

Лекция 16.

Основы систематики электронных состояний двухатомных молекул.

Рассмотрим теперь общие принципы систематики электронных состояний двухатомных молекул. Напомним, что в атомах систематика состояний обычно проводится по значениям полного орбитального и полного спинового моментов электронной оболочки. В основе такого подхода лежит то обстоятельство, что операторы квадратов полного орбитального и полного спинового моментов электронной оболочки атома \hat{L}^2 и \hat{S}^2 коммутируют с оператором Гамильтона.¹ Поэтому существуют стационарные состояния системы, в которых квадраты орбитального и спинового моментов всей совокупности атомных электронов имеют точно определенные значения. В молекулах такой подход оказывается неприменимым. Действительно, потенциал, в котором движутся электроны в молекуле, не характеризуется центральной симметрией, оператор квадрата орбитального электронного момента не коммутирует с электронным гамильтонианом

$$[\hat{H}_e, \hat{L}^2] \neq 0,$$

то есть в стационарных состояниях квадрат орбитального момента точно не определен. С другой стороны, в двухатомной молекуле потенциал характеризуется аксиальной симметрией. Это значит, гамильтониан электронной подсистемы коммутирует с оператором проекции момента количества движения на ось молекулы (ось z)

$$[\hat{H}_e, \hat{L}_z] = 0.$$

Это значит, что можно построить набор стационарных состояний электронной подсистемы молекулы, в которых величина проекции орбитального момента электронов на ось молекулы определена точно, причем возможные значения этой проекции есть

$$L_z = M_L \hbar, \quad M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Таким образом, мы можем ввести квантовое число $A = |M_L| = 0, 1, 2, \dots$, характеризующее электронную структуру молекулы. Принято использовать следующую терминологию. Состояния с $A = 0$ называют Σ состояниями молекулы, $A = 1$ - Π состояниями, $A = 2$ - Δ состояниями:

$$\begin{array}{ccccccc} A & 0 & 1 & 2 & 3 & & \\ & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & & \end{array}$$

Состояния с более высокими значениями квантового числа A встречаются крайне редко. Для состояний с $A \neq 0$ квантовое число M_L принимает два возможных значения $M_L = \pm A$, все эти состояния оказываются двукратно вырождены. Это вырождение называется A -удвоением.

Кроме того, электронная оболочка характеризуется квантовым числом S , определяющим значение суммарного спина всей совокупности электронов молекулы. Поэтому электронный терм² молекулы принято обозначать следующим образом

$$^{2S+1}A, \text{ например, } ^1\Sigma, ^3\Pi, ^2\Delta.$$

Рассмотрим теперь вопрос о том, какие молекулярные термы могут образовывать два атома, находящиеся в определенных состояниях, характеризующихся заданными (L_1, S_1) и (L_2, S_2) . Если атомы находятся далеко друг от друга, то проекция орбитально-

¹ Мы полагаем, что приближение LS - связи является выполненным.

² Как и для атома, электронный терм молекулы состоит из группы состояний, которые являются вырожденными с точностью до учета спин – орбитального взаимодействия в электронной оболочке молекулы. Мы, однако, не будем касаться вопросов, связанных с изучением тонкой структуры электронных термов.

го момента каждого из них на любую ось, и в том числе на ось молекулы может принимать следующие значения:

$$M_{L_1} = -L_1, \dots, +L_1,$$

$$M_{L_2} = -L_2, \dots, +L_2.$$

Следовательно, проекция суммарного орбитального момента на ось молекулы будет равна $A = |M_{L_1} + M_{L_2}|$. Кроме того, значение полного спина электронной оболочки молекулы определяется спиновыми моментами каждого из атомов

$$S = |S_1 - S_2|, |S_1 - S_2 + 1|, \dots, S_1 + S_2 - 1, S_1 + S_2.$$

В качестве примера определим молекулярные термы, которые могут образовать два атома водорода, находящиеся в основном состоянии. Поскольку основное состояние атома водорода есть 2S , то есть для обоих атомов, образующих молекулу $S_1 = S_2 = 1/2$ и $M_{L_1} = M_{L_2} = 0$, то находим $A = M_{L_1} + M_{L_2} = 0$ и $S = 0, 1$. Поэтому возможны синглетный и триплетный Σ -термы: $^1\Sigma$ и $^3\Sigma$. Именно эти два терма и были получены нами в Л_15 при рассмотрении молекулы водорода в рамках метода Гайтлера – Лондона. При этом синглетный терм описывает связанное состояние молекулы, а триплетный является разлетным.

