

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).

к изменению знака координат всех электронов (для молекулы из одинаковых атомов)¹⁾ приводит к разделению термов на четные и нечетные.

Эти свойства симметрии характеризуют электронные термы и одинаковы у всех вращательных уровней, относящихся к одному и тому же электронному терму.

Далее, состояния молекулы (как и всякой вообще системы частиц — см. § 30) характеризуются своим поведением по отношению к инверсии — одновременному изменению знака координат всех электронов и ядер.

В связи с этим все термы молекулы делятся на *положительные* — волновые функции которых не меняются при изменении знака координат электронов и ядер, и *отрицательные* — волновые функции которых меняют знак при инверсии²⁾.

При $\Lambda \neq 0$ каждый терм двукратно вырожден соответственно двум возможным направлениям момента относительно оси молекулы. В результате операции инверсии момент сам по себе не меняет знака, но зато меняется на обратное направление оси молекулы (атомы меняются местами!), а потому меняется на обратное и направление момента Λ относительно молекулы. Поэтому две волновые функции, относящиеся к данному уровню энергии, преобразуются друг через друга, и из них можно всегда составить линейную комбинацию инвариантную по отношению к инверсии, и комбинацию, меняющую при этом преобразовании знак. Таким образом, мы получим для каждого терма два состояния, из которых одно будет положительным, а другое отрицательным. Фактически каждый терм с $\Lambda \neq 0$ все же расщепляется (см. § 88), так что эти два состояния будут соответствовать различным значениям энергии.

Σ -термы требуют особого рассмотрения для определения их знака. Прежде всего ясно, что спин не имеет отношения к знаку терма; операция инверсии затрагивает только координаты частиц, оставляя спиновую часть волновой функции неизменной. Поэтому все компоненты мультиплетной структуры каждого данного терма имеют одинаковый знак. Другими словами, знак терма будет зависеть только от K , но не от J ³⁾.

Волновая функция молекулы представляет собой произведение электронной и ядерной волновых функций. В § 82 было показано,

¹⁾ Начало координат предполагается выбранным на оси молекулы, посредине между обоими ядрами.

²⁾ Мы придерживаемся принятой терминологии. Она неудачна, так как в случае атома о поведении термов по отношению к операции инверсии говорят как об их четности, а не знаке.

Для Σ -термов не смешивать знак, о котором здесь идет речь, со знаками $+$ и $-$, указываемыми в виде индекса сверху!

³⁾ Напоминаем, что для Σ -термов обычно имеет место случай b , и потому надо пользоваться квантовыми числами K и J .

что в Σ -состоянии движение ядер эквивалентно движению одной частицы с орбитальным моментом K в центрально-симметричном поле $U(r)$. Поэтому можно утверждать, что при изменении знака координат ядерная волновая функция умножается на $(-1)^K$ (см. (30,7)).

Электронная волновая функция характеризует электронный терм, и для выяснения ее поведения при инверсии надо рассмотреть ее в системе координат, жестко связанной с ядрами и вращающейся вместе с ними. Пусть $x\eta z$ есть неподвижная в пространстве система координат, а $\xi\eta\zeta$ — вращающаяся система координат, в которой молекула как целое неподвижна. Направление осей $\xi\eta\zeta$ зададим таким образом, чтобы ось ζ совпадала с осью молекулы, будучи направлена, скажем, от ядра 1 к ядру 2, а взаимное расположение положительных направлений осей $\xi\eta\zeta$ должно быть таким же, как и в системе $x\eta z$ (т. е. если система $x\eta z$ — правая, то правой должна быть и система $\xi\eta\zeta$). В результате инверсии направление осей $x\eta z$ меняется на обратное, и система из правой становится левой. При этом и система $\xi\eta\zeta$ должна стать левой. Но ось ζ , будучи жестко связана с ядрами, сохраняет прежнее направление; поэтому надо направление какой-либо одной из осей ξ или η изменить на обратное. Таким образом, операция инверсии в неподвижной системе координат эквивалентна в движущейся системе отражению в плоскости, проходящей через ось молекулы. Но при таком отражении электронная волновая функция Σ^+ -терма не меняется, а Σ^- -терма меняет знак.

Таким образом, знак вращательных компонент Σ^+ -терма определяется множителем $(-1)^K$; все уровни с четным K положительны, а с нечетным — отрицательны. Для Σ^- -терма знак вращательных уровней определяется множителем $(-1)^{K+1}$ и все уровни с четными K отрицательны, а с нечетными — положительны.

Если молекула состоит из одинаковых атомов ¹⁾, то ее гамильтониан инвариантен также и по отношению ко взаимной перестановке координат обоих ядер. Терм называется симметричным относительно ядер, если его волновая функция не меняется при перестановке ядер, и антисимметричным — если волновая функция меняет знак. Симметрия относительно ядер тесно связана с четностью и знаком терма. Перестановка координат ядер эквивалентна изменению знака координат всех частиц (электронов и ядер) и последующему изменению знака координат только у электронов. Отсюда следует, что если терм четен (нечетен) и в то же время положителен (отрицателен), то он симметричен

¹⁾ Необходимо, чтобы оба атома относились не только к одному и тому же элементу, но и к одному его изотопу.

относительно ядер. Если же терм четен (нечетен) и в то же время отрицателен (положителен), то он антисимметричен относительно ядер.

