
ГЛАВА VI

Молекулярные спектры¹

§ 31. Квантовые числа молекулы

Для получения приближенного представления о возможных энергетических термах молекулы и для решения вопроса о ее устойчивости представим сначала молекулу как систему из двух *неподвижных центров* k , k' и f электронов с координатами от q_1 до q_f в поле обоих силовых центров. Представим себе ядра k и k' , расположенными на оси Z , на расстоянии $\beta\rho$ и $\beta'\rho$ от центра тяжести, где

$$\beta = \frac{M'}{M^0 + M'}, \quad \beta' = \frac{M^0}{M^0 + M'};$$

M^0 , M' — массы ядер, ρ — расстояние между ядрами. Мы получаем, таким образом, задачу двух центров, удовлетворяющую группе инверсий относительно оси Z , представления которой уже были определены в § 10 (пример 3). Мы имеем следующие результаты. Собственные функции $\varphi_{\pm\Lambda}$ характеризуются *аксиальным квантовым числом* Λ , смысл которого заключается в том, что при вращении $(0, 0, \gamma)$ появляется у функции $\varphi_{\pm\Lambda}$ множитель $e^{\mp i\Lambda\gamma}$. В случае $\Lambda = 0$ существует два вида собственных функций φ_0^+ и φ_0^- , у которых при отражении s_y ($y' = -y$) появляются множители $+1$ и -1 , и мы пишем соответственно $\Lambda = 0^+$ и $\Lambda = 0^-$. Соответствующие представления (первой степени) группы инверсий обозначаются через \mathfrak{A}_0^+ и \mathfrak{A}_0^- . Наоборот, при $\Lambda > 0$ для каждого собственного значения имеются две собственных функции φ_Λ и $\varphi_{-\Lambda}$, переходящие друг в друга при отражении s_y и подчиняющиеся вместе неприводимому представлению второй степени \mathfrak{A}_Λ .

Термы с $\Lambda = 0^+, 0^-, 1, 2, 3, \dots$ обозначают греческими буквами Σ^+ , σ^- , Π , δ , Φ , соответствующими ранее употреблявшимся для атомных термов латинским буквам S , P , D , F , ... При учете спина эти термы дают дальнейшее расщепление, к которому мы вернемся позже.

¹Более подробное изложение теории молекулярных спектров см.: Р. Крониг. Полосатые спектры и строение молекул. Перевод с английского. ОНТИ, 1935. Эта книга Кронига и настоящая глава дополняют друг друга, так как рассмотрение с помощью теории групп, изложенное здесь, отсутствует у Кронига.

При бесконечно малом вращении I_z получаем $I_z\varphi_\Lambda = -i\Lambda\varphi_\Lambda$, откуда $L_z\varphi_\Lambda = iI_z\varphi_\Lambda = \Lambda\varphi_\Lambda$, т. е. $\hbar L_z$ -компоненты момента импульса в состоянии φ_Λ обладают точным значением $\hbar\Lambda$. Остальные компоненты $\hbar L_x$, $\hbar L_y$ понятно, не являются постоянными. В векторной схеме это описывается прецессией мгновенного вектора момента импульса вокруг линии, соединяющей ядра, причем его Z -компоненты остается постоянной и равной $\hbar\Lambda$.

Но в действительности молекула является не системой с двумя неподвижными ядрами, а системой из двух движущихся ядер k , k' и f движущихся электронов. Если мы поместим центр тяжести в начале координат, то остаются движущимися фиктивное ядро (см. § 3) с координатой q_0 и f электронов q_1, \dots, q_f . Вся задача инвариантна относительно вращения и собственные функции при вращении подчиняются представлению \mathfrak{D}_K с характером отражения $w = \pm 1$. Вопросы, на которые мы должны ответить, заключаются в следующем. Какие соотношения существуют между собственными функциями $\varphi_{\pm\Lambda}$ задачи двух центров и собственными функциями $\psi_K^{(m)}$ свободно вращающейся молекулы? Какое соотношение существует между квантовым числом Λ и квантовыми числами K, m, w ? Какое соотношение между значением энергии $E(\rho)$ задачи двух центров с расстоянием между ядрами ρ и действительными значениями энергии при переменном расстоянии между ядрами?

Будем вначале пренебречь спином. Совокупность собственных функций свободной молекулы, преобразующаяся при вращении по \mathfrak{D}_K , охватывает $2K + 1$ функций

$$\psi^{(m)}(q_0, q_1, \dots, q_f).$$

Здесь q_0 (как q_* в § 3) обозначает координаты фиктивного ядра, находящегося на расстоянии ρ от центра тяжести в направлении kk' .

Точку $(0, 0, \rho)$ на оси Z , в которую переходит точка q_0 при соответствующем вращении D , мы обозначим через Q .

Если при вращении D функция $\psi^{(m)}$ переходит в $'\psi_{(m)}$, то

$$\begin{aligned} \psi^{(m)}(q_0, \dots, q_f) &= '\psi^{(m)}(Dq_0, \dots, Dq_f) = \\ &= \sum a_{gm}(D)\psi^{(g)}(Dq_0, \dots, Dq_f), \end{aligned}$$

где $a_{gm}(D)$ обозначают элементы матрицы, представляющей D в представлении \mathfrak{D}_K .

Выберем теперь вращение D так, чтобы $Dq_0 = Q$; тогда

$$\psi^{(m)}(q_0, \dots, q_f) = \sum_g a_{gm}(D)\psi^{(g)}(Q, Dq_1, \dots, Dq_f). \quad (31.1)$$

Эта основная для дальнейшего формула переводит функцию ψ в $2K + 1$ функции

$$\psi_Q^{(g)} = \psi^{(g)}(Q, q_1, \dots, q_f) \quad (g = K, K - 1, \dots, -K),$$

у которых число степеней свободы меньше на две.

Понятно, что вращение D заданием точек q_0 и Q определяется не полностью, а может быть заменено на $D_\gamma D$, где D_γ вращение $(0, 0, \gamma)$, оставляющее точку Q инвариантной. Вращение D_γ в представлении \mathfrak{D}_K описывается диагональной матрицей с элементами $e^{-im\gamma}$. Заменяя в (31.1) D на $D_\gamma D$, получаем

$$\psi^{(m)}(q_0, \dots, q_f) = \sum_g e^{-ig\gamma} a_{gm}(D) \varphi^{(g)}(Q, D_\gamma D q_1, \dots, D_\gamma D q_f).$$

Для того чтобы это выражение совпадало с (31.1), должно иметь место соотношение

$$e^{-ig\gamma} \psi^{(g)}(Q, D_\gamma q_1, \dots, D_\gamma q_f) = \psi^{(g)}(Q, q_1, \dots, q_f),$$

или

$$D_\gamma \psi_Q^{(g)} = e^{-ig\gamma} \psi_Q^{(g)} \quad (31.2)$$

Наше исследование показывает, что свойство (31.2) функций $\psi_Q^{(g)}$ является достаточным для того, чтобы функции (31.1) зависели только от координат $q_0 - q_f$, но не от выбора D .

Легко убедиться в том, что при любом выборе функций $\psi_Q^{(g)}$, соответствующем условию (31.2), функции (31.1) действительно определяют линейную совокупность, преобразующуюся при вращении по представлению \mathfrak{D}_K .

При заданном Q функции $\psi_Q^{(g)}$ являются собственными функциями свободной молекулы при определенном положении ядер на оси Z . Допустим теперь, что эти функции с точностью до множителя, зависящего от ρ , приближенно совпадают с собственными функциями φ_L задачи двух центров, описанной в начале этого параграфа.

В следующем параграфе мы покажем подробнее, что это предположение справедливо, если только масса ядер велика по сравнению с массой электронов. Предварительно удовлетворимся соображением, что при изучении движения электронов значительно более тяжелые ядра можно считать покоящимися. Так как у функции $\psi_Q^{(g)}$ при вращении D появляется множитель $e^{-ig\gamma}$, то должно иметь место соотношение $g = \pm \Lambda$. Вообще функции φ_L с различными Λ могут принадлежать

к совершенно различным значениям энергии. Таким образом, не имеет смысла объединять $\varphi_{\pm\Lambda}$ с различными Λ в выражении (31.1) в качестве приближения для $\varphi^{(g)}$. Поэтому мы предположим, что в правой части уравнения (31.1) все $\varphi_Q^{(g)}$ приближенно равны нулю, за исключением самое большее двух из них, относящихся к значению $g = \pm\Lambda$, и приближенно описываемых выражениями $f_+(\rho)\varphi_\Lambda$ и $f_-(\rho)\varphi_{-\Lambda}$. Понятно, при этом $K \geq \Lambda$. В случае $\Lambda = 0$ мы соответственно полагаем $\varphi_Q^{(g)} = f(\rho)\varphi_0$. Связь между функциями $f_+(\rho)$ и $f_-(\rho)$ легко определить из свойств совокупности (31.1) при отражении $s(x' = -x, y' = -y, z' = -z)$. Если s_y отражение $y' = -y$ и D_y поворот вокруг оси y ($x' = -x, z' = -z$), то имеет место соотношение $D_y s = s_y$. Для того, чтобы вычислить по (31.1) $\psi^{(m)}(sq_0, \dots, sq_f)$, мы должны теперь знать вращение, переводящее точку sq_0 в sQ . Оно равно $D_y D$, так как D переводит sq_0 в $sQ = (0, 0, -\rho)$ и D_y переводит sQ в Q . Поэтому

$$\psi^{(m)}(sq_0, \dots, sq_f) = \sum_g a_{gm}(D_y D) \psi^{(g)}(Q, D_y D s q_1, \dots, D_y D s q_f),$$

