

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 сложен<sup>1)</sup>.

## § 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

<sup>1)</sup> E. Wigner, E. Witmer, Zs. f. Phys. 51, 859 (1928).

интересовать лишь среднее значение величины

$$\overline{(\hat{K})^2} = \overline{(\hat{J} - \hat{L})^2} = J^2 + \overline{(\hat{L})^2} - 2\overline{\hat{J}\hat{L}},$$

поскольку  $\hat{J}^2$  имеет определенное значение и сохраняется.

Согласно сказанному в § 78, сохраняется проекция момента электронов на ось молекулы  $\mathbf{n}$ ,  $L_z = \Lambda$ .

Две другие проекции в среднем равны нулю

$$\overline{L_x} = 0, \quad \overline{L_y} = 0.$$

Кроме того, поскольку направление вектора  $\mathbf{n}$  (ось молекулы) является единственным выделенным направлением, имеет место равенство

$$\overline{\hat{L}} = n\Lambda.$$

Вектор момента ядер в двухатомной молекуле перпендикулярен к  $\mathbf{n}$ , т. е. <sup>1)</sup>

$$\hat{K}\mathbf{n} = (\hat{J} - \hat{L}, \mathbf{n}) = 0,$$

откуда следует, что

$$\overline{\hat{J}\mathbf{n}} = \overline{\hat{L}\mathbf{n}} = \Lambda. \quad (82,2)$$

Из (82,2) получаем

$$\overline{\hat{J}\hat{L}} = \Lambda^2.$$

Окончательно находим

$$\overline{(\hat{K})^2} = \hat{J}^2 + \overline{\hat{L}^2} - 2\Lambda^2 = J(J+1) + \overline{\hat{L}^2} - 2\Lambda^2, \quad (82,3)$$

где квантовое число  $J$  пробегает ряд целых значений

$$J \geq \Lambda.$$

В формуле (82,3) два последних слагаемых зависят только от состояния системы электронов, тогда как первое слагаемое характеризует вращение молекулы как целого.

Уравнение Шредингера приобретает вид

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + E_n(R) + \frac{\hbar^2 (\overline{\hat{L}^2} - 2\Lambda^2)}{2\mu R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right\} \alpha_n = E \alpha_n. \quad (82,4)$$

Обозначив

$$U(R) = E_n(R) + \frac{\hbar^2 (\overline{\hat{L}^2} - 2\Lambda^2)}{2\mu R^2}, \quad (82,5)$$

мы видим, что  $U(R)$  играет роль эффективной потенциальной энергии. Мы будем рассматривать состояния ядер, при которых

<sup>1)</sup> Это утверждение непосредственно следует из известного в классической механике факта — вектор момента в системе двух тел перпендикулярен к соединяющей их оси.

расстояние между ядрами остается близким к равновесному расстоянию  $R_0$ .

Тогда эффективную потенциальную энергию можно написать в виде

$$U(R) \cong U(R_0) + \left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R=R_0} \cdot \frac{(R-R_0)^2}{2} = U(R_0) + \frac{\mu\omega_0^2}{2} (R-R_0)^2,$$

где  $\omega_0$  — частота колебаний. Уравнение (82,5) приобретает окончательно вид

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + U(R_0) + \frac{\mu\omega_0^2}{2} (R-R_0)^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) \right\} \alpha_n = E\alpha_n. \quad (82,6)$$

Мы видим, что в используемом адиабатическом приближении, при заданном электронном состоянии, движение молекулы сводится к вращению ее как целого и к гармоническим колебаниям.

Полная энергия молекулы дается формулой

$$E = E^{el} + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) + \hbar\omega_0 \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (82,7)$$

где  $v$  — вибрационное квантовое число.