В конце § 62 была установлена общая теорема о том, что координатная волновая функция системы из двух одинаковых частиц симметрична при четном и антисимметрична при нечетном полном спине системы. Если применить этот результат к двум ядрам молекулы из одинаковых атомов, то мы найдем, что симметрия термина связана с четностью суммарного спина I , получающегося в результате сложения спинов i обоих ядер. Терм симметричен при четном и антисимметричен при нечетном I ¹⁾. В частности, если ядра не обладают спином ($i = 0$), то равно нулю и I ; поэтому молекула не будет вовсе иметь антисимметричных термов. Мы видим, что ядерный спин оказывает существенное косвенное влияние на молекулярные термы, хотя его непосредственное влияние (сверхтонкая структура термов) совершенно ничтожно.

Учет спина ядер приводит к дополнительному вырождению уровней. В том же § 62 было подсчитано число состояний с четными и нечетными значениями I , получающихся при сложении двух спинов i . Так, при полуцелом i число состояний с четными I равно $i(2i + 1)$, а с нечетными: $(i + 1)(2i + 1)$. В связи с сказанным выше заключаем, что отношение кратностей g_s, g_a вырождения²⁾ симметричного и антисимметричного термов при полуцелом i равно

$$\frac{g_s}{g_a} = \frac{i}{i + 1}. \quad (86,1)$$

При целом же i аналогично найдем, что это отношение равно

$$\frac{g_s}{g_a} = \frac{i + 1}{i}. \quad (86,2)$$

Мы видели, что знак вращательных компонент термина Σ^+ определяется числом $(-1)^K$. Поэтому, например, вращательные компоненты термина Σ_g^+ при четном K положительны и потому симметричны, а при нечетном K отрицательны и, следовательно, антисимметричны. Имея в виду полученные выше результаты, заключаем, что ядерные статистические веса вращательных компонент уровня Σ_g^+ с последовательными значениями K попеременно меняются в отношении (86,1) или (86,2). Аналогичное положение имеет место для уровней Σ_u^+ , а также Σ_g^-, Σ_u^- . В частности, при

¹⁾ Имея в виду связь между четностью, знаком и симметричностью термов, заключаем, что при четном суммарном спине ядер I положительные уровни четны, а отрицательные нечетны; при нечетном I — наоборот.

²⁾ О кратности вырождения уровня в этой связи часто говорят, как о его *статистическом весе*. Формулы (86,1)—(86,2) определяют отношения ядерных статистических весов симметричных и антисимметричных уровней.

$I = 0$ равны нулю статистические веса уровней с четными K у термов Σ_u^+ , Σ_g^- и уровней с нечетными K у термов Σ_g^+ , Σ_u^- . Другими словами, в электронных состояниях Σ_u^+ , Σ_g^- не существует вращательных состояний с четными K , а в состояниях Σ_g^+ , Σ_u^- не существует вращательных состояний с нечетными K .

Ввиду чрезвычайной слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами вероятность изменения I очень мала даже при столкновениях молекул. Поэтому молекулы, отличающиеся четностью I и соответственно обладающие только симметричными или только антисимметричными термами, ведут себя практически как различные модификации вещества. Таковы, например, так называемые *орто*- и *пара*водород; в молекуле первого спина $i = 1/2$ обоих ядер параллельны ($I = 1$), а во втором — антипараллельны ($I = 0$).

§ 87. Матричные элементы для двухатомной молекулы

В этом параграфе приведены некоторые общие формулы для матричных элементов физических величин двухатомной молекулы. Рассмотрим сначала матричные элементы для переходов между состояниями с равным нулю спином.

Пусть A — некоторая векторная физическая величина, характеризующая молекулу при неподвижных ядрах (например, ее дипольный электрический или магнитный момент). Рассмотрим сначала эту величину в системе координат $\xi\eta\zeta$, вращающейся вместе с молекулой, причем ось ζ совпадает с осью молекулы. Момент импульса молекулы относительно этой системы (т. е. электронный момент L) не сохраняется полностью, но сохраняется его ζ -компонента. Поэтому остаются в силе правила отбора по квантовому числу $L_\zeta = \Lambda$ (совпадающие с правилами отбора по числу M в § 29). Таким образом, отличными от нуля матричными элементами вектора будут

$$\begin{aligned} \langle n' \Lambda | A_\zeta | n \Lambda \rangle, \quad \langle n' \Lambda | A_\xi + i A_\eta | n, \Lambda - 1 \rangle, \\ \langle n', \Lambda - 1 | A_\xi - i A_\eta | n \Lambda \rangle \end{aligned} \quad (87,1)$$

(n нумерует электронные термы при заданном Λ).

Если оба терма являются Σ -термами, то надо иметь в виду также и правило отбора, связанное с симметрией по отношению к отражению в плоскости, проходящей через ось молекулы. При таком отражении ζ -компонента обычного (полярного) вектора не меняется, а у аксиального вектора меняется знак. Отсюда заключаем, что у полярного вектора A_ζ имеет отличные от нуля матричные элементы только для переходов $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ и $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$, а у аксиального вектора — для переходов $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$. О компонентах A_ξ , A_η мы не говорим, так как для них переходы без изменения Λ вообще невозможны.