

можно воспользоваться результатами задач 3—5. Окончательно получим следующие значения смещения энергии ΔE для нескольких первых значений J :

$$J = 1: \quad \Delta E = -A, -B, -C,$$

$$J = 3/2: \quad \Delta E = \pm \sqrt{\frac{3}{2}(A^2 + B^2 + C^2)},$$

$$J = 2: \quad \Delta E = 3A, 3B, 3C, \pm \sqrt{6(A^2 + B^2 + C^2)}.$$

При $J = 3/2$ уровни энергии остаются двукратно вырожденными в соответствии с теоремой Крамерса (§ 60).

§ 104. Взаимодействие колебаний и вращения молекулы

До сих пор мы рассматривали вращение и колебания как независимые движения молекулы. В действительности же одновременное наличие того и другого приводит к своеобразному взаимодействию между ними (*E. Teller, L. Tisza, G. Placzek, 1932—1933*).

Начнем с рассмотрения линейных многоатомных молекул. Линейная молекула может совершать колебания двух типов (см. конец § 100) — продольные с простыми частотами и поперечные с двукратными частотами. Нас будут интересовать сейчас последние.

Молекула, совершающая поперечные колебания, обладает, вообще говоря, некоторым моментом импульса. Это очевидно уже из простых механических соображений ¹⁾, но может быть показано и квантовомеханическим рассмотрением. Последнее позволяет также определить и возможные значения этого момента в данном колебательном состоянии.

Предположим, что в молекуле возбуждена какая-либо одна двукратная частота ω_α . Уровень энергии с колебательным квантовым числом v_α вырожден $(v_\alpha + 1)$ -кратно. Ему соответствует $v_\alpha + 1$ волновых функций

$$\Psi_{v_{\alpha_1} v_{\alpha_2}} = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} c_\alpha^2 (Q_{\alpha_1}^2 + Q_{\alpha_2}^2) \right] H_{v_{\alpha_1}}(c_\alpha Q_{\alpha_1}) H_{v_{\alpha_2}}(c_\alpha Q_{\alpha_2})$$

(где $v_{\alpha_1} + v_{\alpha_2} = v_\alpha$) или какие-либо любые их независимые линейные комбинации. Общая (по Q_{α_1} и Q_{α_2}) старшая степень полинома, на который умножается экспоненциальный множитель, во всех этих функциях одинакова и равна v_α . Очевидно, что всёгда

¹⁾ Так, два взаимно перпендикулярных поперечных колебания с разностью фаз в $\pi/2$ можно рассматривать как чистое вращение изогнутой молекулы вокруг продольной оси.

можно выбрать в качестве основных функций линейные комбинации функций $\Psi_{v_{\alpha 1} v_{\alpha 2}}$ вида

$$\Psi_{v_{\alpha} l_{\alpha}} = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} c_{\alpha}^2 (Q_{\alpha 1}^2 + Q_{\alpha 2}^2) \right] \times \\ \times \left[(Q_{\alpha 1} + iQ_{\alpha 2})^{\frac{v_{\alpha} + l_{\alpha}}{2}} (Q_{\alpha 1} - iQ_{\alpha 2})^{\frac{v_{\alpha} - l_{\alpha}}{2}} + \dots \right]. \quad (104,1)$$

В квадратных скобках стоит определенный полином, из которого мы выписали только старший член. l_{α} есть целое число, могущее принимать $v_{\alpha} + 1$ различных значений: $l_{\alpha} = v_{\alpha}, v_{\alpha} - 2, v_{\alpha} - 4, \dots - v_{\alpha}$.