Оценим еще степень точности адиабатического приближения. Согласно (57,6) параметр неадиабатичности по порядку величины равен

$$\hat{C}\alpha \sim \frac{\hbar^2}{\mu} \text{grad } \alpha \int \varphi^* \text{grad } \varphi dV. \quad (82,8)$$

Нас будет интересовать зависимость этого выражения от приведенной массы  $\mu$ . Оценим по порядку величины производную  $\text{grad } \alpha$  в основном колебательном состоянии. Очевидно, что

$$\text{grad } \alpha \sim \frac{\alpha}{\sqrt{(R-R_0)^2}}.$$

Чтобы оценить среднее смещение  $\sqrt{\overline{(R-R_0)^2}}$ , заметим, что в основном состоянии средняя потенциальная энергия равна половине полной энергии, т. е.

$$\frac{1}{2} \mu\omega_0^2 \overline{(R-R_0)^2} = \frac{1}{2} \hbar\omega_0,$$

откуда

$$\sqrt{\overline{(R-R_0)^2}} \sim 1/\sqrt{\omega_0\mu}.$$

Таким образом,

$$\text{grad } \alpha \sim \sqrt{\omega_0} \alpha \sqrt{\mu}.$$

Но по определению

$$\omega_0 = \sqrt{1/\mu (d^2U/dR^2)_{R=R_0}} \sim 1/\sqrt{\mu}.$$

Последний интеграл в (82,8) зависит только от электронной части системы и не зависит от  $\mu$ . Поэтому окончательно

$$C \sim 1/\mu^{3/4}.$$

Из соображений размерности следует, что

$$C \sim (m/\mu)^{3/4}. \quad (82,9)$$

Действительно, в полное уравнение Шредингера, описывающее движение всех частиц в молекуле, входят только две величины размерности массы —  $\mu$  и массы электрона  $m$ . Никаких других величин размерности массы из величин, входящих в уравнение Шредингера, построить нельзя. Таким образом, параметр  $C$  весьма мал даже для молекулы водорода. Величина  $(m/\mu)^{3/4}$  является основным малым параметром теории молекул.

Расстояния между уровнями электронной энергии  $\Delta E^{el}$  в молекулах не зависят от массы ядер и имеют тот же порядок величины, что и у атомов (т. е. порядка одного или нескольких электрон-вольт).

Расстояния между колебательными уровнями

$$\Delta E^{vib} = \hbar\omega_0 \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}} \ll \Delta E^{el}.$$

Они составляют несколько десятых электрон-вольта.

Наконец, расстояние между ротационными уровнями

$$\Delta E^{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \{J'(J' + 1) - J(J + 1)\},$$

где  $\Delta J = J' - J = \pm 1$ .

Поскольку  $\Delta E^{rot} \sim \frac{1}{\mu}$ , это расстояние гораздо меньше, чем расстояние между вибрационными уровнями, и составляет несколько милливольт.

Зная расположение уровней, можно найти спектр излучения (или поглощения) молекул, который по своему характеру резко отличается от атомных линейчатых спектров. При этом, однако, необходимо учесть одно важное обстоятельство. В гл. XII, посвященной теории излучения, будет показано, что переходы между уровнями ограничены так называемыми правилами запрета или отбора. Оказывается, что возможны переходы между уровнями, при которых происходит изменение квантовых чисел, определяемое условиями

$$J' \rightarrow \begin{cases} J + 1 \\ J \\ J - 1 \end{cases}$$

(кроме перехода  $J' = J = 0$ , который запрещен). В случае переходов, при которых электронное состояние молекулы не

изменяется, из (82,7) получаем

$$\hbar\omega = \hbar\omega_n(v' - v'') + B[J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)]. \quad (82,10)$$

Учитывая правила отбора, для заданной разности  $v' - v''$  получаем две ветви частот. При  $J'' = J' + 1$  имеем правую ветвь частот:

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_n(v' - v'') - 2B(J' + 1), \quad J' = 0, 1, 2, \dots \quad (82,11)$$

При  $J'' = J' - 1$  находим вторую ветвь частот:

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_n(v' - v'') + 2BJ', \quad J' = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (82,12)$$

Заметим, что  $J'$  не может равняться нулю, так как это соответствовало бы  $J'' = -1$ .

Рассмотрим порядок и расположение этих частот при заданной разности  $v' - v''$ . Частота  $\omega_1$  уменьшается, начиная с  $\omega_1 = \omega_n(v' - v'') - 2B$ , а частота  $\omega_2$  увеличивается с низшего значения, равного  $\omega_n(v' - v'') + 2B$ . Расстояние между линиями в каждой ветви равно  $2B$ . Расстояние же между ветвями равно  $4B$ . Частота  $\omega_n(v' - v'')$ , лежащая в середине, между полосами не наблюдается. Совокупность линий  $\omega_1$  называют также  $P$ -ветвью частот, а совокупность частот  $\omega_2$  составляет  $R$ -ветвь. Эти частоты лежат в инфракрасной части спектра.