Рассмотрим еще один пример. Какие молекулярные термы могут образовать два атома, термы которых 2S и 2P (например, два атома водорода, один из которых находится в возбужденном p -состоянии)? Поскольку в этом случае $M_{L_1} = 0$, $M_{L_2} = 0, \pm 1$, то квантовое число A принимает два возможных значения $A = 0, 1$, то есть возможны Σ и

Π термы, каждый из которых может быть либо синглетным, либо триплетным. В итоге имеем:

$$^1\Sigma, ^1\Pi, ^3\Sigma, ^3\Pi.$$

Легко сообразить, два последних терма являются разлетными. Основным термом является, как правило, $^1\Sigma$. Характерная картинка, соответствующая рассматриваемой ситуации, приведена на рис.16.1. На больших межъядерных расстояниях ($R \gg a_0$) молекулярные термы вырождены и соответствуют двум невзаимодействующим атомам в состояниях

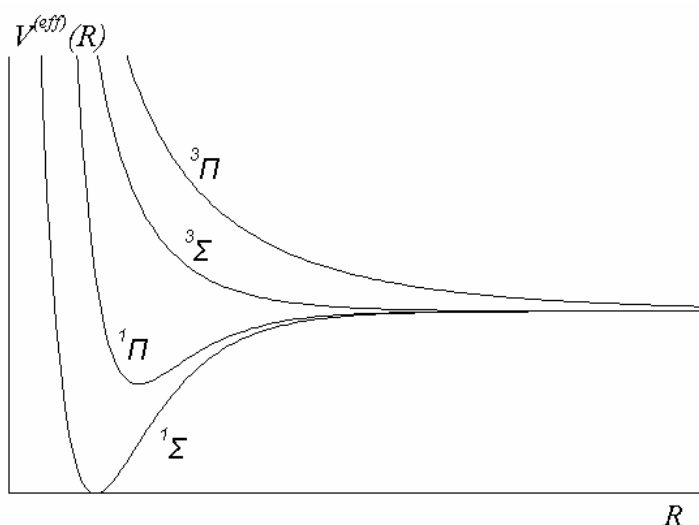


Рис.16.1. Электронные термы двухатомной молекулы. Атомные термы 2S и 2P .

ях 2S и 2P . При сближении атомов в зависимости от их квантовых чисел M_L и M_S энергия электронной подсистемы молекулы оказывается различной, что и приводит к расщеплению термов (см. рис.16.1).

Ядерная подсистема молекулы.

Как мы уже говорили, в рамках адиабатического приближения полная волновая функция молекулы представляется в виде

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \phi^{(N)}(\vec{R}),$$

где волновая функция электронной подсистемы $\psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R})$ есть решение задачи на собственные значения и собственные функции для оператора Гамильтона электронной подсистемы, а ядерная волновая функция $\phi^{(N)}(\vec{R})$ определяется из задачи

$$\left(\hat{T}_N + V^{(eff)}(R) \right) \phi^{(N)}(\vec{R}) = E \phi^{(N)}(\vec{R}), \quad (16.1)$$

где $V^{(eff)}(R)$ - электронный терм молекулы³. Решив задачу для электронной подсистемы, мы получаем набор электронных термов. Для каждого из них теперь можно построить набор ядерных состояний.

Выберем для определенности одно какое-либо электронное состояние молекулы и перейдем к изучению ядерного движения⁴. Будем искать решение уравнения (16.1) в виде

$$\phi^{(N)}(\vec{R}) = \Phi(R) Y(\vec{\Omega}), \quad (16.2)$$

где $\vec{\Omega}$ есть совокупность угловых координат, определяющих положение молекулярной оси в пространстве. Вспоминая, что оператор кинетической энергии ядерного движения есть

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \Delta_\Omega$$

(Δ_R , Δ_Ω - радиальная и угловая части оператора Лапласа, μ - приведенная масса молекулы), перепишем (16.1) в виде

$$\frac{1}{\Phi(R)} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + V^{(eff)}(R) \right) \Phi(R) - \frac{1}{Y(\vec{\Omega})} \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \Delta_\Omega Y(\vec{\Omega}) = E. \quad (16.3)$$

Очевидно, уравнение (16.3) допускает разделение переменных, причем для угловой части волновой функции имеем

$$-\hbar^2 \Delta_\Omega Y = \lambda Y. \quad (16.4)$$

Мы получили уравнение на собственные значения и собственные функции угловой части оператора Лапласа, описывающего угловой момент ядерного вращения. Решение этой задачи хорошо известно: это сферические функции $Y_{JM}(\vec{\Omega})$, а квадрат вращательного момента ядер есть

$$J_N^2 = \hbar^2 J(J+1).$$

Здесь $J = 0, 1, 2, \dots$ - вращательное квантовое число.