или так как $Ds = sD$ и $D_y s = s_y$, то

$$\begin{aligned} & \psi^{(m)}(sq_0, \dots, sq_f) = \\ & = \sum_h \sum_g a_{gh}(D_y) a_{hm}(D) \psi^{(g)}(Q, s_y D q_1, \dots, s_y D q_f). \end{aligned} \quad (31.3)$$

Матрица $(a_{gh}(D_y))$ показывает, как преобразуются при повороте D_y базисные векторы v_g представления $\mathfrak{D}_K \rightarrow v_g$ преобразуются как $u_1^{K+g} u_2^{K-g}$: $\sqrt{(K+g)(K-g)}$ [см. (17.10)], а поворот D_y переводит $u_1^{K+g} u_2^{K-g}$ в $(-1)^{K-g} u_1^{K-g} u_2^{K+g}$ (см. § 16), а поэтому

$$a_{gh}(D_y) = (-1)^{K-g} \text{ для } h = -g, \text{ в противном же случае равно нулю.}$$

Подставим это выражение в (31.3)

$$\psi^{(m)}(sq_0, \dots, sq_f) = \sum_h (-1)^{K+h} a_{hm}(D) \psi^{(-h)}(Q, s_y D q_1, \dots, s_y D q_f).$$

Для того чтобы функция $\psi^{(m)}$ соответствовала характеру отражения w , это выражение должно совпадать с $w \cdot \psi^{(m)}$, т. е. должно быть

$$(-1)^{K+g} \psi^{(-g)}(Q, s_y q_1, \dots, s_y q_f) = w \cdot \psi^{(g)}(Q, q_1, \dots, q_f),$$

или функция $\psi_Q^{(g)}$ при отражении s_y должна переходить в $(-1)^{K+g} w \psi_Q^{(-g)}$. Мы предположили выше, что все $\psi_Q^{(g)}$ приближенно равны нулю, за исключением одной или двух с $g = \pm\Lambda$, заданных выражением $f_{\pm}(\rho)\varphi_{\pm\Lambda}$. В случае $\Lambda = 0$ оказывается, что при отражении s_y , $\psi_Q^{(0)}$ умножается $(-1)^K w$, т. е.

$$\left. \begin{aligned} (-1)^K &= w \text{ для } \Lambda = 0^+ \\ (-1)^K &= -w \text{ для } \Lambda = 0^- \end{aligned} \right\} \quad (31.4)$$

В случае $\Lambda > 0$ мы находим, что $f_+(\rho)\varphi_\Lambda$ при отражении s_y переходит в $(-1)^{K+\Lambda} w f_-(\rho)\varphi_{-\Lambda}$, но при таком же отражении φ_Λ переходит в $\varphi_{-\Lambda}$, так что

$$f_-(\rho) = (-1)^{K+\Lambda} w f_+(\rho). \quad (31.5)$$

Следовательно, в этом случае *всегда* возможны оба значения w , каждому $w = \pm 1$ соответствует совокупность функций (31.1). Но при $\Lambda = 0$ w определяется (31.4). В дальнейшем мы будем писать $f(\rho)$ вместо $f_+(\rho)$.

В следующих параграфах будет показано, что функция $f(\rho)$ является собственной функцией колебаний и зависит от *вibrationного квантового числа* $v = 0, 1, 2, \dots$. Квантовое число K , определяющее общий угловой момент молекулы $\hbar K$, называется *ротационным квантовым числом*; оно может принимать значения $K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$ Энергия всей молекулы в первую очередь зависит от состояния электронов, во вторую очередь — от vibrationного квантового числа v и, наконец, в еще меньшей степени — от ротационного квантового числа K . Следовательно, для каждого электронного состояния существует система vibrationных термов, каждый из которых также расщепляется вследствие вращения. Из значения квантового числа Λ в случае неподвижных ядер следует, что $\hbar\Lambda$ можно рассматривать как величину компоненты полного момента импульса в направлении линии, соединяющей ядра. Термы с $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4$, как уже указывалось, обозначаются буквами $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$.

Из общих соображений теории групп вытекает правило отбора

$$\left. \begin{aligned} K &\longleftrightarrow K - 1, K, K + 1 \text{ (за исключением } 0 \longleftrightarrow 0\text{)} \\ w &\longleftrightarrow -w. \end{aligned} \right\} \quad (31.6)$$

Для того чтобы найти правило отбора для Λ , рассмотрим совместно матричные элементы электрического момента электронов и ядер. Легко

убедиться, что при рассматриваемых довольно больших частотах доля ядер, вследствие их медленного движения, совершенно несущественна. Поэтому практически мы имеем дело только с электронами и можем помножить операторы $X = \sum ex_\nu$, Y , Z на собственные функции (31.1) и результат разложить опять по собственным функциям (31.1). Разложение остается тождественно справедливым относительно q_0 и поэтому, в частности, при $q_0 = Q$, $D = 1$, $\psi^{(m)} = \psi_Q^{(m)}$. Приближенно имеем $\psi_Q^{(m)} = f_\pm(\rho)\varphi_{\pm\Lambda}$ при $m = \pm\Lambda$, нулю — в противном случае. При разложении $(X+iY)\varphi_\Lambda$, $(X-iY)\varphi_\Lambda$ и $Z\varphi_\Lambda$ по $\varphi_{\pm\Lambda'}$ в действительности встречаются только значения $\Lambda' = \Lambda + 1$, Λ , $\Lambda - 1$, так как произведения $(X+iY)\varphi_\Lambda$ и т. д. при вращении D_γ умножаются на $e^{-i(\Lambda+1)\gamma}$ и т. д. Точно так же в разложении $(X \pm iY)\varphi_0^+$ и $Z\varphi_0^+$ встречаются только значения $\Lambda = 1$, или 0^+ , а в разложении $(X \pm iY)\varphi_0^-$ и $Z\varphi_0^-$ встречаются только $\Lambda = 1$ или 0^- , так как $Z\varphi_0^+$ или $Z\varphi_0^-$ при вращении D_γ и при отражении s_y ведут себя так же, как φ_0^+ или φ_0^- . Поэтому правило отбора для Λ гласит

$$\Lambda \longleftrightarrow \Lambda + 1, \Lambda, \Lambda - 1, \text{ но не } 0^+ \longleftrightarrow 0^- \quad (31.7)$$

Надо еще отметить, что при переходах $0^+ \longleftrightarrow 0^+$ и $0^- \longleftrightarrow 0^-$ K обязательно меняется на единицу, так как в противном случае благодаря (31.4) нарушается правило отбора для w .

§ 32. Ротационные уровни

Для точного обоснования предположений, сделанных в предыдущем параграфе, и для вычисления ротационного расщепления вернемся к волновому уравнению молекулы, выведенному в § 3. При неподвижном центре тяжести и пренебрежении наименьшими членами оно имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_0 \psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_1^f \Delta_\alpha \psi + U\psi = E\psi, \quad (32.1)$$

где μ масса электрона и $M = \frac{M^0 M'}{M^0 + M'}$ фиктивная масса ядра. Подставим сюда вместо ψ функции (31.1). Для того, чтобы вычислить $\Delta_0\psi$, напишем оператор Δ в полярных координатах

$$\Delta_0 = \frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^2} \Lambda_0,$$

где Λ_0 известный оператор, зависящий только от θ_0 и φ_0 , который можно по (6.4) записать в виде

$$\Lambda = -\mathfrak{L}_0^2 = -(\mathfrak{L}_{0x}^2 + \mathfrak{L}_{0y}^2 + \mathfrak{L}_{0z}^2).$$

Непосредственное вычисление $\Lambda_0\psi$ по (31.1) затруднительно, так как зависимость D и $a_{gm}(D)$ от θ и φ очень сложна. Введем поэтому полный момент импульса \mathfrak{L} с компонентами

$$L_x = L_{0x} + L_{1x} + \dots + L_{fx} \text{ и т. д.}$$

и электронный момент импульса \mathfrak{L}' с компонентами

$$L'_x = L_{1x} + \dots + L_{fx} \text{ и т. д.}$$

L_x коммутирует с L'_x точно так же L_y с L'_y и L_z с L'_z . Далее $\mathfrak{L}_0 = \mathfrak{L} - \mathfrak{L}'$, откуда

$$-\Lambda_0 = \mathfrak{L}_0^2 = (\mathfrak{L} - \mathfrak{L}')^2 = \mathfrak{L}^2 - 2\mathfrak{L}\mathfrak{L}' + \mathfrak{L}'^2. \quad (32.2)$$

Теперь $\mathfrak{L}^2\psi = K(K+1)\psi$, так как ψ относится к представлению \mathfrak{D}_K и к моменту импульса $\hbar K$. Оператор \mathfrak{L}'^2 относится только к электронам и имеет тот же вид и порядок, что и операторы Δ_α в (32.1), помножен на в тысячи раз меньший коэффициент $\frac{\hbar^2}{2M}$. Поэтому мы его будем трактовать как небольшой возмущающий член с оператором $\Sigma\delta_\alpha$. Таким образом получаем

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2M} \left(-\frac{\partial}{\partial\rho^2} - \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{K(K+1)}{\rho^2} \right) \psi - \frac{\hbar^2}{M\rho^2} \mathfrak{L}' \cdot \mathfrak{L} \psi + \\ & + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum \Delta_\alpha + \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \mathfrak{L}'^2 \right) \psi + U\psi = E\psi. \end{aligned} \quad (32.3)$$

Наиболее трудный член этой суммы — это член, содержащий $\mathfrak{L}' \cdot \mathfrak{L}$.

