

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 меняется¹⁾. 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

¹⁾ 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).

$U(q)$, так что остается член, пропорциональный q . Если рассматривать колебания как гармонические, то согласно известным свойствам линейного осциллятора (III, § 23) матричные элементы будут отличны от нуля лишь для переходов между соседними колебательными состояниями; другими словами, для колебательного квантового числа v будет справедливо правило отбора

$$v' - v = \pm 1. \quad (54,1)$$

Это правило, однако, нарушается при учете ангармоничности колебаний, а также следующих членов разложения функции $\bar{d}(q)$.

При чисто вращательном переходе (без изменения также и колебательного состояния) матричный элемент проекции дипольного момента на подвижную ось ζ можно положить равным просто среднему дипольному моменту молекулы $\bar{d} = \bar{d}(0)^1$. Для вероятности перехода $J \rightarrow J-1$ получается в результате формула

$$\omega(nJ \rightarrow n, J-1) = \frac{4\omega^3}{3hc^3} \bar{d}^2 \frac{J^2 - \Omega^2}{J(2J+1)}, \quad (54,2)$$

позволяющая вычислить не только относительные (как (53,12)), но и абсолютные значения вероятностей. (Формула (54,2) написана для случая a ; в случае b надо писать K, Λ вместо J, Ω .)

Частоты чисто вращательных переходов даются разностями вращательных энергий $BJ(J+1)$ и равны

$$\hbar\omega_{J, J-1} = 2BJ. \quad (54,3)$$

Последовательные линии находятся на одинаковых расстояниях ($2B$) друг от друга.

§ 55. Излучение ядер

Для γ -излучения ядер, как правило, выполняется условие малости размеров системы (радиуса ядра R) по сравнению с длиной волны фотона. Однако расстояния между ядерными уровнями (а тем самым и энергия γ -кванта) обычно малы по сравнению с энергией, приходящейся в ядре на один нуклон. Поэтому величина R/λ не связана непосредственно со скоростью v/c нуклонов в ядре и, вообще говоря, значительно меньше ее. Соответственно этому и вероятность $M1$ -излучения, как правило, больше вероятности излучения $E, l+1$ (ср. начало § 50).

Общие правила отбора по полному моменту («спину») ядра и по четности — те же, что и для излучения любой системой. Ха-

¹⁾ В молекуле из одинаковых атомов $\bar{d} = 0$, что очевидно из соображений симметрии.