Нормальные координаты $Q_{\alpha 1}, Q_{\alpha 2}$ поперечного колебания представляют собой два взаимно перпендикулярных смещения от оси молекулы. При повороте вокруг этой оси на угол φ старший член полинома (а с ним и вся функция $\Psi_{v_{\alpha} l_{\alpha}}$) умножится на

$$\exp \left\{ i\varphi \left(\frac{v_{\alpha} + l_{\alpha}}{2} \right) - i\varphi \left(\frac{v_{\alpha} - l_{\alpha}}{2} \right) \right\} = \exp (il_{\alpha}\varphi).$$

Отсюда видно, что функция (104,1) соответствует состоянию с моментом l_{α} относительно оси.

Таким образом, мы приходим к результату, что в состоянии, в котором возбуждена (с квантовым числом v_{α}) двукратная частота ω_{α} , молекула обладает моментом (относительно своей оси), пробегающим значения

$$l_{\alpha} = v_{\alpha}, v_{\alpha} - 2, v_{\alpha} - 4, \dots, -v_{\alpha}. \quad (104,2)$$

О нем говорят, как о *колебательном моменте* молекулы. Если возбуждено одновременно несколько поперечных колебаний, то полный колебательный момент равен сумме $\sum l_{\alpha}$. Сложенный с электронным орбитальным моментом, он дает полный момент l молекулы относительно ее оси.

Полный момент импульса молекулы J (как и у двухатомной молекулы) не может быть меньше момента относительно оси, т. е. J пробегает значения

$$J = |l|, |l| + 1, \dots$$

Другими словами, состояний с $J = 0, 1, \dots, |l| - 1$ не существует.

При гармонических колебаниях энергия зависит только от чисел v_{α} и не зависит от l_{α} . Вырождение колебательных уровней (по значениям l_{α}) снимается при наличии ангармоничности. Снятие, однако, неполное: уровни остаются двукратно вырожденными, причем одинаковой энергией обладают состояния, отличающиеся одновременным изменением знака всех l_{α} и l ; в следующем (по-

сле гармонического) приближении в энергии появляется квадратичный по моментам l_α член вида

$$\sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta$$

($g_{\alpha\beta}$ — постоянные). Это остающееся двукратное вырождение снимается эффектом, аналогичным Λ -удвоению у двухатомных молекул.

Переходя к нелинейным молекулам, необходимо прежде всего сделать следующее замечание чисто механического характера. Для произвольной (нелинейной) системы частиц возникает вопрос о том, каким образом можно вообще отделить колебательное движение от вращения, другими словами, что следует понимать под «невращающейся системой». На первый взгляд, можно было бы подумать, что критерием отсутствия вращения может являться равенство нулю момента импульса:

$$\sum m [\mathbf{r}\mathbf{v}] = 0 \quad (104,3)$$

(суммирование по частицам системы). Однако стоящее слева выражение не является полной производной по времени какой-либо функции координат. Поэтому написанное равенство не может быть проинтегрировано по времени так, чтобы быть сформулированным в виде равенства нулю некоторой функции координат. Между тем именно это необходимо для того, чтобы можно было разумным образом сформулировать понятие о «чистых колебаниях» и «чистом вращении».

Поэтому в качестве определения отсутствия вращения надо взять условие

$$\sum m [\mathbf{r}_0\mathbf{v}] = 0, \quad (104,4)$$

где \mathbf{r}_0 — радиусы-векторы положений равновесия частиц. Написав $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}$, где \mathbf{u} — смещения при малых колебаниях, имеем $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbf{u}}$. Уравнение (104,4) интегрируется по времени, в результате чего получаем

$$\sum m [\mathbf{r}_0\mathbf{u}] = 0. \quad (104,5)$$

Движение молекулы мы будем рассматривать как совокупность чисто колебательного движения, при котором удовлетворяется условие (104,5), и вращения молекулы как целого ¹⁾.

Написав момент импульса в виде

$$\sum m [\mathbf{r}\mathbf{v}] = \sum m [\mathbf{r}_0\mathbf{v}] + \sum m [\mathbf{u}\mathbf{v}],$$

¹⁾ Поступательное движение предполагается отделенным с самого начала выбором системы координат, в которой центр инерции молекулы покоится.