По (17.8) имеем

$$\left. \begin{aligned} L_x \psi(m) &= \frac{1}{2} \sqrt{(K+m)(K-m+1)} \psi^{(m-1)} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sqrt{(K-m)(K+m+1)} \psi^{(m+1)}, \\ L_y \psi^{(m)} &= -\frac{1}{2i} \sqrt{(K+m)(K-m+1)} \psi^{(m-1)} + \\ &\quad + \frac{1}{2i} \sqrt{(K-m)(K+m-1)} \psi^{(m+1)}, \\ L_z \psi^{(m)} &= m \psi^{(m)}. \end{aligned} \right\} \quad (32.4)$$

Если мы подставим это в (32.3), то все дифференциальные операторы, зависящие от θ_1 и φ_1 , исчезают. Так как совокупность выражений (31.1) и дифференциальное уравнение (32.3) инвариантны относительно вращений, то дифференциальное уравнение (32.3) удовлетворяется тождественно относительно D , если только оно удовлетворяется в частном случае $D = 1$, $q_0 = Q$. В этом случае имеем

$$\psi = \psi_Q^{(m)} = \psi(m \mid \rho, q_1, \dots, q_f) \quad (m = K, K-1, \dots, -K).$$

Дифференциальное уравнение (32.3) в силу формулы (32.4) связывает между собой функции $\psi_Q^{(m)}$, относящиеся к различным значениям m . Поэтому решение (32.3) выражается системой $2K+1$ функций $\psi_Q^{(m)}$.

Как вытекает из (32.4), член с $\mathfrak{L}' \cdot \mathfrak{L}$ в (32.3) лежит по порядку величины между небольшим членом с $K(K+1)$ и очень малым членом с \mathfrak{L}'^2 . Если мы сначала пренебрежем обоими малыми членами с $\mathfrak{L}' \cdot \mathfrak{L}$ и \mathfrak{L}'^2 , то остается дифференциальное уравнение, в которое входит только одна из $2K+1$ функций $\psi_Q^{(m)}$ и которое не зависит от индекса m

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{K(K+1)}{\rho^2} \right) \psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum \Delta_\alpha \psi + U \psi = E \psi. \quad (32.5)$$

Поэтому мы можем выбрать для $m = K, K-1, \dots, -K$ любые решения (32.5), относящиеся к одному и тому же значению энергии E и удовлетворяющие условию $D_\gamma \psi_Q^{(m)} = e^{-im\gamma} \psi_Q^{(m)}$. В частности, можно все $\psi_Q^{(m)}$, кроме одного $\psi_Q^{(0)}$ или кроме двух $\psi_Q^{(\pm\Lambda)}$, принять равными нулю, как мы это сделали в § 31. Найденную таким образом систему

решений (32.5) обозначим через $\psi_0^{(m)}$, так как мы хотим положить ее в основу точного решения (32.3) в качестве первого приближения.

Прибавление к (32.5) очень маленького члена $\frac{\hbar^2}{2M} \mathfrak{L}'^2$ почти не меняет собственных функций, но вызывает незначительное смещение термов. Из трех членов выражения $\mathfrak{L}'^2 = L'_x^2 + L'_y^2 + L'_z^2$ легче всего вычислить третий, а именно $L'_z \psi_Q^{(m)} = m \psi_Q^{(m)}$, откуда $L'_z^2 \psi_Q^{(m)} = m^2 \psi_Q^{(m)}$. Мы сохраним этот третий член, но пренебрежем двумя остальными, несмотря на то, что все три члена, понятно, величины одного порядка. В качестве второго возмущающего члена мы рассмотрим член с $\mathfrak{L}' \cdot \mathfrak{L}$ в (32.3). Таким образом, мы применим оператор возмущения

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left(L'_z^2 - 2\mathfrak{L}' \cdot \mathfrak{L} \right) = \frac{\hbar^2}{2M} \left\{ L'_z^2 - 2(L'_x L_x + L'_y L_y + L'_z L_z) \right\}$$

к приближенным собственным функциям $\psi_0^{(m)}$ и разложим результат по тем же функциям. Применение операторов L_x или L_y к системе $\psi_0^{(K)}, \psi_0^{(K-1)}, \dots \psi_0^{(-K)}$, из которых только $\psi_0^{(\pm\Lambda)}$ отличаются от нуля по (32.4), дает систему $\psi^{(K)}, \psi^{(K-1)}, \dots \psi^{(-K)}$, в которой отличаются от нуля только $\psi^{(\pm\Lambda\pm 1)}$. После этого применим еще операторы L'_x и L'_y , не меняющие верхнего индекса m , при этом все $\psi^{(m)}$, кроме $\psi^{(\pm\Lambda\pm 1)}$, остаются равными нулю. При разложении полученных функций от m, ρ, q по функциям $\psi_0^{(m)}$ в действительности встречаются только такие функции, которые отличны от нуля при $m = \pm\Lambda \pm 1$. Они относятся к собственному значению $\Lambda' = \Lambda \pm 1$ и поэтому, вообще говоря, к другому значению энергии, чем $\psi_0^{(\pm\Lambda)}$. Члены с $L'_x L_x$ и $L'_y L_y$ в операторе возмущения не дают, следовательно, ничего для наших вычислений. Остается член

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \left(L'_z^2 - 2L'_z L_z \right) \psi_0^{(m)} &= \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} (m^2 - 2mm) \psi_0^{(m)} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} m^2 \psi_0^{(m)} = -\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \Lambda^2 \psi_0^{(m)}. \end{aligned}$$

Внесем этот член в дифференциальное уравнение (32.5); последнее при этом переходит в

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left(-\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} - \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{K(K+1) - \Lambda^2}{\rho^2} \right) \psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_1^f \Delta_\alpha \psi + U\psi = E\psi. \quad (32.6)$$

Решение $\psi^{(\pm\Lambda)}$ этого дифференциального уравнения представляет собой первое приближение теории возмущений. В этом приближении, как можно видеть, не существует никакого различия между термами с различными характерами отражения w . Расщепление на два терма с $w = \pm 1$ (так называемый дублет σ -типа) обнаруживается только в следующем приближении. Мы не будем вдаваться в подробности и отметим только, что расщепление σ -типа), незаметно при малых значениях K , так как при этом возмущающий член $\mathcal{L}' \cdot \mathcal{L}$ по (32.4) очень мал.

Мы будем искать решение (32.6) в виде

$$\psi = f(\rho)\varphi(\rho, q_2, \dots, q_f), \quad (32.7)$$

где $f(\rho)$ функция быстро меняющаяся с ρ , тогда как φ меняется с ρ настолько медленно, что можно пренебречь зависящей от φ частью дифференциального оператора $\frac{\partial}{\partial\rho}$ с малым коэффициентом $\frac{\hbar^2}{2M}$ в (32.6).