Перейдем теперь к изучению частот, которые возникают при переходах, связанных с изменением электронного состояния. Характер такого спектра существенно отличается от разобранным нами инфракрасного спектра. Частоты излучения в этом случае определяются формулой

$$\hbar\omega = E_0 + \hbar\omega_n\left(v' + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_m\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + B_n(J' + 1)J' - B_mJ''(J'' + 1). \quad (82,13)$$

Здесь следует подчеркнуть, что  $\omega_n \neq \omega_m$ , а  $B_n \neq B_m$ . В самом деле, колебательные частоты  $\omega$  и величины  $B$  определяются электронным состоянием молекулы и, следовательно, при изменении этого состояния указанные величины существенно меняются.

Так как изменения энергии молекулы при переходах, связанных с изменением электронного состояния, достаточно велики, то наблюдаемые в этом случае частоты лежат в области видимого спектра. Совокупность линий, соответствующих выбранной паре квантовых чисел  $v'_i$  и  $v''_i$ , называется полосой. Последняя в свою очередь составлена из трех ветвей. Эти ветви получают следующим образом. В соответствии с правилом отбора квантовое число  $J''$  может быть равно  $J'' = J' - 1$ ;  $J'' = J' + 1$  и  $J'' = J'$ . Первому случаю соответствует  $R$ -ветвь, частоты которой определяются соотношением

$$\omega_1 = A + \bar{B}J'^2 + CJ', \quad (82,14)$$

где

$$A = E_0 + \hbar\omega_n \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_n \left( v'' + \frac{1}{2} \right),$$

$$\bar{B} = B_n - B_m, \quad C = B_n + B_m.$$

Переходы  $J'' = J'$  составляют Q-ветвь, а частоты в этом случае определяются формулой

$$\hbar\omega_2 = A + \bar{B}J'(J' + 1). \quad (82,15)$$

И, наконец, для P-ветви получаем

$$\hbar\omega_3 = A - 2B_m + \bar{B}J'^2 + (B_n - 3B_m)J'. \quad (82,16)$$

Во всех трех случаях  $\omega$  является квадратичной функцией квантового числа  $J$ . Для того чтобы разобраться в расположении частот, удобно рассмотреть диаграмму на рис. 23. Здесь изображена парабола, соответствующая уравнению (82,16) при  $\bar{B} > 0$ . По вертикальной оси координат откладывается квантовое число  $J$ , по горизонтальной — частота  $\omega$ . Частоты, которые наблюдаются на опыте, могут быть легко получены с помощью этой диаграммы.

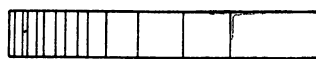
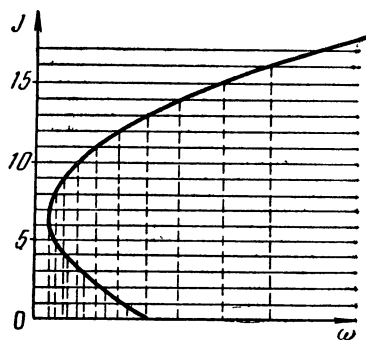


Рис. 23.

Если точки пересечения горизонтальных линий, проведенных через целые значения  $J'$ , и параболы проектировать на горизонтальную ось, то получим наблюдаемые значения частот. Эти частоты излучения расположены под горизонтальной осью. Мы видим, что частоты спектра расположены не на одинаковых расстояниях, как это имело место в инфракрасной части спектра, а сгущаются в некоторой его части; при увеличении  $\omega$  наблюдаемые частоты начинают раздвигаться. Место сгущения линий называется головой или кантом полосы. В данном случае голова полосы расположена со стороны малых частот. Если  $B_n < B_m$ , то парабола выгибается в сторону. В этом случае кант полосы расположен в стороне больших частот. Следует, однако, отметить, что наблюдается много исключений из указанного правила. Именно в том случае, когда электронные термы вырождены, наблюдаются более чем три полосы, иногда, например, не наблюдается Q-ветвь и т. д.