

При данном J число K может иметь значения $K = J, J \pm 1$. Для матричных элементов $\langle K | V | K' \rangle$ находим

$$\langle J | V | J \rangle = B_e J (J + 1) + \alpha_e, \quad \langle J - 1 | V | J - 1 \rangle = B_e (J - 1) J + \alpha_e \frac{J + 1}{2J + 1},$$

$$\langle J + 1 | V | J + 1 \rangle = B_e (J + 1) (J + 2) + \alpha_e \frac{J}{2J + 1},$$

$$\langle J - 1 | V | J + 1 \rangle = \langle J + 1 | V | J - 1 \rangle = \alpha_e \sqrt{\frac{J (J + 1)}{2J + 1}}.$$

Мы видим, что между состояниями с $K = J$ и состояниями с $K = J \pm 1$ нет переходов. Поэтому один из уровней есть просто $E_1 = \langle J | V | J \rangle$. Два других (E_2, E_3) получаются в результате решения квадратного секулярного уравнения, составленного из матричных элементов для переходов между состояниями $J \pm 1$. Интересуясь лишь относительным расположением компонент триплета, вычтем из всех трех энергий $E_{1,2,3}$ постоянную α_e . В результате получим

$$E_1 = B_e J (J + 1),$$

$$E_{2,3} = B_e (J^2 + J + 1) - \frac{\alpha_e}{2} \pm \sqrt{B_e^2 (2J + 1)^2 - \alpha_e B_e + \frac{\alpha_e^2}{4}}.$$

В случае b (α мало), рассматривая три уровня с одинаковыми K и различными J ($J = K, K \pm 1$), получим снова формулы, найденные в задаче 1.

§ 85. Мультиплетные термы. Случаи c и d

Кроме случаев связи a и b и промежуточных между ними существуют также и другие типы связи. Происхождение этих типов заключается в следующем. Возникновение квантового числа Λ связано, в конечном итоге, с электрическим взаимодействием обоих атомов в молекуле, приводящим к аксиальной симметрии задачи об определении электронных термов (об этом взаимодействии в молекуле говорят, как о связи орбитального момента с осью). Мерой величины этого взаимодействия являются расстояния между термами с различными значениями Λ . Во всем предыдущем это взаимодействие молчаливо предполагалось настолько сильным, что эти расстояния велики как по сравнению с интервалами в мультиплетном расщеплении, так и по сравнению с интервалами вращательной структуры термов. Существуют, однако, и обратные случаи, когда взаимодействие орбитального момента с осью сравнимо или даже мало по сравнению с другими эффектами; в таких случаях, разумеется, нельзя говорить, ни в каком приближении, о сохранении проекции орбитального момента на ось, так что число Λ теряет смысл.

Если связь орбитального момента с осью мала по сравнению со связью спин — орбита, то говорят о *случае с*. Он осуществляется в молекулах, содержащих атом редкоземельного элемента. Эти

атомы характеризуются наличием f -электронов с некомпенсированными моментами; их взаимодействие с осью молекулы ослаблено в связи с глубоким расположением f -электронов в атоме. Промежуточные между a и s типы связи встречаются в молекулах, состоящих из тяжелых атомов.

Если связь орбитального момента с осью мала по сравнению с интервалами вращательной структуры, то говорят о *случае d*. Этот случай встречается для высоких (с большими J) вращательных уровней некоторых электронных термов самых легких молекул (H_2 , He_2). Эти термы характеризуются наличием в молекуле сильно возбужденного электрона, взаимодействие которого с остальными электронами (или, как говорят, с «остовом» молекулы) настолько слабо, что его орбитальный момент не квантуется вдоль оси молекулы (между тем как остов обладает определенным моментом $\Lambda_{ост}$ относительно оси).

При увеличении расстояния r между ядрами взаимодействие атомов ослабляется и в конце концов становится малым по сравнению с взаимодействием спин — орбита в атомах. Поэтому рассматривая электронные термы при достаточно больших r , мы будем иметь дело со случаем s . Это обстоятельство надо иметь в виду при выяснении соответствия между электронными термами молекулы и состояниями атомов, получающимися при $r \rightarrow \infty$. В § 80 мы рассматривали это соответствие, пренебрегая взаимодействием спин — орбита. При учете же тонкой структуры термов возникнет дополнительно вопрос о соответствии между значениями J_1 и J_2 полных моментов изолированных атомов и значениями квантового числа Ω молекулы. Мы приведем здесь результаты, не повторяя рассуждений, вполне аналогичных применявшимся в § 80.