Учитывая решение задачи (16.4), из уравнения (16.3) получим

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + V^{(eff)}(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \right) \Phi(R) = E \Phi(R). \quad (16.5)$$

Таким образом, радиальное движение ядер (для дискретного спектра речь идет об их колебательном движении) происходит в потенциале

³ Для дальнейшего существенно, что эффективная энергия взаимодействия ядер в молекуле зависит лишь от абсолютного значения межъядерного расстояния, но не от ориентации оси молекулы в пространстве.

⁴ Мы будем считать, потенциальная кривая $V^{(eff)}(R)$ характеризуется минимумом, т.е. у молекулы имеются связанные состояния и ядерная подсистема имеет, в том числе, дискретный энергетический спектр. В случае разлетных термов спектр ядерных состояний только непрерывный. Такую ситуацию мы анализировать не будем.

$$U(R) = V^{(eff)}(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1),$$

то есть для каждого конкретного значения J возникает своя потенциал $U(R)$, в котором надо рассматривать радиальное движение ядер. Особенности движения в этом потенциале зависят от структуры электронного терма $V^{(eff)}(R)$. Однако, ниже мы покажем, что второе слагаемое, обусловленное вращательным движением ядер, дает при не слишком больших значениях вращательного квантового числа малый вклад в потенциал $U(R)$. Поэтому в этом слагаемом приблизительно можно считать, что $R \approx R_0$, где R_0 - равновесное значение межъядерного расстояния, соответствующее минимуму функции $V^{(eff)}(R)$. Тогда

$$U(R) \approx V^{(eff)}(R) + E^{(rot)}, \quad (16.6)$$

где

$$E^{(rot)} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) \quad (16.7)$$

- энергия вращательного движения ядер. Величину $B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$ называют вращательной постоянной. Отметим также, что вводя момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через центр масс молекулы $I = \mu R_0^2$, выражение для вращательной постоянной мы можем также переписать в виде $B = \hbar^2 / (2I)$. Как видно из (16.7) вращательная постоянная определяет характерную величину энергии ядерного вращения в молекулах.

С учетом сделанных предположений мы можем рассматривать колебательное и вращательное движение ядер в молекуле независимо друг от друга и записать теперь уравнение, описывающее колебательное движение ядер в молекуле

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + V^{(eff)}(R) \right) \Phi(R) = E^{(vib)} \Phi(R). \quad (16.8)$$

Здесь $E^{(vib)}$ - энергетический спектр колебательного движения ядер, который получается из решения задачи (16.8). Полная энергия ядерного движения есть

$$E = E^{(vib)} + E^{(rot)}.$$

Вблизи минимума положения минимума потенциальную функцию $V^{(eff)}(R)$ можно разложить в ряд Тейлора, ограничившись приближением гармонического осциллятора

$$V^{(eff)}(R) = V^{(eff)}(R_0) + \frac{k(R - R_0)^2}{2}, \quad (16.9)$$

где

$$k = \left. \frac{d^2 V^{(eff)}}{dR^2} \right|_{R=R_0}$$

- постоянная квазиупругой силы. В таком приближении спектр собственных значений задачи (16.8) представляет собой спектр гармонического осциллятора⁵

$$E_v^{(vib)} = \hbar \Omega (v + 1/2). \quad (16.10)$$

⁵ Мы здесь полагаем, что энергия отсчитывается от положения минимума $V^{(eff)}(R_0)$.

Здесь $\Omega = \sqrt{k/\mu}$ - частота колебаний молекулы, $\nu = 0, 1, 2, \dots$ - колебательное квантовое число. Приближение гармонического осциллятора для ядерных колебаний справедливо лишь для небольших значений колебательного квантового числа.

Таким образом, для небольших значений колебательного и вращательного квантовых чисел энергию ядерной подсистемы можно записать в виде

$$E = \hbar\Omega(\nu + 1/2) + BJ(J + 1).$$

Оценим характерную величину энергии колебаний и вращений молекулы. Мы видели, что для вращательного движения

$$E^{(rot)} \cong \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}.$$

Поскольку $R_0 \cong a_0$ и $\hbar^2/(2ma_0^2) = Ry$, для энергии вращений получаем

$$E^{(rot)} \sim \frac{m}{\mu} Ry.$$

Оценим теперь масштаб энергии колебательного движения: $E^{(vib)} \cong \hbar\Omega = \sqrt{\frac{\hbar^2 k}{\mu}}$. Пола-

