

(54,4), мы находим выражение для энергий взаимодействия

$$U_1 = \pm \frac{g^2}{R^3}, \quad U_2 = \mp \frac{2g^2}{R^3}, \quad (80,1)$$

где через g мы обозначили матричный элемент вида

$$g = \int \psi_0^* d_z \varphi dV.$$

Верхние знаки в формулах (80,1) относятся к симметричным, а нижние — к антисимметричным, по возбуждениям, состояниям. Энергии U_1 отвечают состояниям с $\Lambda=1$, а энергии U_2 — с $\Lambda=0$.

В газовых системах, в которых имеется значительная концентрация возбужденных атомов, диполь-дипольное взаимодействие с резонансной передачей возбуждения может играть более существенную роль, чем взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Оно не исчезает при корректном усреднении по ориентациям дипольного момента атома и при определенных условиях дает основной вклад в термодинамические функции системы¹⁾. Резонансное диполь-дипольное взаимодействие не аддитивно.

§ 81. Сопоставление молекулярных термов с атомными

Состояния молекулы, образовавшейся из двух атомов, можно связать с состояниями последних, если представить себе процесс образования молекулы как результат их бесконечно медленного сближения.

В ходе процесса сохраняется проекция момента на ось, соединяющую оба ядра. С другой стороны, как мы видели выше, в молекуле будет сохраняться проекция момента Λ на эту ось (см. § 78). Определим возможные значения Λ , а также число энергетических состояний вновь образовавшейся молекулы.

Пусть атомы характеризуются полными моментами, соответственно L_1 и L_2 . Для определенности будем предполагать, что $L_1 > L_2$. Проекции моментов атомов могут принимать соответственно следующие значения:

$$M_1 = L_1, \quad L_1 - 1, \quad L_1 - 2, \quad \dots - L_1,$$

$$M_2 = L_2, \quad L_2 - 1, \quad L_2 - 2, \quad \dots - L_2.$$

Согласно определению величины Λ (см. § 78) ее максимальному значению $\Lambda = L_1 + L_2$ соответствует единственное состояние, в котором проекции атомов равны $M_1 = L_1$, $M_2 = L_2$. Следующее возможное значение Λ равно $\Lambda = L_1 + L_2 - 1$. Этому значению Λ соответствуют два терма, возникших из двух со-

¹⁾ В. И. Мальнев, С. И. Пекар, ЖЭТФ 51, 1811 (1966); 58, 1113 (1970); Ю. А. Вдовин, ЖЭТФ 54, 445 (1968).

стояний, в первом $M_1 = L_1$, $M_2 = L_2 - 1$ и во втором $M_1 = L_1 - 1$, $M_2 = L_2$. Аналогично, значению $\Lambda = L_1 + L_2 - 2$ соответствуют 3 терма, возникших из состояний

$$M_1 = L_1, \quad M_2 = L_2 - 2, \quad M_1 = L_1 - 1, \quad M_2 = L_2 - 1, \\ M_1 = L_1 - 2, \quad M_2 = L_2.$$

Полученные результаты удобно свести в таблицу:

при $\Lambda = L_1 + L_2$	возможен 1 терм
при $\Lambda = L_1 + L_2 - 1$	возможны 2 терма
при $\Lambda = L_1 + L_2 - 2$	возможны 3 терма
.....	
при $\Lambda = L_1 - L_2$	возможны $2L_2 + 1$ терм
при $\Lambda = L_1 - L_2 - 1$	возможны $2L_2 + 1$ терм
.....	
при $\Lambda = 0$	возможны $2L_2 + 1$ терм

При определении всех возможных состояний системы следует учесть, что каждый уровень энергии с $\Lambda \neq 0$ является вырожденным, так как энергия системы не может зависеть от ориентации момента в пространстве. Особого рассмотрения требует Σ -терм.

Молекула оказывается в Σ -состоянии, если $M_1 = -M_2$. Это условие выполняется в L_2 случаях, когда проекции моментов $M_1 > 0$ и $M_2 < 0$, и в L_2 случаях при $M_1 < 0$ и $M_2 > 0$. Кроме того, M_1 и M_2 могут быть равны нулю. Следовательно, в Σ -состоянии молекула может образовываться из $2L_2 + 1$ энергетических состояний.

В § 78 мы отмечали, что Σ -термы разделяются на Σ^+ - и Σ^- -термы, в зависимости от свойств симметрии системы. Свойства симметрии системы не изменяются при разведении атомов на бесконечно большое расстояние. Поэтому волновые функции системы для состояний $|M_1| = |M_2|$ могут быть записаны в виде симметричных или антисимметричных комбинаций

$$\psi_S = \psi_M^{(1)}\psi_{-M}^{(2)} + \psi_{-M}^{(1)}\psi_M^{(2)}, \quad (81,1)$$

$$\psi_a = \psi_M^{(1)}\psi_{-M}^{(2)} - \psi_{-M}^{(1)}\psi_M^{(2)}. \quad (81,2)$$

Σ -состояние, отвечающее значениям $M_1 = M_2 = 0$, определяется поведением функции $\psi = \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$ при отражении в плоскости, соединяющей ядра атомов. В зависимости от конкретных свойств волновых функций $\psi_0^{(1)}$ и $\psi_0^{(2)}$, возникают Σ^+ - или Σ^- -термы. Таким образом, в L_2 случаях образуется молекула в Σ^+ -состоянии и в L_2 случаях в Σ^- -состоянии. Еще один Σ^+ - или Σ^- -терм возникает в зависимости от вида функции $\psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$.

До сих пор рассматривали молекулы, образовавшиеся из двух различных атомов. Если молекула построена из одинаковых атомов, то подсчет ее возможных состояний несколько изменяется. Возможны два случая: когда разведенные атомы находятся в различных и когда они находятся в одинаковых состояниях. В первом случае число возможных термов следует удвоить по сравнению с числом термов молекулы, состоящей из различных атомов, так как состояние молекулы, построенной из одинаковых атомов, инвариантно относительно преобразования инверсии и возможно образование четных и нечетных термов. Если атомы находятся в одинаковых состояниях, то общее число состояний остается тем же, что и у молекулы с различными атомами. Вопрос о четности этих состояний довольно сложен¹⁾.

§ 82. Вращение и колебания молекул

Мы можем теперь перейти к количественному рассмотрению движения ядер в двухатомных молекулах. Поступательное движение молекулы как целого нас, естественно, интересовать не будет.

Движение ядер в молекуле зависит только от расстояния между ядрами. В адиабатическом приближении, в соответствии с уравнением (78,3), волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера, которое в сферических координатах имеет вид

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + E_n(R) + \frac{\hbar^2 \hat{K}^2}{2\mu R^2} \right\} \alpha_n = E \alpha_n, \quad (82,1)$$

где $E_n(R)$ — электронная энергия, а \hat{K} — оператор момента ядер. Мы будем считать электронную энергию фиксированной и рассматривать ядра при заданном E_n . Тогда движение ядер сводится к вращению и колебаниям ядер около положения равновесия. Оператор момента ядер необходимо выразить через оператор полного момента молекулы, который можно представить для термов с равным нулю электронным спином в виде

$$\hat{J} = \hat{K} + \hat{L},$$

где \hat{L} — момент системы электронов.

Очевидно, что молекула находится в состоянии с определенным значением полного момента. При этом момент ядер может пробегать ряд значений, отвечающих различным вращательным состояниям электронов. Поэтому нас будет

¹⁾ E. Wigner, E. Witmer, Zs. f. Phys. 51, 859 (1928).