Функция φ определяется из дифференциального уравнения задачи двух центров

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_1^f \Delta_\alpha \varphi + U\varphi = E(\rho)\varphi, \quad (32.8)$$

тогда как функция $\rho f = F$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_0} \frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + E(\rho) + \frac{\hbar^2}{2M_0} \frac{K(K+1) - \Lambda^2}{\rho^2} \right) F = EF. \quad (32.9)$$

Легко убедиться, что определенная таким образом функция (32.7) действительно является решением уравнения (32.6) при указанных пренебрежениях. В предположении о замкнутости системы φ мы получаем таким образом, как и в § 2, все решения (32.6). Предположение, что решение φ задачи двух центров, нормированное соответствующим образом, не слишком сильно зависит от ρ , кажется вполне обоснованным. Учет этой зависимости при помощи теории возмущений, самое большое, может дать смещение, но не расщепление термов. Уравнение (32.9) имеет тот же вид, что и уравнение колебаний материальной точки в одном измерении (осциллятора) с потенциальной энергией

$$E(\rho) + \frac{\hbar^2}{2M_0} \frac{K(K+1) - \Lambda^2}{\rho^2}. \quad (32.10)$$

Понятно, что стабильная молекула возможна только в том случае, когда это выражение имеет минимум. Основной член в (32.10), а именно $E(\rho)$ по (32.8) равен энергии фиктивной молекулы с неподвижными ядрами на расстоянии ρ друг от друга, тогда как дополнительный член представляет собой энергию «центробежной силы». При $\rho \rightarrow 0$ $E(\rho)$ стремится к бесконечности, а при $\rho \rightarrow \infty$ $E(\rho)$ стремится к энергии $E(\infty)$ системы из двух разделенных атомов или ионов (см. рис. 7). Когда выражение (32.10) задано и обладает минимумом, дифференциальное уравнение (32.9) определяет конечное или бесконечное число собственных значений $E < E(\infty)$ или *вibrationных термов*, различающихся друг от друга *вibrationным квантовым числом* $v = 0, 1, 2, 3, \dots$. Такой vibrationный терм большей частью мало меняется, когда K проходит ряд значений $\Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$, так как изменение $\frac{\hbar^2}{2M_0} \frac{K(K+1)}{\rho^2}$ мало по сравнению с расстоянием между vibrationными термами. Поэтому каждому vibrationному терму $E_{v\Lambda}$ принадлежит ряд *ротационных уровней*, лежащих друг возле друга и относящихся к различным значениям K . При помощи теории возмущений легко получаем приближенное положение ротационных уровней: если F_k является нормированным решением (32.9) для какого-нибудь среднего значения k числа K , то возмущающий член $\frac{\hbar^2}{2M} \frac{K(K+1) - k(k+1)}{\rho^2}$ вызывает повышение значения энергии на среднее значение этого выражения, т. е. на

$$\frac{\hbar^2}{2M} \{K(K+1) - k(k+1)\} \widehat{\rho^{-2}},$$

где

$$\widehat{\rho^{-2}} = \int_0^\infty \overline{F}_k \rho^{-2} F_k d\rho.$$

Определенный квантовый скачок электронной конфигурации (т. е. собственной функции $\varphi_{\pm\Lambda}$ в случае задачи двух центров), обычно связанный со скачком vibrationного квантового числа $v \rightarrow v'$, приводит в спектре к «полосе», т. е. системе большого числа линий, большей частью плотно прилегающих друг к другу и соответствующих различным

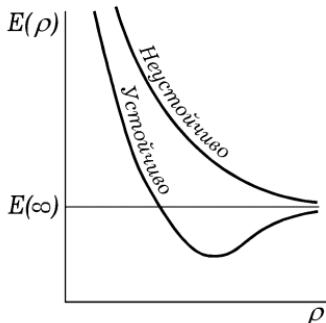


Рис. 7. Функция $E(\rho)$.

возможным значениям K и K' . Полоса распадается на две или три «ветви»: P -ветвь с $K \rightarrow K + 1$, Q -ветвь с $K \rightarrow K$ и R -ветвь с $K \rightarrow K - 1$ (стрелки написаны для эмиссии, а для абсорбции они направлены в обратную сторону)¹. Если начальное и конечное состояния являются Σ -состояниями, то K должно меняться на единицу (см. конец § 31) и Q -ветвь выпадает. Если же ни начальное, ни конечное состояние не является Σ -состоянием, то все три ветви оказываются удвоенными, так как тогда для характера отражения w возможны оба перехода $+1 \rightarrow -1$ и $-1 \rightarrow +1$ (дублет σ -типа). Удвоение заметно только при больших значениях K .

Все эти рассуждения относятся к синглентным термам ($S = 0$). Но если имеется результирующий спиновой момент, то появляется дальнейшее расщепление, к которому мы теперь и обратимся.

§ 33. Учет спина

Мы должны различать два случая:

- a) Мультиплетное расщепление (действие спина) велико по сравнению с ротационным расщеплением.
- b) Мультиплетное расщепление мало по сравнению с ротационным расщеплением.

Случай а) имеет место для молекул, состоящих из тяжелых атомов (J_2 , Hg_2 и т. д.), случай б) — для наиболее легких молекул (H_2 , He_2 и т. д.), а также всегда для Σ -термов. Причины этого мы еще рассмотрим. Переходная область, в которой мультиплетное и ротационное расщепление одного порядка, к счастью, невелика, так как ротационное расщепление уменьшается при увеличении атомного веса, а мультиплетное расщепление при этом увеличивается. В переходной области термы с большим ротационным квантовым числом K более подходят к случаю б), а термы с малым K к случаю а).

В случае б) можно применить сначала теорию § 32, а затем учесть спин. Тогда из каждого терма с ротационным квантовым числом K и спиновым квантовым числом S по известной нам схеме получается мультиплет с $J = K + S, K + S - 1, \dots, |K - S|$ и имеют место такие же правила отбора, как и для атома (см. § 24).

В случае а) уже в задачу двух центров до рассмотрения ротационного расщепления вводим спиновые координаты. Каждая бесспиновая собственная функция $\varphi_L(q_1, \dots, q_f)$ относится к определенному неприводимому представлению перестановочной группы, к которому по принципу Паули относится также определенное спиновое чис-

¹Точнее, согласно новым правилам, ветви обозначаются $P(K)$, $Q(K)$ и $R(K)$.

ло S . Проекция вектора спина на ось Z (=линии, соединяющей ядра) имеет собственные значения $h\Sigma$ ($\Sigma = S, S - 1, \dots, -S$), а каждому значению Σ соответствует определенная функция спиновых координат u_Σ ($\sigma_1, \dots, \sigma_f$). Произведения $\varphi_\Lambda u_\Sigma$ или, вернее, их антисимметричные комбинации

$$\Phi_{\Lambda, \Sigma} = \sum \delta_P P \varphi_\Lambda u_\Sigma$$

являются в первом приближении собственными функциями всей системы. При вращении $D_\gamma(0, 0, \gamma)$ у них появляются множители $e^{-i\gamma(\Lambda+\Sigma)}$. Поэтому мы вводим новое квантовое число $\Omega = \Lambda + \Sigma$. При отражении s_y, φ_Λ , переходит в $\varphi_{-\Lambda}$. Для того чтобы найти преобразование u_Σ , заметим, что отражение s_y слагается из отражения s от начала координат и поворота D_y вокруг оси y . При отражении s функции u_Σ остаются инвариантными, тогда как при D_y u_Σ переходит в $(-1)^{S+\Sigma} u_{-\Sigma}$. Поэтому $\Phi_{\Lambda, \Sigma}$ переходит в $\Phi_{-\Lambda, -\Sigma}$ и обе функции $\Phi_{\Lambda, \Sigma}, \Phi_{-\Lambda, -\Sigma}$ в случае $\Omega > 0$ удовлетворяют неприводимому представлению группы инверсий. В случае $\Omega = 0$ мы должны составить еще суммы и разности $\Phi_0^+ = \Phi_{\Lambda, \Sigma} + \Phi_{-\Lambda, -\Sigma}$ и $\Phi_0^- = \Phi_{\Lambda, \Sigma} - \Phi_{-\Lambda, -\Sigma}$, удовлетворяющие представлениям \mathfrak{U}_0^+ и \mathfrak{U}_0^- , но мы не будем обращать внимания на это различие, так как ему не соответствует заметное спиновое расщепление. Расщепление на \mathfrak{U}_0^+ и \mathfrak{U}_0^- в дальнейшем будет учитываться вместе с расщеплением σ -типа, так как это величины одного порядка.

Вследствие спинового возмущения появляются $2S + 1$ термов с различными Σ . Те же соображения, которые имели место для спиново-орбитального взаимодействия у атомов, приводят к тому, чтобы считать энергию взаимодействия между векторами \mathfrak{L} и \mathfrak{S} пропорциональной скалярному произведению $\mathfrak{L} \cdot \mathfrak{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z$ ¹. В первом приближении теории возмущения от этого произведения $\mathfrak{L} \cdot \mathfrak{S}$ остается только член $L_z S_z = \Lambda \Sigma$; это означает, что, в согласии с опытом, расщепление пропорционально Σ . Мультиплет называется нормальным, когда энергия увеличивается с Σ , и — обратным, когда она уменьшается при возрастании Σ . Для $\Lambda = 0$ энергия связи равна нулю, так что в этом приближении для Σ -термов расщепление *не имеет места*. Это является причиной того, что Σ -термы относятся к случаю б). Поэтому мы везде будем полагать $\Lambda > 0$.

Теперь мы переходим к задаче двух центров для свободно вращающейся молекулы. Совокупность собственных функций молекулы со

¹Более точное обоснование см.: W. Krammers, Z. f. Physik, Bd. 53, S.429 (1929).

