

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  $\Phi_n$  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  $\chi_{mv}$ , 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  $\omega_e$  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 электронов<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> 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).

Характер и классификация молекулярных уровней существенно зависят от относительной роли, которую играют взаимодействие спина с орбитальным движением, с одной стороны, и вращение молекулы — с другой. Роль последнего характеризуется расстояниями между соседними вращательными уровнями. Соответственно этому надо рассмотреть два предельных случая. В одном из них энергия взаимодействия спин—ось велика по сравнению с разностями вращательных уровней, а в другом — мала. Первый случай принято называть *случаем* (или типом связи) *a*, а второй — *случаем b* (F. Hund, 1933).

Чаще всего встречается случай *a*. Исключение представляют  $\Sigma$ -термы, у которых в основном имеет место случай *b*, поскольку эффект взаимодействия спин—ось для них мал (см. ниже)<sup>1)</sup>. Для других термов случай *b* иногда встречается у самых легких молекул соответственно тому, что взаимодействие спин—ось здесь сравнительно слабо, а расстояния между вращательными уровнями велики (момент инерции мал).

Разумеется, возможны также и промежуточные между *a* и *b* случаи. Надо также иметь в виду, что одно и то же электронное состояние может при изменении вращательного квантового числа непрерывным образом перейти из случая *a* в случай *b*. Это связано с тем, что расстояния между соседними вращательными уровнями возрастают при увеличении вращательного квантового числа и потому при больших его значениях могут стать большими по сравнению с энергией связи спин—ось (случай *b*), даже если для низких вращательных уровней имел место случай *a*.

В случае *a* классификация уровней в принципе мало отличается от классификации термов с равным нулю спином. Сначала рассматриваем электронные термы при неподвижных ядрах, т. е., пренебрегая полностью вращением; наряду с проекцией  $\Lambda$  орбитального момента электронов надо теперь рассматривать проекцию полного спина на ось молекулы; эту проекцию обозначают посредством  $\Sigma$ <sup>2)</sup>; она пробегает значения  $S, S - 1, \dots, -S$ . Мы условимся считать  $\Sigma$  положительной, когда направление проекции спина совпадает с направлением орбитального момента относительно оси (напомним, что  $\Lambda$  обозначает абсолютную величину последнего). Величины  $\Lambda$  и  $\Sigma$  складываются в полный момент импульса электронов относительно оси молекулы:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma; \quad (83,1)$$

он пробегает значения  $\Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, \Lambda - S$ . Таким образом электронный терм с орбитальным моментом  $\Lambda$  расщеп-

<sup>1)</sup> Особый случай представляет нормальный электронный терм молекулы  $O_2$  (терм  ${}^3\Sigma$ ). Для него имеет место тип связи, промежуточный между *a* и *b* (см. задачу 3 к § 84).

<sup>2)</sup> Не смешивать с символом термов с  $\Lambda = 0$ !

ляется на  $2S + 1$  термов, отличающихся значениями  $\Omega$  (об этом расщеплении говорят, как и в случае атомных термов, как о тонкой структуре или мультиплетном расщеплении электронных уровней). Значение  $\Omega$  указывают в виде нижнего индекса у символа термина; так, при  $\Lambda = 1$ ,  $S = 1/2$  получаем термы  ${}^2\Pi_{1/2}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2}$ .

Учет движения ядер приводит для каждого из этих термов к возникновению колебательной и вращательной структур. Различные вращательные уровни характеризуются значениями квантового числа  $J$  — полного момента молекулы, включающего в себя орбитальный и спиновый моменты электронов и момент вращения ядер<sup>1)</sup>. Это число пробегает целые значения, начиная от  $|\Omega|$ :

$$J \geq |\Omega| \quad (83,2)$$

(очевидное обобщение правила (82,6)).

Выведем количественные формулы, определяющие молекулярные уровни в случае *a*. Прежде всего рассмотрим тонкую структуру электронного термина. При изучении тонкой структуры атомных термов в § 72 мы пользовались формулой (72,4), согласно которой среднее значение взаимодействия спин—орбита пропорционально проекции полного спина атома на вектор орбитального момента. Совершенно аналогично, взаимодействие спин—ось в двухатомной молекуле (усредненное по электронному состоянию при данном расстоянии  $r$  между ядрами) пропорционально проекции  $\Sigma$  полного спина молекулы на ее ось, так что мы можем написать расщепленный электронный терм в виде

$$U(r) + A(r)\Sigma,$$

где  $U(r)$  — энергия исходного (нерасщепленного) термина, а  $A(r)$  — некоторая функция от  $r$ ; эта функция зависит от исходного термина (в частности, от значения  $\Lambda$ ), но не зависит от  $\Sigma$ . Поскольку обычно пользуются квантовым числом  $\Omega$ , а не  $\Sigma$ , то вместо  $A\Sigma$  удобнее писать  $A\Omega$ ; эти выражения отличаются на величину  $A\Lambda$ , которую можно включить в  $U(r)$ . Таким образом имеем для электронного термина выражение

$$U(r) + A(r)\Omega. \quad (83,3)$$

Отметим, что компоненты расщепленного термина оказываются равноудаленными друг от друга — расстояние между соседними компонентами (со значениями  $\Omega$ , отличающимися на единицу) равно  $A(r)$  и не зависит от  $\Omega$ .

Легко видеть из общих соображений, что для  $\Sigma$ -термов величина  $A$  равна нулю. Для этого произведем операцию изменения

<sup>1)</sup> Обозначение  $K$  остается, как это принято, за полным моментом молекулы без учета ее спина. В случае *a* квантового числа  $K$  не существует, так как момент  $K$  не сохраняется даже приближенно.

