

### § 53. Излучение двухатомных молекул. Электронные спектры

Специфика молекулярных спектров связана в первую очередь с разделением энергии молекулы на электронную, колебательную и вращательную части, из которых каждая следующая мала по сравнению с предыдущей. Структура уровней двухатомных молекул была подробно изучена в III, гл. XI. Здесь мы займемся выяснением возникающей картины спектра и вычислением интенсивности линий в нем<sup>1)</sup>.

Начнем с общего случая, когда при переходе меняется электронное состояние молекулы (а вместе с ним, вообще говоря, также колебательное и вращательное состояния). Частоты этих переходов лежат в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Об их совокупности говорят как об *электронном спектре* молекулы. При этом мы всегда будем иметь в виду электрически-дипольные переходы; переходы других типов вообще мало существенны в молекулярной спектроскопии.

Как и для дипольных переходов и любой системе, справедливо правило отбора для полного момента молекулы  $J$ :

$$|J' - J| \leq 1 \leq J + J'. \quad (53,1)$$

Строгому правилу отбора по четности системы соответствует в данном случае правило отбора по *знаку* уровня; напомним, что по принятой в молекулярной спектроскопии терминологии состояния с волновыми функциями, не меняющими или меняющими знак при инверсии (изменение знака координат электронов и ядер), называются *положительными* или *отрицательными*. Таким образом, имеем строгое правило:

$$+ \rightarrow -, \quad - \rightarrow +. \quad (53,2)$$

Если молекула состоит из одинаковых атомов (с ядрами одного и того же изотопа), то появляется классификация уровней по отношению к перестановке координат ядер: *симметричные* ( $s$ ) уровни с волновыми функциями, не меняющими знак при этом преобразовании, и *антисимметричные* ( $a$ ) уровни с функциями, меняющими знак. Поскольку оператор электронного дипольного момента этим преобразованием вообще не затрагивается, его матричные элементы отличны от нуля лишь для переходов без изменения этой симметрии<sup>2)</sup>:

$$s \rightarrow s, \quad a \rightarrow a. \quad (53,3)$$

<sup>1)</sup> Дальнейшее изложение основано на материале, содержащемся в III, § 78, 82—88. Чтобы не загромождать текст, будем избегать постоянных ссылок на эти параграфы.

<sup>2)</sup> Это правило относится, очевидно, и к переходам любой мультипольности.

Это правило, однако, не является абсолютно строгим. Дело в том, что существование у уровня данного свойства симметрии связано с существованием у молекулы того или иного определенного значения суммарного спина ядер  $I$ . Ввиду чрезвычайной слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами спин  $I$  сохраняется с большой точностью, но все же не строго. При учете этого взаимодействия  $I$  не будет иметь определенного значения, свойство симметрии ( $s$  или  $a$ ) не сохраняется и правило отбора (53,3) теряется.

Электронные термы молекулы из одинаковых атомов характеризуются также своей четностью ( $g$  или  $u$ ) — поведением волновых функций при изменении знака координат электронов (отсчитываемых от центра молекулы) при неизменных координатах ядер. Существует тесная связь между этим свойством электронного терма, с одной стороны, и ядерной симметрией и знаком относящихся к этому терму вращательных уровней, с другой. Уровни, относящиеся к четному ( $g$ ) электронному терму, могут иметь характеристики  $s+$  или  $a-$ , а относящиеся к нечетному терму — характеристики  $s-$  или  $a+$ . Из правил (53,2) или (53,3) следует поэтому также правило

$$g \rightarrow u, \quad u \rightarrow g. \quad (53,4)$$

В качестве приближенного правило (53,4) остается справедливым также и для молекул из разных изотопов одного и того же элемента. Поскольку заряды ядер одинаковы, рассматривая электронный терм при неподвижных ядрах, мы будем иметь в таком случае дело с системой электронов в электрическом поле, обладающем центром симметрии (в точке, делящей пополам расстояние между ядрами). Симметрия электронной волновой функции по отношению к инверсии в этой точке и определяет четность терма, а поскольку вектор электрического дипольного момента при этом преобразовании меняет знак, то мы приходим к правилу (53,4). Приближенность правила, основанного лишь на таком выводе, связана с необходимостью рассматривать ядра как неподвижные. Поэтому оно нарушается при учете взаимодействия между электронным состоянием и вращением молекулы.