спином, относящихся к представлению \mathfrak{S}_J группы вращений, можно представить в виде

$$\psi^{(m)}(q_1, \dots, q_f; \sigma_1, \dots, \sigma_f) = \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(m)}(q_0, \dots, q_f) w_{\nu},$$

где w_{ν} являются какими-либо линейно-независимыми функциями спиновых координат. Применяя к обеим сторонам вращение D^{-1} , переведяющее точку $Q = (0, 0, \rho)$ в q_0 , получаем

$$\sum g_m(D^{-1}) \psi^{(g)}(q_0, \dots, q_f; \sigma) = \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(m)}(Dq_0, \dots, Dq_f) D^{-1} w_{\nu}, \quad (33.1)$$

где $[a_g(D^{-1})]$ — матрица для D^{-1} в представлении D_J и

$$D^{-1} w_{\nu} = \sum_{\mu} b_{\mu\nu}(D^{-1}) w_{\mu}$$

формула преобразования спиновых функций при вращении D^{-1} . Решая (33.1) относительно $\psi^{(g)}$, получаем в связи с $Dq_0 = Q$

$$\psi^{(m)}(q_0, \dots, q_f; \sigma_1) = \sum_g a_g(D) \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(g)}(Q Dq_1, \dots, Dq_f) D^{-1} w_{\nu}. \quad (33.2)$$

Это уравнение аналогично уравнению (31.1). Сумма \sum_{ν} в правой части получается из функций

$$\psi_Q^{(m)} = \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(m)}(Q, q_1, \dots, q_f) w_{\nu} = \psi^{(m)}(\rho, q_1, \dots, q_f; \sigma_1, \dots, \sigma_f)$$

при вращении D^{-1} всех электронов и спинов.

Относительно этих функций $\psi_Q^{(g)}$ мы предположим, что они приблизительно равны нулю, за исключением (одной или) двух из них $\psi_Q^{(\Omega)}$ и $\psi_Q^{(-\Omega)}$, которые мы полагаем равными $f_+(\rho)\Phi_{\Lambda,\Sigma}$ и $f_-(\rho)\Phi_{-\Lambda,-\Sigma}$. Обоснование этого приближения производится таким же образом, как и в § 32, если только спиновый член волнового уравнения известен или определен приближенно. Поэтому мы воздерживаемся от приведения здесь более обстоятельных вычислений. Связь между функциями f_+

и f_- , как и в § 31, определяется из характера отражения собственных функций (33.2); мы имеем

$$f_-(\rho) = (-1)^{J+\Omega} wf + (\rho).$$

Функции $f(\rho) = f_+(\rho)$ определяются как собственные функции вибрационного уравнения, построенного аналогично (32.9), но в которое вместо K входит J .

Поэтому каждый терм задачи двух центров со спином при определенных квантовых числах $\Lambda > 0$, S , Σ и $\Omega = \Lambda + \Sigma$ дает начало ряду вибрационных термов с $v = 0, 1, 2 \dots$, каждый из которых далее расщепляется на ротационные уровни, отличающиеся друг от друга *ротационным квантовым числом* J и характером отражения $w = \pm 1$. Имеют место точные правила отбора

$$\left. \begin{array}{l} J \rightarrow J - 1, J, J + 1 \text{ (P-, Q- и R-ветви);} \\ w \rightarrow -w. \end{array} \right\} \quad (33.3)$$

Для того чтобы определить правила отбора для Λ и Σ , мы поступаем так же, как и в § 31. В разложении в ряд $X\psi$, $Y\psi$, $Z\psi$ мы просто полагаем $q_0 = Q$ и $D = 1$, после чего пользуемся правилами отбора для задачи двух центров со спином. Легко убедиться, что при не слишком большом действии спина правила отбора имеют вид

$$\left. \begin{array}{l} \Lambda \rightarrow \Lambda + 1, \Lambda, \Lambda - 1, \\ S \rightarrow S, \\ \Sigma \rightarrow \Sigma. \end{array} \right\} \quad (33.4)$$

Первое из этих трех правил очень хорошо выполняется на практике. Для тяжелых элементов два другие правила иногда нарушаются, но для суммы $\Lambda + \Sigma = \Omega$ всегда имеет место правило

$$\Omega \rightarrow \Omega - 1, \Omega, \Omega + 1.$$

При переходах от случая а) к случаю б) и обратно ($\Sigma - \Pi$ переходы у тяжелых элементов), а также в переходной области, где спиновое возмущение рассматривается одновременно с ротационным расщеплением, имеют место только правила отбора для J , w , Λ и S , но не для K и Σ .

Как в случае а), так и в случае б) к символам термов Σ , Π , Δ и т. д. прибавляется так же, как и в случае атомных термов в качестве индекса «мультиплетность» $2S+1$. Так $^3\Sigma+$ (произносится триплет сигма плюс) обозначает терм системы с двумя центрами с $\Lambda = 0^+$ и $S = 1$.

§ 34. Молекула с двумя одинаковыми ядрами

Если в задаче двух центров оба ядра имеют одинаковый заряд, то задача, кроме аксиальной группы инверсий, удовлетворяет еще отражению s от центра тяжести, коммутирующему со всеми элементами группы инверсий. У бесспиновых функций при таком отражении появляется множитель $\varepsilon = \pm 1$. То же самое имеет место также и при учете спина, так как чисто спиновые функции остаются инвариантными при отражении s . Каждая пара собственных функций $\varphi_{\pm L}$ всегда обладает одинаковым квантовым числом ε . Мы обозначаем термы следующим образом

$$\begin{aligned}\varepsilon = +1: \Sigma_g, \Pi_g, \Lambda_g, \dots & \quad \text{«четные термы»} \\ \varepsilon = -1: \Sigma_u, \Pi_u, \Lambda_u, \dots & \quad \text{«нечетные термы»}.\end{aligned}$$

Соединив отражение s с поворотом D_z вокруг оси Z , при котором у собственных функций $\varphi_{\pm L}$ появляется множитель $(-1)^{\Lambda}$, мы получаем отражение от средней плоскости $s_z = s \cdot D_z$ и видим, что при этом у собственных функций $\varphi_{\pm L}$ появляется множитель $(-1)^{\Lambda} \varepsilon$. В дальнейшем мы не будем пользоваться этим отражением, так как отражение s приводит к значительно более простым правилам.

Когда ядра с равными зарядами обладают также равной массой, то при перестановке обоих ядер, или, что приводит к тому же, при замене фиктивного ядра q_0 на $-q_0$ дифференциальное уравнение свободно вращающейся молекулы переходит само в себя. Собственные функции могут быть симметричны или антисимметричны относительно ядер, т. е. при преобразовании $q_0 \rightarrow -q_0$ умножаются на $\chi = \pm 1$. Мы рассмотрим соотношение между этим характером симметрии χ и ε .

Проведя последовательно перестановку ядер $q_0 \rightarrow -q_0$ и отражение s всей системы ($q_0 \rightarrow -q_0$, $q_1 \rightarrow -q_1$ и т. д.), мы получаем преобразование $q_1 \rightarrow -q_1, \dots, q_f \rightarrow -q_f$, в котором отражение s применяется только к электронам и при котором собственные функции ψ умножаются на $w \cdot \chi$. В частности, это имеет место при неподвижности ядра q_1 на оси Z , т. е. при $q_1 = Q$, согласно обозначениям § 32. Но для $q_1 = Q$ функции ψ почти совпадают с собственными функциями задачи двух центров $\varphi_{\pm L}$, а последние при отражении всех электронов умножаются на ε . Следовательно,

$$\varepsilon = w \cdot \chi. \tag{34.1}$$

Этот результат не зависит от предположений о величине спинового взаимодействия. Поэтому он имеет место как в случаях а) и б), так и во всех переходных случаях § 33.

Ясно, что для характера симметрии χ имеет место правило отбора $\chi \rightarrow \chi$, так как если ψ симметрично или антисимметрично относительно ядер, то таковы же и $X\psi$, $Y\psi$, $Z\psi$ и в их разложение в ряд входят также только функции такого типа. Так как, кроме того, имеет место $w \rightarrow -w$, то для ε получается следующее правило отбора

$$\varepsilon \rightarrow -\varepsilon, \quad (34.2)$$

т. е. четные термы комбинируют только с нечетным, и обратно.

§ 35. Образование молекулы из двух атомов

Когда в задаче двух центров ядра адиабатически удаляются друг от друга, молекула распадается на два атома (или иона) и молекулярные термы $E(\rho)$ непрерывно переходят в термы пары атомов. Этот процесс может быть даже прослежен спектроскопически. При увеличении вибрационного квантового числа расстояние между ядрами (говоря классически) достигает все большей максимальной величины и энергия молекулы приближается к энергии разделенной пары атомов, т. е. при растущем v вибрационные термы стремятся к сумме двух атомных термов.

Исследуем возникающие при этом соотношения между свойствами симметрии молекулы и свойствами симметрии разделенных атомов.

Будем исходить из двух разделенных атомов. Предположим, что один из них находится в состоянии $\varphi = \varphi_L^{(m)}$ с характером отражения w , второй в состоянии $\varphi' = \varphi_{L'}^{(m')}$ с характером отражения w' . Спин сначала можно оставить без внимания; поэтому φ является функцией пространственных координат $q_1 - q_f$ электронов первого атома и φ' функцией пространственных координат $q_{f+1} - q_{f+f'}$ электронов второго атома. Ядра лежат в фиксированных, далеко удаленных точках оси Z , но так, что их центр тяжести находится в начале координат. Произведение $\varphi\varphi'$ является собственной функцией пары атомов.