Если молекула состоит из различных атомов, то возможные значения $|\Omega|$ ¹⁾, получающиеся при соединении атомов с моментами J_1 и J_2 ($J_1 \geq J_2$), определяются той же таблицей (80, 1), в которой надо вместо L_1, L_2 писать J_1, J_2 , а вместо Λ подставить $|\Omega|$. Разница имеется только в том, что при полуцелом $J_1 + J_2$ наименьшее значение $|\Omega|$ будет не нулем, как указано в таблице, а $1/2$. При целом же $J_1 + J_2$ имеется $2J_2 + 1$ термов с $\Omega = 0$, для которых (как и для Σ -термов при пренебрежении тонкой структурой) возникает вопрос об их знаке. Если J_1 и J_2 — оба полуцелые, то число $(2J_2 + 1)$ четно, и имеется равное количество термов, которые мы обозначаем условно как 0^+ и 0^- . Если же J_1 и J_2 — оба целые, то $J_2 + 1$ термов будут 0^+ , а J_2 будут 0^- (если $(-1)^{J_1+J_2}P_1P_2 = 1$), или наоборот (если $(-1)^{J_1+J_2}P_1P_2 = -1$).

¹⁾ При сложении двух полных моментов атомов J_1 и J_2 в результирующий момент Ω знак Ω , очевидно, несуществен.

Если молекула состоит из одинаковых атомов, находящихся в различных состояниях, то результирующие молекулярные состояния те же, что и в случае различных атомов, с той лишь разницей, что общее число термов удваивается, причем каждый терм входит один раз как четный, а другой раз — как нечетный.

Наконец, если молекула состоит из одинаковых атомов, находящихся в одинаковых состояниях (с моментами $J_1 = J_2 \equiv J$), общее число состояний остается тем же, что и в случае различных атомов, а их распределение по четности таково, что

$$\begin{array}{ll} \text{если } J \text{ целое,} & \Omega \text{ четно: } N_g = N_u + 1, \\ \text{» } J \text{ » ,} & \Omega \text{ нечетно: } N_g = N_u, \\ \text{» } J \text{ полуцелое,} & \Omega \text{ четно: } N_u = N_g, \\ \text{» } J \text{ » ,} & \Omega \text{ нечетно: } N_u = N_g + 1. \end{array}$$

При этом все 0^+ -термы четны, а все 0^- -термы нечетны.

По мере сближения ядер связь типа c переходит обычно в связь типа a^1). При этом может иметь место следующая интересная ситуация.

Как уже говорилось, терм с $\Lambda = 0$ относится к случаю b ; с точки зрения классификации случая a это значит, что уровням мультиплета с различными значениями Ω (и одинаковым $\Lambda = 0$) соответствует одинаковая энергия. Но такие уровни могут возникать при сближении атомов, находящихся в различных состояниях тонкой структуры.

Таким образом, может оказаться, что различным парам атомных состояний тонкой структуры соответствует один и тот же молекулярный терм. Аналогичная ситуация может иметь место для таких термов с $\Omega = 0$, которые переходят при сближении ядер в молекулярный терм с $\Lambda \neq 0$ (и соответственно $\Sigma = -\Lambda$); такие уровни получаются двукратно вырожденными, поскольку термам 0^+ и 0^- (которые могут возникать из различных пар атомных состояний) в случае a соответствует одинаковая энергия ²⁾.

§ 86. Симметрия молекулярных термов

В § 78 мы уже рассмотрели некоторые свойства симметрии термов двухатомной молекулы. Эти свойства характеризовали поведение волновых функций при преобразованиях, не затрагивающих координат ядер. Так, симметрия молекулы по отношению к отражению в плоскости, проходящей через ее ось, приводит к различию между Σ^+ - и Σ^- -термами; симметрия по отношению

¹⁾ Соответствие между классификацией термов типа a и типа c не может быть произведено в общем виде. Оно требует конкретного рассмотрения кривых потенциальной энергии с учетом правила пересечения уровней одинаковой симметрии (§ 79).

²⁾ Мы пренебрегаем здесь так называемым Λ -удвоением (см. § 88).