Дальнейшие правила отбора связаны с теми или иными конкретными предположениями о сравнительной величине различных взаимодействий в молекуле (т. е. о ее типе связи). Тем самым эти правила могут быть лишь приближенными.

Большинство электронных термов двухатомных молекул относится к типам связи  $a$  или  $b$ . Оба эти типа характеризуются тем, что связь орбитального момента с осью (электрическое взаимодействие обоих атомов в молекуле) велика по сравнению со всеми другими взаимодействиями. В связи с этим существуют

квантовые числа  $\Lambda$  и  $S$  (проекция орбитального момента электронов на ось молекулы и полный спин электронов). Оператор орбитальной величины — электронного орбитального момента — коммутирует с оператором спина, так что

$$S' - S = 0 \quad (\text{случаи } a, b). \quad (53,5)$$

Изменение же числа  $\Lambda$  подчинено правилу отбора

$$\Lambda' - \Lambda = 0, \pm 1 \quad (\text{случаи } a, b), \quad (53,6)$$

причем для переходов между состояниями с  $\Lambda = 0$  ( $\Sigma$ -термы) имеет место дополнительное правило

$$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \rightarrow \Sigma^- \quad (\text{случаи } a, b) \quad (53,7)$$

(напомним, что состояния  $\Sigma^+$  и  $\Sigma^-$  различаются поведением по отношению к отражению в плоскости, проходящей через ось молекулы). Правила (53,6—7) получаются путем рассмотрения молекулы в системе координат, жестко связанной с ядрами (см. III, § 87); правило (53,6) аналогично правилу отбора по магнитному квантовому числу в случае атомов.

Типы связи  $a$  и  $b$  отличаются друг от друга соотношением между энергией взаимодействия «спин — ось» и энергией вращения (разностями вращательных уровней). В случае  $a$  первая из них больше второй, а в случае  $b$  — много меньше. Далее рассмотрим эти случаи отдельно.

Случай  $a$ . В этом случае существует квантовое число  $\Sigma$  — проекция полного спина на ось молекулы (а с ним и число  $\Omega = \Sigma + \Lambda$  — проекция полного момента). Если оба (начальное и конечное) состояния относятся к случаю  $a$ , то справедливо правило

$$\Sigma' - \Sigma = 0 \quad (\text{случай } a) \quad (53,8)$$

(следующее из упомянутой уже коммутативности дипольного момента со спином). Из (53,6) и (53,8) следует <sup>1)</sup>:

$$\Omega' - \Omega = 0, \pm 1. \quad (53,9)$$

Если  $\Omega = \Omega' = 0$ , то дополнительно к общему правилу (53,1) запрещены переходы с  $J' = J^2$ ):

$$J' - J = \pm 1 \quad \text{при } \Omega = \Omega' = 0 \quad (\text{случай } a). \quad (53,10)$$

<sup>1)</sup> Это правило остается в силе также и в случае  $c$  (связь орбитального момента с осью мала по сравнению со связью «спин — орбита»), когда числа  $\Lambda$  и  $\Sigma$  в отдельности не существуют.

<sup>2)</sup> Это правило аналогично запрету переходов с  $J = J'$  при  $M = M' = 0$  для атомов (см. § 51), где, однако, оно могло представлять интерес лишь при наличии внешнего поля. В данном случае правило непосредственно следует из приведенной ниже формулы (53,12);  $3j$ -символ  $\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  обращается в нуль при  $J' = J$ , когда сумма  $J' + J + 1$  нечетна.

Рассмотрим переходы между какими-либо двумя определенными колебательными уровнями, относящимися к двум различным электронным термам (типа  $a$ ). При учете тонкой структуры электронного терма каждый из этих уровней распадается на несколько компонент, число которых  $(2S + 1)$  у обоих должно быть одинаково в силу правила (53,5). Согласно правилу (53,8) каждая из компонент одного уровня комбинирует только с одной компонентой другого с тем же значением  $\Sigma$ .

Возьмем далее одну пару уровней с одинаковыми  $\Sigma$ ; их значения  $\Omega$  и  $\Omega'$  могут различаться (вместе с  $\Lambda$  и  $\Lambda'$ ) на 0 или  $\pm 1$ . При учете вращения каждый из них распадается на последовательность уровней, различающихся значениями чисел  $J$  и  $J'$ , пробегающих значения  $J \geq |\Omega|$ ,  $J' \geq |\Omega'|$ . Зависимость вероятностей перехода от этих чисел может быть установлена в общем виде (H. Hönl, F. London, 1925).