Вследствие взаимодействия между электронами и ядрами обоих атомов соответствующие термы $E + E'$ расщепляются на множество термов, собственные функции которых «в нулевом приближении» находятся приведением аксиальной группы инверсий в пространстве произведений $\varphi^{(m)} \varphi'^{(m')}$. Это приведение осуществляется следующим образом. Сначала функции $\varphi_L^{(m)}$ соединяются в пары $\varphi_L^{(\pm\lambda)}$ ($\lambda = 0, 1, \dots, L$), причем каждая пара при группе инверсий преобразуется по представлению \mathfrak{A}_λ . При $\lambda = 0$ речь идет только об одной функции φ_L^0 и о

представлениях \mathfrak{A}_0^+ и \mathfrak{A}_0^- , при которых $(-1)^L w$ равно +1 или -1 ¹. Наиболее частый случай $(-1)^L w = +1$. Точно так же для второго атома получаем пары собственных функций $\varphi_{L'}^{(\pm h')}$ и представления $\mathfrak{A}_{\lambda'}$. Произведения $\varphi(\pm \lambda, \pm \lambda') = \varphi_{L'}^{(\pm \lambda)} \varphi_{L'}^{(\pm \lambda')}$ преобразуются по произведению представлений $\mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_{\lambda'}$, которое по § 12 распадается следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_{\lambda'} &= \mathfrak{A}_{\lambda+\lambda'} + \mathfrak{A}_{|\lambda-\lambda'|} \text{ для } \lambda_1 \pm \lambda_2, \text{ оба } > 0 \\ \mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_\lambda &= \mathfrak{A}_{2\lambda} + \mathfrak{A}_0^+ + \mathfrak{A}_0^- \text{ для } \lambda > 0, \\ \mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_0^\pm &= \mathfrak{A}_\lambda \text{ для } \lambda > 0, \\ \mathfrak{A}_0^+ + \mathfrak{A}_0^+ &= \mathfrak{A}_0^- \times \mathfrak{A}_0^- = \mathfrak{A}_0^+ \\ \mathfrak{A}_0^+ \times \mathfrak{A}_0^- &= \mathfrak{A}_0^- \end{aligned} \right\} \quad (35.1)$$

Соответствующие собственные функции тоже определяются без труда; в первом случае это пары $\varphi(\lambda, \lambda')$, $\varphi(-\lambda, -\lambda')$ и $\varphi(\lambda, -\lambda')$, $\varphi(-\lambda, \lambda')$, во втором случае пара $\varphi(\lambda, \lambda)$, $\varphi(-\lambda, -\lambda)$ и отдельные функции $\varphi(\lambda, -\lambda) + \varphi(-\lambda, \lambda)$ и $\varphi(\lambda, -\lambda) - \varphi(-\lambda, \lambda)$, тогда как все остальные случаи тривиальны. Из уравнений (35.1) получаются возможные значения Λ для молекулы. Вышеописанные функции можно обозначать с помощью $\Phi(\pm \Lambda)$.

Для простейших случаев результаты объединены в такую таблицу.

Атомные термы	Представления	Молекулярные термы
$S, S (L = L' = 0)$	$\lambda = \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 0$	$\Sigma^{\pm*}$
$P, S (L = 1, L' = 0)$	$\lambda = 1, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 1$ $\lambda = 0, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 0$	Π $\Sigma^{\pm*}$
$D, S (L = 2, L' = 0)$	$\lambda = 2, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 2$ $\lambda = 1, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 1$ $\lambda = 0, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 0$	Δ Π $\Sigma^{\pm*}$
$P, P (L = L' = 1)$	$\lambda = 1, \lambda' = 1$ поэтому $\Lambda = 2, 0^+, 0^-$ $\lambda = 1, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 1$ $\lambda = 0, \lambda' = 1$ поэтому $\Lambda = 1$ $\lambda = 0, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 0$	$\Delta, \Sigma^+ \text{ и } \Sigma^-$ Π Π $\Sigma^{\pm*}$

¹ Вместо того, чтобы говорить о \mathfrak{A}_0^+ и \mathfrak{A}_0^- , можно говорить о поведении функции при отражении s_y , слагающемся из поворота D_y вокруг оси Y и отражении от ядра первого атома, при котором $\varphi_L^{(m)}$ умножается на $(-1)^L w$.

*Знак (+ или -) определяется произведением $(-1)^L w \cdot (-1)^{L'} w'$.

В случае *одинаковых ядер* к каждой собственной функции $\Phi(\pm\Lambda)$ прибавляется еще другая функция $s\Phi(\pm\Lambda)$, получающаяся из нее отражением s от центра тяжести. Поэтому мы должны построить суммы и разности

$$(1+s)\Phi(\pm\Lambda) \text{ и } (1-s)\Phi(\pm\Lambda),$$

для которых квантовое число отражения ε имеет значения $+1$ и -1 . Следовательно, каждый терм вышеописанной схемы распадается на четные и нечетные термы. Но, как мы еще увидим, согласно запрету Паули, один из термов выпадает, если атомы находятся в одинаковых состояниях.

Теперь мы учтем спин и запрет Паули. Действие спина мало по сравнению с электростатическим взаимодействием и поэтому им можно сначала пренебречь. В дальнейшем вместо m мы будем писать m_L и вместо $\varphi_L^{(m)}(q)$ мы будем писать $\varphi(m_L|q)$, где q заменяет совокупность $q_1 - q_f$. Первый атом обладает спиновым числом s и собственными функциями¹.

$$\varphi(m_L, m_s|q, \sigma) = \varphi(m_L|q) \cdot u(m_s|\sigma)$$

и точно так же второй атом обладает спиновым числом s' и собственными функциями

$$\psi'(m'_L, m'_s|q, \sigma) = \varphi'(m'_L|q) \cdot u'(m'_s|\sigma).$$

Для молекулы умножение дает приближенные собственные функции $\psi\psi'$, из которых по принципу Паули получаются антисимметричные линейные комбинации

$$\psi_a = \sum \delta_P P \psi \psi' = \sum \delta_P P \varphi \varphi' u u'. \quad (35.2)$$

Это выражение можно записать иначе. А именно, если в перестановочной группе $\mathfrak{S}_{f+f'}$, обозначить через Q все перестановки, переставляющие между собой первые f электронов и оставляющие остальные неизменными, и через Q' все перестановки, переставляющие последние f' электронов, то произведение QQ' образует подгруппу \mathfrak{g} в $\mathfrak{S}_{f+f'}$, сопряженные системы которой можно обозначить через $R\mathfrak{g}$, где R отдельный произвольный элемент сопряженной системы. Тогда (35.2) эквивалентно

$$\psi_a = \sum_R \delta_R R \left(\sum_Q \delta_Q Q \psi \right) \left(\sum_{Q'} \delta_{Q'} Q' \psi' \right). \quad (35.3)$$

¹Из этих собственных функций можно предварительно образовать для каждого отдельного атома линейную комбинацию $\sum \delta_Q Q \psi$; то же самое получается в результате (35.2).

Отдельные члены этой суммы соответствуют состояниям, при которых определенные электроны находятся у одного ядра, а остальные у другого. Ясно, что сумма (35.3) не исчезает, если только не исчезают отдельные множители $\sum \delta_Q Q\psi$ (антисимметричные функции отдельных атомов). Число линейно-независимых функций (35.3) равно произведению чисел линейно-независимых антисимметричных собственных функций обоих атомов. следовательно, равно числу возможных комбинаций чисел m_L , m_S , m'_L , m'_S .

Вращения и отражения электронов и их спинов коммутируют со всеми перестановками и поэтому могут быть применены почленно к (35.2). Мы приводим произведения $\varphi\varphi'$ к (35.2) согласно аксиальной группе вращений и произведений ii' по пространственной группе вращений. Первое производится по уравнению (35.1) и дает начало различным значениям Λ ; второе производится согласно известному уравнению для сложения спиновых векторов

$$S = s + s', s + s' - 1, \dots, |s - s'|. \quad (35.4)$$

Таким образом, мы получаем новые линейные комбинации функций (35.2)

$$\psi'_a = \sum_P \delta_P P\varphi(\pm\Lambda \mid q)v(S, M_S \mid \sigma). \quad (35.5)$$

Термы, относящиеся к различным значениям Λ и S , вследствие взаимодействия электронов и ядер отделяются друг от друга. Мы получаем всю совокупность термов, комбинируя каждое значение Λ столько раз, сколько оно получается из уравнения (35.1) со всеми значениями S из (35.4).

В случае одинаковых ядер из каждой собственной функции ψ'_α отражением s от центра тяжести получаем новую функцию $s\psi'_a$ с теми же квантовыми числами Λ , S , M_S и с той же энергией.

Эти новые функции $s\psi'_a$ линейно-независимы от функций ψ'_a , если в (35.2) множители φ, φ' относятся к различным термам обоих атомов. В этом случае можно, как и раньше, построить $(1+s)\psi'_a$ и $(1-s)\psi'_a$ и получить дважды всю вышеописанную систему термов: раз с $\varepsilon = +1$ и раз $\varepsilon = -1$.