мы видим, что, в соответствии с определением (104,4) отсутствия вращения, под колебательным моментом надо понимать сумму $\sum m [uv]$. Необходимо, однако, иметь в виду, что этот момент, являясь лишь частью полного момента системы, сам по себе отнюдь не сохраняется. Поэтому каждому колебательному состоянию можно приписать лишь среднее значение колебательного момента.

Молекулы, не обладающие ни одной осью симметрии более чем второго порядка, относятся к типу асимметричного волчка. У молекул этого типа все частоты колебаний — простые (их группы симметрии обладают только одномерными неприводимыми представлениями). Поэтому все колебательные уровни не вырождены. Но во всяком невырожденном состоянии средний момент импульса обращается в нуль (см. § 26). Таким образом, у молекул типа асимметричного волчка средний колебательный момент во всех состояниях отсутствует.

Если в числе элементов симметрии молекулы имеется одна ось более чем второго порядка, молекула относится к типу симметричного волчка. Такая молекула обладает колебаниями как с простыми, так и с двукратными частотами. Средний колебательный момент первых снова обращается в нуль. Двукратным же частотам соответствует отличное от нуля среднее значение проекции момента на ось молекулы.

Легко найти выражение энергии вращательного движения молекулы (типа симметричного волчка) с учетом колебательного момента. Оператор этой энергии отличается от (103,5) заменой вращательного момента волчка разностью между полным (сохраняющимся) моментом молекулы \mathbf{J} и ее колебательным моментом $\mathbf{J}^{(v)}$:

$$\hat{H}_{вр} = \frac{\hbar^2}{2I_A} (\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{J}}^{(v)})^2 + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) (\hat{J}_z - \hat{J}_z^{(v)})^2. \quad (104,6)$$

Искомая энергия есть среднее значение $\bar{H}_{вр}$. Члены в (104,6), содержащие квадраты компонент \mathbf{J} , дают чисто вращательную энергию, совпадающую с (103,6). Члены, содержащие квадраты компонент $\mathbf{J}^{(v)}$, дают не зависящие от вращательных квантовых чисел постоянные; их можно опустить. Члены же, содержащие произведения компонент \mathbf{J} и $\mathbf{J}^{(v)}$, представляют собой интересующий нас здесь эффект взаимодействия колебаний молекулы с ее вращением; его называют *кориолисовым взаимодействием* (имея в виду его соответствие кориолисовым силам в классической механике). При усреднении этих членов надо иметь в виду, что средние значения поперечных (ξ , η) компонент колебательного момента равны нулю. Поэтому для среднего значения энергии кориолисового взаимодействия получаем:

$$E_{кор} = -\frac{\hbar^2}{I_C} k k_v, \quad (104,7)$$

где k (целое число) есть, как и в § 103, проекция полного момента на ось молекулы, а $k_v = \overline{J_\xi^{(v)}}$ — среднее значение проекции колебательного момента, характеризующее данное колебательное состояние; k_v , в противоположность k , отнюдь не является целым числом.

Наконец, рассмотрим молекулы типа шарового волчка. Сюда относятся молекулы с симметрией какой-либо из кубических групп. Такие молекулы обладают одно-, дву- и трехкратными частотами (соответственно тому, что среди неприводимых представлений кубических групп имеются одно-, дву- и трехмерные). Вырожденные колебательных уровней, как всегда, частично снимается ангармоничностью; после учета этих эффектов остаются, помимо невырожденных, лишь дву- и трехкратно вырожденные уровни. Мы будем сейчас говорить именно об этих расщепленных ангармоничностью уровнях.

Легко видеть, что у молекул типа шарового волчка средний колебательный момент отсутствует не только в невырожденных, но и в двукратно вырожденных колебательных состояниях. Это следует уже из простых соображений, основанных на свойствах симметрии. Действительно, векторы средних моментов в двух состояниях, относящихся к одному вырожденному уровню энергии, должны были бы преобразовываться друг в друга при всех преобразованиях симметрии молекулы. Но ни одна из кубических групп симметрии не допускает существования двух преобразующихся лишь друг в друга направлений; преобразуются друг в друга лишь совокупности не менее чем трех направлений.

