2
$\hbar\omega_e$	0,54	0,29	0,20
10^3B_e	7,6	0,25	0,18

где

$$B_0 = Bv - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \equiv B_0 - \alpha_e v. \quad (82,15)$$

Постоянные x_e , B_e , α_e , D_e связаны с постоянными, входящими в (82,14), посредством

$$\begin{aligned} B_e &= \frac{\hbar^2}{2I}, \quad D_e = \frac{4B_e^3}{\hbar^2 \omega_e^2}, \\ \alpha_e &= \frac{6B_e^2}{\hbar \omega_e} \left(\frac{a\hbar}{M\omega_e^2} \sqrt{\frac{2}{MB_e}} - 1 \right), \\ x_e &= \frac{3}{2\hbar \omega_e} \left(\frac{\hbar}{M\omega_e} \right)^2 \left(\frac{5}{2} \frac{a^3}{M\omega_e^2} - b \right). \end{aligned} \quad (82,16)$$

Не зависящие от v и K члены включены в E^{el} .

Задача

Оценить точность приближения, приводящего к разделению электронного и ядерного движения в двухатомной молекуле.

Решение. Полный гамильтониан молекулы представим в виде $\hat{H} = \hat{T}_r + \hat{H}_{el}$, где $\hat{T}_r = \hat{p}^2/2M$ — оператор кинетической энергии относительного движения ядер ($\hat{p} = -i\hbar\partial/\partial r$; r — вектор расстояния между ядрами; M — их приведенная масса). Гамильтониан же \hat{H}_{el} включает в себя операторы кинетической энергии электронов, потенциальную энергию их кулонова взаимодействия друг с другом и с ядрами, а также энергию кулонова взаимодействия ядер ⁴⁾. Решение уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = (\hat{T}_r + \hat{H}_{el})\psi = E\psi \quad (1)$$

ищем в виде

$$\psi = \sum_m \chi_m(r) \varphi_m(q, r), \quad (2)$$

где функции $\varphi_m(q, r)$ — ортонормированные решения уравнения

$$\hat{H}_{el}\varphi_m(q, r) = U_m(r)\varphi_m(q, r) \quad (3)$$

(q обозначает совокупность координат электронов); $U_m(r)$ — собственные значения гамильтониана \hat{H}_{el} , зависящие от r как от параметра. Подставив (2) в уравнение (1), умножив его слева на $\varphi_n^*(q, r)$ и проинтегрировав по dq , получим

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2M} + V_{nn}'' + U_n(r) - E \right] \chi_n(r) = - \sum_m' (V_{nm}' + V_{nm}'') \chi_m(r), \quad (4)$$

⁴⁾ Гамильтониан \hat{H} относится к системе отсчета, в которой покоится центр инерции всей молекулы ($\mathbf{P}_n + \mathbf{P}_e = 0$, где \mathbf{P}_n — суммарный импульс двух ядер, а \mathbf{P}_e — суммарный импульс электронов). В нем, однако, уже опущен член, отвечающий кинетической энергии движения центра инерции ядер: $\hat{\mathbf{P}}_n^2/2(M_1 + M_2) = \mathbf{P}_e^2/2(M_1 + M_2)$. Этот член заведомо мал в отношении m/M по сравнению с кинетической энергией электронов.

где

$$\hat{V}'_{nm} = \frac{1}{M} p_{nm} \hat{p}, \quad V''_{nm} = \frac{1}{2M} (p^2)_{nm},$$

а $p_{nm} = \int \Phi_n^* \hat{p} \Phi_m dq$ и $(p^2)_{nm}$ — матричные элементы по отношению к электронным волновым функциям; диагональный элемент p_{nn} обращается в нуль в силу соображений симметрии.

Электронные функции Φ_n существенно меняются лишь на протяжении расстояний порядка атомных; поэтому их дифференцирование по r не вносит большого параметра M/m (m — масса электрона). Величина V''_{nm} , следовательно, мала по сравнению с $U_n(r)$ в отношении m/M и может быть опущена. Если рассматривать члены в правой стороне (4) как малое возмущение, то в нулевом приближении функции $\chi_n(R)$ даются решениями уравнения

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2M} + U_n(r) \right] \chi_{nv} = E_{nv} \chi_{nv}, \quad (5)$$

описывающего движение ядер в поле $U_n(r)$ (v — квантовые числа этого движения). Условие применимости теории возмущений состоит в требовании

$$|\langle nv' | \hat{V}'_{nm} + V''_{nm} | mv \rangle| \ll |E_{nv'} - E_{mv}|.$$

В правой стороне неравенства стоят разности энергий, относящихся к разным электронным термам; эти величины — нулевого порядка по параметру малости m/M . Слева стоят матричные элементы по отношению к ядерным волновым функциям. Член с V''_{nm} содержит m/M и заведомо мал. В матричном элементе от \hat{V}'_{nm} оператор \hat{p} , действуя на функцию χ_{mv} , умножает ее на величину порядка импульса ядер. Если ядра совершают малые колебания, то их импульс $\sim \sqrt{M\hbar\omega_e}$; поскольку в то же время частота ω_e обратно пропорциональна \sqrt{M} , то матричный элемент $\langle nv' | \hat{V}'_{nm} | mv \rangle$ — порядка малости $(m/M)^{3/4}$.

§ 83. Мультиплетные термы. Случай а

Перейдем теперь к вопросу о классификации молекулярных уровней с отличным от нуля спином S . В нулевом приближении, при полном пренебрежении релятивистскими эффектами, энергия молекулы, как и всякой вообще системы частиц, не зависит от направления спина (спин «свободен»), что приводит к $(2S + 1)$ -кратному вырождению уровней. При учете же релятивистских взаимодействий вырожденные уровни расщепляются, в результате чего энергия становится зависящей от величины проекции спина на ось молекулы. О релятивистских взаимодействиях в молекулах мы будем говорить как о взаимодействии *спин—ось*. Основную роль в нем играет (как и у атомов) взаимодействие спинов с орбитальным движением электронов¹⁾.

¹⁾ Помимо взаимодействий спин—орбита и спин—спин существует еще взаимодействие спина и орбитального движения электронов с вращением молекулы. Однако эта часть взаимодействия очень мала, ее рассмотрение может представлять интерес лишь для термов со спином $S = 1/2$ (см. § 81).