Но если множители φ, φ' относятся к одинаковым термам обоих атомов, т. е. оба атома находятся в одинаковых состояниях, то $s\psi'_a$ уже содержится в линейной совокупности ψ_a и поэтому все термы получаются один раз с $\varepsilon = +1$ или $\varepsilon = -1$. Теперь выведем правила, имеющие при этом место.

Отражение s можно заменить отражением от первого ядра k , при котором функция ψ (35.2) умножается на w , и параллельным переносом на ρ в направлении kk' , при котором функции ψ переходят к функции ψ' с тем же квантовым числом. Следовательно,

$$\begin{aligned} s\psi(m_L, m_s | q_1, \dots, q_f; \sigma_1, \dots, \sigma_f) &= \\ &= w \cdot \psi'(m_L, m_s | q_1, \dots, q_f; \sigma_1, \dots, \sigma_f). \end{aligned}$$

Точно так же

$$\begin{aligned} s\psi'(m'_L, m'_s | q_{f+1}, \dots, q_{2f}; \sigma_{f+1}, \dots, \sigma_{2f}) &= \\ &= w \cdot \psi(m'_L, m'_s | q_{f+1}, \dots, q_{2f}; \sigma_{f+1}, \dots, \sigma_{2f}), \end{aligned}$$

поэтому (ввиду $w^2 = 1$)

$$\begin{aligned} s\psi(m_L, m_s | q_1, \dots; \dots \sigma_f) \psi'(m'_L, m'_s | q_{f+1}, \dots; \dots, \sigma_{2f}) &= \\ &= \psi(m'_L, m'_s | q_{f+1}, \dots; \dots \sigma_{2f}) \psi'(m_L, m_s | q_1, \dots; \dots, \sigma_f), \end{aligned}$$

т. е. действие отражения s на произведение $\psi\psi'$ заключается в перестановке от m_L и m'_L, m_s и m'_s электронов с номерами от 1 до f с электронами с номерами от $f + 1$ до $2f$. Последняя перестановка P^* как произведение f транспозиций является четной или нечетной перестановкой в зависимости от того, четно f или нечетно. Теперь применим к обеим сторонам полученного выше выражения коммутирующую с s операцию $\sum \delta_P P$. Тогда в правой части можно получить перестановку электронов, обратную P^* , добавлением множителя $\delta_{P^*} = (-1)^f$. Таким образом, отражение s , примененное к функции ψ_a (35.2), приводит к перестановке m_L, m'_L и m_s, m'_s , и появлению множителя $(-1)^f$.

Переходя теперь от функции ψ_a (35.2) к их линейным комбинациям ψ'_a (35.5), надо вместо спиновых функций u, u' ввести их линейные комбинации $v(S, M_S)$ и вместо произведений $\varphi\varphi'$ их линейные комбинации $\Phi(\pm\Lambda)$. В § 26 было доказано, что при перестановке спинов m_L, m'_L выражение $v(S, M_S)$ симметрично при $S = 2s, 2s-2, \dots, 0$ и антисимметрично при $S = 2s-1, 2s-3, \dots, 1$, т. е. $v(S, M_S)$ при этой перестановке умножается на $(-1)^{2s-S}$. Здесь $2s$ — четное или нечетное число в зависимости от того, четно или нечетно f ; поэтому $(-1)^f (-1)^{2s-S} = (-1)^S$. $\Phi(\pm\Lambda)$ имеют следующий вид:

- для $\lambda \neq \lambda'$, $\Lambda = \lambda + \lambda'$: $\Phi(\Lambda) = \varphi(\lambda)\varphi'(\lambda')$; $\Phi(-\Lambda) = \varphi(-\lambda)\varphi'(-\lambda')$,
- для $\lambda > \lambda' > 0$, $\Lambda = \lambda - \lambda'$: $\Phi(\Lambda) = \varphi(\lambda)\varphi'(-\lambda')$; $\Phi(-\Lambda) = \varphi(-\lambda)\varphi'(\lambda')$,
- для $\lambda = \lambda' > 0$, $\Lambda = 2\lambda$: $\Phi(\Lambda) = \varphi(\lambda)\varphi'(\lambda)$; $\Phi(-\Lambda) = \varphi(-\lambda)\varphi'(-\lambda)$,
- для $\lambda = \lambda' > 0$, $\Lambda = 0^\pm$: $\Phi(0^+) = \varphi(\lambda)\varphi'(-\lambda) \pm \varphi(-\lambda)\varphi'(\lambda)$
- для $\lambda = \lambda' = 0^\pm$, $\Lambda = 0^+$: $\Phi(0^+) = \varphi(0)\varphi'(0)$.

В двух первых случаях $\lambda \pm \lambda'$, кроме написанной функции Φ , имеется и другая функция с переставленными λ и λ' , относящаяся к тому же значению энергии, и мы можем, вместо рассмотренных выше функций Φ , рассматривать их суммы Φ_+ и разности Φ_- , преобразующиеся по тому же представлению \mathfrak{A}_Λ

$$\begin{aligned} \text{для } \lambda \neq \lambda', \Lambda = \lambda + \lambda': & \quad \Phi_{\pm}(\Lambda) = \varphi(\lambda)\varphi'(\lambda') \pm \varphi(\lambda')\varphi'(\lambda), \\ & \quad \Phi_{\pm}(-\Lambda) = \varphi(-\lambda)\varphi'(-\lambda') \pm \varphi(-\lambda)\varphi'(-\lambda); \\ \text{для } \lambda > \lambda' > 0, \Lambda = \lambda - \lambda': & \quad \Phi_{\pm}(\Lambda) = \varphi(\lambda)\varphi'(-\lambda') \pm \varphi(\lambda')\varphi'(-\lambda), \\ & \quad \Phi_{\pm}(-\Lambda) = \varphi(-\lambda)\varphi'(\lambda') - \varphi(-\lambda')\varphi'(\lambda). \end{aligned}$$

По форме функций мы можем во всех случаях заключить, на какие множители они умножаются при перестановке чисел $m_L = \pm \lambda$ и $m'_L = \pm \lambda'$. Введя еще множитель $(-1)^S$, мы получаем искомые значения ε . При $\lambda \neq \lambda'$ встречаются оба значения $\varepsilon = \pm 1$, но каждая пара значений λ, λ' , независимо от последовательности, рассматривается только один раз. При $\lambda = \lambda' > 0$ оба терма $\Lambda = 2\lambda$ и $\Lambda = 0^+$ соответствуют $\varepsilon = (-1)^S$, тогда как терм $\Lambda = 0^-$ относится к $\varepsilon = (-1)^{S+1}$. При $\lambda = \lambda' = 0$; $\Lambda = 0^+$ мы снова имеем $\varepsilon = (-1)^S$. Вообще, имеют место следующие правила.

1) Различные атомы

$$\begin{aligned} \lambda &= 0^\pm, 1, \dots, L \quad (0^\pm \text{ для } w = (-1)^L, \text{ в других случаях } 0^-), \\ \lambda' &= 0^\pm, 1, \dots, L' \quad (0^+ \text{ для } w = (-1)^L, \text{ в других случаях } 0^-), \\ \Lambda &= |\lambda \pm \lambda'| \text{ соотв. } \Lambda = 2\lambda, 0^+, 0^-, \text{ и т. д. по (35.1)}, \\ S &= s + s', s + s' - 1, \dots, |s - s'| \text{ независимо от } \Lambda. \end{aligned}$$

2) *Одинаковые атомы в различных состояниях.* Такие же термы, как и выше, все $\varepsilon = 1$ (четные) и $\varepsilon = -1$ (нечетные).

3) Одинаковые атомы в одинаковом состоянии.

- a) $\lambda \neq \lambda'$ такие же термы, как и выше, с $\varepsilon = \pm 1$, но каждая пара λ, λ' учитывается только раз.
- b) $\lambda = \lambda' > 0$: $\Lambda = 2\lambda, 0^+$ с $\varepsilon = (-1)^S$
 $\Lambda = 0^-$ с $\varepsilon = (-1)^{S+1}$
- c) $\lambda = \lambda' = 0$: $\Lambda = 0^+$, $\varepsilon = (-1)^S$.

§ 36. Замечания об определении энергии

Наиболее трудным вопросом является определение расщепления термов и рассмотрение стабильности молекулы. Для этого имеются три

метода, каждый из которых отличается своими недостатками, и поэтому они взаимно дополняют друг друга.