Матричный элемент перехода  $n\Lambda\Omega J M_J \rightarrow n'\Lambda'\Omega'J'M'_J$  ( $n$  — остальные, помимо  $\Omega$  и  $\Lambda$ , характеристики электронного терма) равен

$$\begin{aligned} & |\langle n'\Lambda'\Omega'J'M'_J | d_q | n\Lambda\Omega J M_J \rangle| = \\ & = \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & q & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M'_J & q & M_J \end{pmatrix} \times \\ & \quad \times |\langle n'\Lambda' | \bar{d}_{q'} | n\Lambda \rangle|, \quad (53,11) \end{aligned}$$

где  $d_q$  и  $\bar{d}_{q'}$  — сферические компоненты вектора дипольного момента соответственно в неподвижной системе координат  $x y z$  и в «подвижной» системе  $\xi \eta \zeta$  с осью  $\zeta$  вдоль оси молекулы (эта формула получается с помощью III (110,6)). Матричные элементы  $\langle n'\Lambda' | \bar{d}_{q'} | n\Lambda \rangle$  не зависят от вращательных квантовых чисел  $J$ ,  $J'$ , а зависят только от характеристик электронных термов (причем в данном случае не зависят от числа  $\Sigma$ <sup>1)</sup>); поэтому в обозначении матричного элемента опущены индексы  $\Omega' = \Lambda' + \Sigma$  и  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ .

Вероятность перехода  $n\Lambda\Omega J \rightarrow n'\Lambda'\Omega'J'$  пропорциональна квадрату матричного элемента (53,11), просуммированному по  $M'_J$ . В силу формулы III (106,12) имеем

$$\sum_{M'_J} \left( \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M'_J & q & M_J \end{pmatrix} \right)^2 = \frac{1}{2J+1},$$

<sup>1)</sup> В этом можно убедиться подобно тому, как это было сделано в начале III, § 29 для скалярной величины  $f$ . В данном случае оператор векторной величины  $\bar{d}$  коммутирует с оператором сохраняющегося (в нулевом приближении) вектора  $S$ , а  $\Sigma$  есть проекция  $S$  на ось  $\zeta$  во вращающейся системе координат, в которой и надо рассматривать условие коммутации  $\bar{d}$  и  $S$ .

так что

$$\omega(n\Lambda\Omega J \rightarrow n'\Lambda'\Omega'J') = \\ = (2J' + 1) \begin{pmatrix} J' & & & \\ -\Omega' & \Omega' - \Omega & & \\ & & \Omega & \\ & & & J \end{pmatrix}^2 B(n', n; \Lambda', \Lambda), \quad (53,12)$$

где коэффициенты  $B$  не зависят от  $J, J'$  (мы пренебрегаем, конечно, относительно малой разницей в частотах переходов с различными  $J, J'$ )<sup>1)</sup>.

Если просуммировать (53,12) по  $J'$ , то (в силу свойства ортогональности  $3j$ -символов III (106,13)) мы получим просто  $B(n', n; \Lambda', \Lambda)$ . Другими словами, полная вероятность перехода с вращательного уровня  $J$  состояния  $\Omega$  на все уровни  $J'$  состояний  $\Omega'$  не зависит от  $J$ .

Случай *b*. В этом случае существует, наряду с полным моментом  $J$ , также и квантовое число  $K$  — момент молекулы без учета ее спина. Правила отбора по этому числу совпадают с общими правилами отбора для всякой орбитальной векторной величины (каковой является электрический дипольный момент):

$$|K' - K| \leq 1 \leq K + K' \quad (\text{случай } b) \quad (53,13)$$

с дополнительным запрещением перехода с  $K = K'$  при  $\Lambda = \Lambda' = 0$  (аналогично (53,10)):

$$K' - K = \pm 1 \text{ при } \Lambda = \Lambda' = 0. \quad (53,14)$$

Рассмотрим переходы между вращательными компонентами определенных колебательных уровней двух электронных состояний, относящихся к типу *b*. Вероятности переходов между ними определяются теми же формулами (53,12), в которых надо писать  $K, \Lambda$  вместо  $J, \Omega$ . При учете тонкой структуры (при  $S \neq 0$ ) каждый вращательный уровень  $K$  распадается на  $2S + 1$  компонент с  $J = |K - S|, \dots, K + S$ , в результате чего вместо одной линии  $J \rightarrow J'$  возникает мультиплет. Поскольку в данном случае мы имеем дело со сложением свободных (не связанных с осью молекулы) моментов  $K$  и  $S$ , формулы относительных вероятностей перехода для различных линий мультиплета совпадают с аналогичными формулами (49,15) для компонент тонкой структуры атомных спектров, где такую же роль (в случае  $LS$ -связи) играют моменты  $L$  и  $S$ .