Из этих же соображений следует, что в состояниях, соответствующих трехкратно вырожденным колебательным уровням, средний колебательный момент отличен от нуля. После усреднения по колебательному состоянию этот момент представится оператором, изображающимся матрицей, элементы которой соответствуют переходам между тремя взаимно вырожденными состояниями. В соответствии с числом таких состояний этот оператор должен иметь вид $\xi \hat{I}$, где \hat{I} — оператор момента, равного единице (для которого $2I + 1 = 3$), а ξ — характерная для данного колебательного уровня постоянная. Гамильтониан вращательного движения молекулы

$$\hat{H}_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} (\hat{J} - \hat{J}^{(v)})^2$$

после такого усреднения превращается в оператор

$$\hat{H}_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} \hat{J}^2 + \frac{\hbar^2}{2I} \overline{\hat{J}^{(v)2}} - \frac{\hbar^2}{I} \xi \hat{J} \hat{I}, \quad (104,8)$$

Собственные значения первого члена — это обычная вращательная энергия (103,4), а второй член дает несущественную постоянную, не зависящую от вращательного квантового числа. Последний же член в (104,8) дает исковую энергию кориолисова расщепления колебательного уровня. Собственные значения величины J вычисляются обычным образом; она может иметь (при заданном J) три различных значения (соответствующих значениям вектора $l + J$, равным $J + 1$, $J - 1$, J). В результате найдем

$$E_{\text{кор}}^{(J+1)} = -\frac{\hbar^2}{I} \zeta J, \quad E_{\text{кор}}^{(J-1)} = \frac{\hbar^2}{I} \zeta (J + 1), \quad E_{\text{кор}}^{(J)} = \frac{\hbar^2}{I} \zeta. \quad (104,9)$$

§ 105. Классификация молекулярных термов

Волновая функция молекулы представляет собой произведение электронной волновой функции, волновой функции колебательного движения ядер и вращательной волновой функции. О классификации и типах симметрии этих функций в отдельности мы уже говорили. Теперь остается рассмотреть вопрос о классификации молекулярных термов в целом, т. е. о возможной симметрии полной волновой функции.

Ясно, что задание симметрии всех трех множителей по отношению к тем или иным преобразованиям определяет также и симметрию произведения по отношению к этим же преобразованиям. Для полной характеристики симметрии состояния надо еще указать поведение полной волновой функции при одновременной инверсии координат всех частиц (электронов и ядер) в молекуле. Состояние называют *отрицательным* или *положительным*, смотря по тому, меняет ли волновая функция свой знак или остается неизменной при этом преобразовании ¹⁾.

Необходимо, однако, иметь в виду, что характеристика состояния по отношению к инверсии имеет смысл только для молекул, не обладающих стереоизомерами. Наличие стереоизомерии означает, что при инверсии молекула принимает конфигурацию, которая никаким поворотом в пространстве не может быть совмещена с исходной (молекулы «правой» и «левой» модификаций вещества) ²⁾. Поэтому волновые функции, получающиеся друг из друга при инверсии, при наличии стереоизомерии относятся по существу к различным молекулам и сравнивать их не имеет смысла ³⁾.

¹⁾ Мы пользуемся, как это принято, той же неудачной терминологией, что и для двухатомных молекул (§ 86).

²⁾ Для возможности наличия стереоизомерии необходимо, чтобы молекула не обладала никаким элементом симметрии, связанным с отражением (центр инверсии, плоскость симметрии, зеркально-поворотная ось).

³⁾ Строго говоря, квантовая механика всегда приводит к отличной от нуля вероятности перехода из одной модификации в другую. Однако эта вероятность, связанная с переходом ядер через барьер, крайне мала.