Первым методом является теория возмущений, примененная к непротогональным приближенным собственным функциям (35.2) или (35.5). Метод не содержит ничего принципиально нового по сравнению с вычислениями для атома в § 29. Вычислить здесь можно или по Гейтлеру с помощью теории групп или по Слетеру, не пользуясь этой теорией. Этот метод успешно применен Гейтлером и Лондоном¹ к основному состоянию молекулы H_2 , затем применен теми же авторами² для объяснения химической связи, упрощен Борном и Вейлем³ и применен к многоатомным молекулам Гейтлером и Румером. Он приводит к достаточно простым формулам только в тех случаях, когда все участвующие атомы (кроме одного) находятся в S -состоянии и не имеется никакого случайного вырождения. При этом оказывается, что наименее энергией обладают те состояния, для которых спиновое число S обладает наименьшим значением $s - s'$, предполагая, что известный «обменный интеграл» положителен и преобладает над другими возмущающими членами. Для основного состояния H_2 этот обменный интеграл положителен и опыт показывает, что это имеет место в большинстве других случаев. Эти результаты можно интерпретировать, как «насыщение» спиновых векторов соответственно насыщению химических валентностей. Поэтому «валентность атома относительно водорода» в основном состоянии можно положить равной удвоенному спиновому числу $2S$.

Изложенная теория возмущений относится только к большим расстояниям между ядрами ρ , но, конечно, не к случаю $\rho \rightarrow \infty$, так как при $\rho \rightarrow \infty$ второе приближение теории возмущений, учитывающее поляризацию и приводящее к ван-дер-ваальсовым силам больше, чем первое приближение⁴. На бесконечности поляризационные силы ведут себя как ρ^{-7} , тогда как обменный интеграл стремится к нулю как $e^{-\alpha\rho}$. Можно полагать, что он во многих случаях ведет себя так же, как и в случае водорода, а именно: для не слишком больших ρ решающую роль играет первое приближение. Это предположение вполне обосновано, когда рассматриваемые атомные термы не имеют очень близких соседних термов; но если такие присутствуют, то они должны учитываться теорией возмущения (метод Ритца). Например, четырехвалентность уг-

¹Heitler W., F. London, Z. f. Physik, Bd. 44, S. 455 bis 472 (1927)

²Z. f. Physik, Bd. 46, S.455; Bd.47, S.835; Bd.50, S.24. Обзор W. Heitler, Phys. Z., Bd.31, S.185 (1930)

³Born M., Z., f. Physik, Bd.64, S.729, bis 740 (1927). Weyl H., Gött. Nachr., S.285 (1930) S.33 (1931). Обзор М. Борн, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 10, S.387 bis 444 (1931)

⁴London, F., u. Eisenschitz R, Z. f. Physik, Bd. 60, S.491 bis 572 (1930).

лерода объясняется, по-видимому, не триплетным основным состоянием $2s^2 2p^2 {}^3S$, а присутствием близкого возбужденного терма $2s 2p^3 {}^5S$. При малых значениях ρ , имеющих место в нормальных молекулах, этот метод оказывается непригодным. Для возбужденных молекулярных состояний его численное применение вследствие высокого вырождения, большей частью имеющего место, чрезвычайно сложно и практически неосуществимо. Этот метод не может также объяснить некоторые тонкости, как например, описание направленной валентности. Это позволяет сделать несколько измененный метод, предложенный Слетером¹, исходящий из собственных функций отдельных электронов (вместо функций для целых атомов).

Второй метод, наоборот, применимый к малым расстояниям, состоит в том, что исходят из крайнего случая $\rho = 0$, когда ядра совпадают и молекула переходит в атом. Исследуем сначала, как ведут себя при таком граничном переходе квантовые числа симметрии молекулы. При этом мы будем исходить из атома, ядро которого расщепляется на два силовых центра в направлении от Z . Вследствие уничтожения центральной симметрии поля каждая совокупность собственных функций $\psi_L^{(m)}$ расщепляется на подсовокупности $\psi_L^{(\pm\Lambda)}$ с $\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L$. Положить ли $\Lambda = 0^+$ или $\Lambda = 0^-$ зависит от того, имеет ли место $(-1)^L w = +1$ или -1 . Спиновое число ρ сохраняется при разведении ядер. В случае одинаковых ядер $\varepsilon = w$, так как ε так же, как и w , характеризует поведение собственных функций электронной конфигурации при отражении от центра тяжести. Мы получаем, таким образом, полную картину термов, получающихся из одного атомного терма при расщеплении ядра на два.

Приближенное исследование положения термов при малых ρ дает следующее правило: из термов, на которые расщепляется атомный терм, ниже всех лежит тот, для которого абсолютная величина электронной собственной функции (или плотность электронного облака) наиболее увеличивается от начала координат в положительном и отрицательном направлении Z (где находятся обе половины ядра). При очень малых ρ термы совпадают с атомными термами, если не учитывать отталкивания ядер; если ввести это отталкивание, то все значения энергии увеличиваются на постоянную для каждого ρ величину.

Чтобы перебросить мост через пропасть между большими и малыми значениями ρ и чтобы приближенно исследовать ход и распределение молекулярных термов для средних значений ρ , имеющих место в действительности, пользуются *третьим методом*, развитым Милликеном и Хундом². Изучают поведение отдельного электрона под влиянием

¹Slater J. C., Physik. Rev., Bd. 38, S.1109 (1931).

²Hund F. Zur Deutung der Molekelspektren V., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 719 (1930).

обоих ядер, но при этом не учитывают взаимодействия электронов или заменяют его экранированием поля ядер. Метод соответствует методу Хартри для атомных спектров и качественно приводит к очень хорошим результатам. Каждый отдельный электрон обладает квантовым числом $\lambda = 0, 1, 2$ и поэтому его можно обозначать как σ - $, \pi$ - или δ -электрон. При σ -электронах всегда $\lambda = 0^+$ и никогда $\lambda = 0^-$.¹ Сложение значений λ отдельных электронов происходит по известным правилам (35.1), причем вследствие принципа Паули не все вычисленные термы встречаются в действительности. Согласно запрету Паули, на одинаковых σ -орбитах могут быть только два электрона (с противоположными спинами), точно так же на одинаковых π - или δ -орбитах только четыре электрона соответственно значениям $m_\Lambda = \pm\Lambda$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$ компонент момента импульса орбиты и спина по оси Z . Для двух эквивалентных электронов пользуются символом σ^2 , точно так же для двух, трех или четырех эквивалентных π электронов символами π^2 , π^3 , π^4 и т. д. Замкнутая оболочка σ^2 , π^2 или δ^4 не повышает многообразия термов остальных электронов и дает сама по себе состояние ${}^1\Sigma^+$, так как все спиновые и орбитальные угловые моменты взаимно уничтожаются. Незамкнутые оболочки эквивалентных электронов дают начало следующим термам:

один σ -электрон: ${}^2\Sigma$.

π или π^3 : ${}^2\Pi$.

π^2 : ${}^3\Sigma^-$, ${}^1\Sigma^+$, ${}^1\Delta$.

δ или δ^3 : ${}^2\Delta$.

δ^2 : ${}^3\Sigma^-$, ${}^1\Sigma^+$, ${}^1\Gamma$.

Для неэквивалентных электронов или электронных групп значения λ и спиновые числа складываются просто по (35.1) и (35.4) и так же, как в § 28, запрещенных комбинаций нет. Например, в случае $\sigma\sigma$ (двух неэквивалентных σ -электронов) имеем термы ${}^3\Sigma^+$ и ${}^1\Sigma^+$; точно так же в случае $\sigma\pi$ или $\sigma\pi^3$ термы ${}^3\Pi$, ${}^4\Pi$; в случае $\sigma\pi^2$ вследствие сложения ${}^2\Sigma$ с ${}^3\Sigma^-$, ${}^1\Sigma^+$, ${}^4\Delta$ получаем термы ${}^4\Sigma^-$, ${}^2\Sigma^-$, ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Delta$ и т. д. В случае двух одинаковых ядер каждый электрон обладает еще квантовым числом $\varepsilon = \pm 1$ (или индексом g или u у электронного символа σ_g , σ_u и т. д.) и мы имеем $\varepsilon = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots \varepsilon_{2f}$.

Anwendung auf die Frage der chemischen Bindung, Z. f. Phys., Bd. 73, S. 1 (1931). См. также: G. Herzberg. Z. f. Phys., Bd. 57, S. 601 (1929).

¹ Если собственная функция ψ , записанная в цилиндрических координатах r , z , φ не зависит от φ , как это должно быть при $\lambda = 0$, то ψ остается инвариантным при отражении s_y .

В относительном положении отдельных уровней энергии мы ориентируемся либо с помощью обоих граничных переходов $\rho \rightarrow \infty$ и $\rho \rightarrow 0$, имеющих, понятно, смысл и для одного электрона, либо путем непосредственного вычисления собственных функций задачи двух центров для одного электрона с помощью эллиптических координат или метода возмущений. Дальнейшие подробности читатель найдет в цитированной выше работе Гунда. При согласовании термов для малых, средних и больших ρ надо обратить внимание на то, что непрерывно переходят друг в друга только термы одинаковой «расы», т. е. с равными квантовыми числами симметрии (в нашем случае Λ , S и иногда ε). Термы различной расы могут взаимно пересекаться без того, чтобы наступило взаимное возмущение, тогда как термы с одинаковой расой, как правило, не пересекаются и поэтому могут быть сопоставлены друг другу просто по порядку, один за другим (начиная с нижних).