знака времени. При этом энергия должна остаться неизменной, состояние же молекулы изменится в том отношении, что направление орбитального и спинового момента относительно оси переменится на противоположное. В энергии  $A(r)$   $\Sigma$  изменяется знак  $\Sigma$ , и для того, чтобы она осталась неизменной, необходимо, чтобы и  $A(r)$  изменила знак. Если  $\Lambda \neq 0$ , то отсюда нельзя сделать никаких заключений относительно значения величины  $A(r)$ , поскольку последняя зависит от орбитального момента, который сам меняет знак. Если же  $\Lambda = 0$ , то можно во всяком случае утверждать, что  $A(r)$  не изменится, а следовательно, должна тождественно обращаться в нуль. Таким образом, для  $\Sigma$ -термов взаимодействие спин—орбита в первом приближении не приводит к расщеплению; расщепление (пропорциональное  $\Sigma^2$ ) появилось бы лишь при учете этого взаимодействия во втором приближении или взаимодействия спин—спин в первом приближении и потому сравнительно малое. С этим связан упоминавшийся уже факт, что для  $\Sigma$ -термов обычно имеет место случай  $b$ .

После того как определено мультиплетное расщепление, можно учесть вращение молекулы как возмущение совершенно аналогично выводу, произведенному в начале предыдущего параграфа. Момент вращения ядер получается из полного момента вычитанием орбитального момента и спина электронов. Поэтому оператор центральной энергии теперь имеет вид

$$B(r) (\hat{J} - \hat{L} - \hat{S})^2.$$

Усреднив эту величину по электронному состоянию и складывая с (83,3), получим искомую эффективную потенциальную энергию  $U_j(r)$ :

$$\begin{aligned} U_j(r) &= U(r) + A(r) \Omega + B(r) \overline{(\hat{J} - \hat{L} - \hat{S})^2} = \\ &= U(r) + A(r) \Omega + B(r) [J^2 - 2J(\bar{L} + \bar{S}) + \bar{L}^2 + 2\bar{L}\bar{S} + \bar{S}^2]. \end{aligned}$$

Собственное значение  $J^2$  есть  $J(J+1)$ . Далее, по тем же соображениям, что и в § 82, имеем

$$\bar{L} = n\Lambda, \quad \bar{S} = n\Sigma, \quad (83,4)$$

а также  $(\hat{J} - \hat{L} - \hat{S})n = 0$ , откуда для собственных значений получим

$$Jn = (\bar{L} + \bar{S})n = \Lambda + \Sigma = \Omega. \quad (83,5)$$

Подставив эти значения, находим

$$U_j(r) = U(r) + A(r) \Omega + B(r) [J(J+1) - 2\Omega^2 + \bar{L}^2 + 2\bar{L}\bar{S} + \bar{S}^2].$$

Усреднение по электронному состоянию производится с помощью волновых функций нулевого<sup>1)</sup> приближения. Но в этом приближении величина спина сохраняется; поэтому  $S^2 = S(S + 1)$ . Волновая же функция есть произведение спиновой функции на координатную; поэтому усреднение моментов  $L$  и  $S$  производится независимо друг от друга, и мы получаем

$$\overline{LS} = \Lambda n \overline{S} = \Lambda \Sigma.$$

Наконец, среднее значение квадрата орбитального момента  $L^2$  не зависит от спина и представляет собой некоторую характерную для данного (нерасщепленного) электронного термина функцию от  $r$ . Все члены, представляющие собой функции от  $r$ , не зависящие от  $J$  и  $\Sigma$ , могут быть включены в  $U(r)$ , а член, пропорциональный  $\Sigma$  (или, что то же,  $\Omega$ ), можно включить в выражение  $A(r)\Omega$ . Таким образом, получаем для эффективной потенциальной энергии формулу

$$U_J(r) = U(r) + A(r)\Omega + B(r)[J(J + 1) - 2\Omega^2]. \quad (83,6)$$

Уровни энергии молекулы могут быть получены отсюда тем же способом, как и в § 82 из формулы (82,5). Разложив  $U(r)$  и  $A(r)$  в ряд по степеням  $\xi$  и сохранив в разложении  $U(r)$  члены до второго порядка включительно, а в разложении второго и третьего членов — только члены нулевого порядка, получим уровни энергии в виде

$$E = U_e + A_e \Omega + \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + B_e [J(J + 1) - 2\Omega^2], \quad (83,7)$$

где  $A_e = A(r_e)$ ,  $B_e$  — постоянные, характерные для данного (нерасщепленного) электронного термина. Продолжая разложение дальше, мы получили бы еще ряд членов более высоких степеней по квантовым числам; мы не станем выписывать их здесь.

#### § 84. Мультиплетные термы. Случай *b*

Перейдем теперь к случаю *b*. Здесь эффект вращения молекулы преобладает над мультиплетным расщеплением. Поэтому в первую очередь мы должны рассмотреть эффект вращения, пренебрегая взаимодействием спин — ось, а уже затем последнее должно быть учтено как возмущение.

У молекулы со «свободным» спином сохраняется не только полный момент  $J$ , но и сумма  $K$  орбитального момента электронов и момента вращения ядер, связанная с  $J$  посредством

$$J = K + S. \quad (84,1)$$

<sup>1)</sup> Нулевого как по эффекту вращения молекулы, так и по взаимодействию спин—ось.