Таким образом, мы рассмотрели правила отбора, определяющие возможные линии спектра во всех основных случаях, которые могут представиться в двухатомных молекулах.

<sup>1)</sup> Каждый из рассмотренных вращательных уровней  $J$  при учете  $\Lambda$ -удвоения расщепляется еще на два уровня, из которых один положительный, а другой отрицательный. Поэтому вместо одного перехода  $J \rightarrow J'$  будем иметь с учетом правила отбора (53,2) два перехода: с положительной (отрицательной) компоненты уровня  $J$  на отрицательную (положительную) компоненту уровня  $J'$ . Вероятности этих переходов одинаковы.

Совокупность линий от переходов между вращательными компонентами двух данных электронно-колебательных уровней составляет, как говорят в спектроскопии, полосу; ввиду малости вращательных интервалов линии в полосе расположены очень тесно. Частоты этих линий даются разностями

$$\hbar\omega_{J,J'} = \text{const} + BJ(J+1) - B'J'(J'+1), \quad (53,15)$$

где  $B, B'$  — вращательные постоянные в обоих электронных состояниях (во избежание излишних усложнений предполагаем электронные термы синглетными). При  $J' = J, J \pm 1$  формула (53,15) изображается

графически (рис. 2) тремя ветвями (параболами), точки которых для целочисленных  $J$  определяют значения частот (расположение ветвей на рис. 2 отвечает случаю  $B' < B$ ; при  $B' > B$  они открыты в сторону малых  $\omega$ , причем верхней является кривая для  $J' = J - 1$ )<sup>1)</sup>. На-

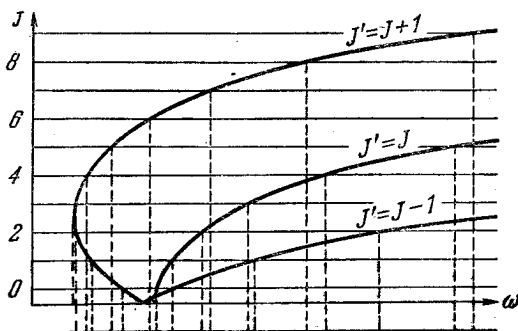


Рис. 2

личие перегибающейся ветви приводит, как это ясно из рисунка, к сгущению линий по направлению к определенному предельному положению (*канту* полосы).

Говоря об интенсивностях линий, следует упомянуть также своеобразное явление *чередования интенсивностей* в некоторых полосах электронного спектра молекул из атомов одного и того же изотопа (*W. Heisenberg, F. Hund, 1927*). Связанные с ядерными спинами требования симметрии приводят к тому, что у электронных  $\Sigma$ -термов вращательные компоненты с четными и нечетными значениями  $K$  обладают противоположной симметрией по отношению к ядрам и соответственно различными ядерными статистическими весами  $g_s$  и  $g_a$  (см. III, § 86). Согласно правилу (53,14) при переходах между двумя различными  $\Sigma$ -термами допустимы лишь  $J' = J \pm 1$ ; при этом один из  $\Sigma$ -термов должен быть в силу (53,4) четным, а другой — нечетным. В результате при заданном значении  $J' - J$  переходы с последовательными значениями  $J$  происходят попеременно между парами симметричных и парами антисимметричных уровней (как это ил-

<sup>1)</sup> Серия линий, отвечающих переходам с  $J' = J + 1, J, J - 1$ , называют соответственно  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветвями.

люстрируется схемой рис. 3 на примере состояний  $\Sigma_g^+$  и  $\Sigma_u^+$ . С другой стороны, наблюдаемая интенсивность линии пропорциональна числу молекул, находящихся в данном начальном состоянии, а тем самым его статистическому весу. Поэтому интенсивность последовательных линий ( $J=0, 1, 2, \dots$ ) будет попеременно большей и меньшей, пропорционально попеременно  $g_s$  и  $g_a$  (помимо монотонного хода, предсказываемого формулами (53,12)<sup>1</sup>).

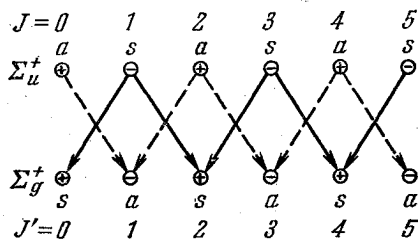


Рис. 3

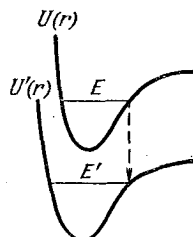


Рис. 4

Для изменения колебательного квантового числа при переходах между двумя различными электронными термами никаких строгих правил отбора не существует. Существует, однако, правило (*принцип Франка — Кондона*), позволяющее предсказать наиболее вероятное изменение колебательного состояния. Оно основано на квазиклассичности движения ядер, связанной с их большой массой (ср. сказанное о преддиссоциации в III, § 90)<sup>2</sup>.

В интеграле, определяющем матричный элемент перехода между колебательными состояниями  $E$  и  $E'$  электронных термов  $U(r)$  и  $U'(r)$ , основную роль играет окрестность точки  $r = r_0$ , в которой

$$U(r_0) - U'(r_0) = E - E' \quad (53,16)$$

(т. е. импульсы относительного движения ядер в обоих состояниях одинаковы:  $p = p'$ ). При заданном значении  $E$  вероятность перехода (как функция конечной энергии  $E'$ ) тем больше, чем меньше каждая из разностей  $E - U$  и  $E' - U'$ . Она максимальна при

$$E - U(r_0) = E' - U'(r_0) = 0, \quad (53,17)$$

т. е. когда «точка перехода»  $r_0$  (корень уравнения (53,16)) совпадает с классической точкой остановки ядер (рис. 4 иллюстри-

<sup>1</sup>) При этом предполагается, что все состояния с различными значениями суммарного ядерного спина заселены равномерно.

<sup>2</sup>) Строго говоря, необходимо также, чтобы колебательное квантовое число было достаточно велико.

рует графически эту связь между  $E$  и наиболее вероятным  $E'$ ). Для наглядности можно сказать, что наиболее вероятен переход вблизи точки, в которой ядра останавливаются и в окрестности которой проводят, следовательно, больше времени.

### § 54. Излучение двухатомных молекул. Колебательный и вращательный спектры

Перечисленные в предыдущем параграфе правила отбора и формулы для вероятностей перехода сохраняют свою силу и для переходов, в которых электронное состояние молекулы не меняется<sup>1)</sup>. Остановимся здесь лишь на некоторых специфических особенностях этих переходов.

Прежде всего, правилом отбора (53,4) переходы (дипольные) без изменения электронного состояния вообще запрещаются в молекулах из одинаковых атомов, поскольку при таком переходе четность электронного термина осталась бы неизменной. Как следует из сказанного в § 53, этот запрет мог бы нарушиться лишь при учете взаимодействия ядерных спинов с электронами, а для молекул из различных изотопов одного и того же элемента — уже и за счет влияния вращения на электронное состояние.

Вычисление матричных элементов дипольного момента сводится (по формулам III, § 87) к их вычислению в системе координат, вращающейся вместе с молекулой. Волновая функция молекулы в этой системе представляет собой произведение волновой функции электронов при заданном расстоянии  $r$  между ядрами и волновой функции колебательного движения ядер в эффективном поле  $U(r)$  электронов и ядер. При полном пренебрежении влиянием движения ядер на электронное состояние начальная и конечная электронные волновые функции при рассматриваемых переходах одинаковы. Интегрирование по координатам электронов дает поэтому в матричном элементе просто средний дипольный момент молекулы  $\bar{d}$  (направленный, очевидно, вдоль ее оси) как функцию от расстояния  $r$ . Ввиду малости колебаний функцию  $\bar{d}(r)$  можно разложить по степеням колебательной координаты  $q = r - r_0$ . При переходах, связанных с изменением колебательного состояния, нулевой член разложения выпадает из матричного элемента ввиду ортогональности волновых функций колебательного движения в одном и том же поле

<sup>1)</sup> Переходы с изменением колебательного (а с ним и вращательного) состояния образуют, как говорят, *колебательный спектр* молекулы; он лежит в близкой инфракрасной области (длины волн менее 20 мкм). Переходы же с изменением лишь вращательного состояния образуют *вращательный спектр*, лежащий в далекой инфракрасной области (длины волн более 20 мкм).