гая, что $k = \left. \frac{d^2 V^{(eff)}}{dR^2} \right|_{R=R_0} \cong \frac{V^{(eff)}}{R_0^2} \cong Ry/a_0^2$, получим

$$E^{(vib)} \sim \sqrt{\frac{m}{\mu}} Ry.$$

Принимая во внимание, что характерная энергия электронной подсистемы молекулы $E^{(e)} \sim Ry$, находим следующее соотношение между характерными значениями энергии электронной, колебательной и вращательной энергии молекулы

$$E^{(e)} : E^{(vib)} : E^{(rot)} = 1 : \sqrt{\frac{m}{\mu}} : \frac{m}{\mu}.$$

Обычно $m/\mu \sim 10^{-4}$. Поэтому характерная энергия колебательного кванта $\hbar\Omega \sim 0.1$ эВ. Для вращательной энергии $B \sim 10^{-3}$ эВ. Значения энергии колебательного кванта и вращательной постоянной для ряда двухатомных молекул приведены в таблице. Как видно, с увеличением массы молекулы энергия колебательного кванта $\hbar\Omega$ и вращательная постоянная убывают.

| молекула | $R_0, \text{ \AA}$ | $\hbar\Omega, \text{ эВ}$ | $B, \text{ эВ}$ |
|----------|--------------------|---------------------------|----------------------|
| H_2 | 0.7412 | 0.5456 | $7.54 \cdot 10^{-3}$ |
| N_2 | 1.098 | 0.2925 | $2.48 \cdot 10^{-4}$ |
| O_2 | 1.207 | 0.1959 | $1.79 \cdot 10^{-4}$ |
| Cl_2 | 1.988 | 0.0694 | $3.03 \cdot 10^{-5}$ |

Чуть более подробно остановимся на рассмотрении колебательного движения ядер. До сих пор мы рассматривали только приближение гармонического осциллятора для потенциальной кривой $V^{(eff)}(R)$. В рамках такого приближения спектр колебательных состояний является эквидистантным. Однако, реально такое приближение работает лишь для первых нескольких состояний. Для более высоких состояний существенен ан-

гармонизм молекулярных колебаний. Реальная потенциальная кривая постепенно расширяется, что приводит к сгущению колебательных уровней энергии.

Удобной аппроксимацией вида потенциальных кривых различных молекул является потенциал Морзе⁶:

$$V^{(eff)}(R) = D[1 - \exp(-\alpha(R - R_0))]^2. \quad (16.11)$$

Нетрудно видеть, что точка $R = R_0$ соответствует положению минимума потенциальной кривой (равновесное межъядерное расстояние), а величина D - глубину потенциальной ямы, которая с точностью до энергии нулевых колебаний определяет энергию диссоциации молекулы. Разложение выражения (16.11) в ряд Тейлора вблизи положения равновесия дает

$$V^{(eff)}(R) = D\alpha^2(R - R_0)^2,$$

то есть гармоническое приближение, причем частота колебаний оказывается равна

$$\Omega = \sqrt{\frac{2D\alpha^2}{\mu}}.$$

Точное решение стационарного уравнения Шредингера для частицы в потенциале Морзе⁷ дает следующее выражение для энергетического спектра системы

$$E_v^{(vib)} = \hbar\Omega(v + 1/2) - \frac{(\hbar\Omega)^2}{4D}(v + 1/2)^2. \quad (16.12)$$

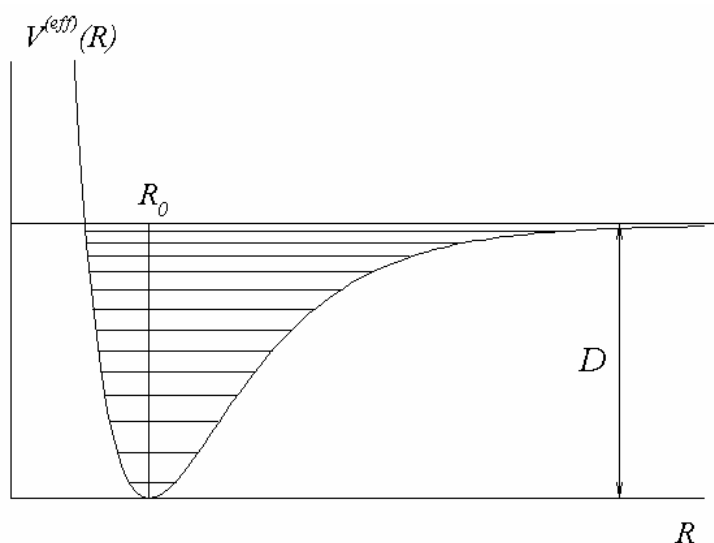


Рис.16.2. Энергетический спектр состояний в потенциале Морзе.

Величину $\kappa = \hbar\Omega/4D$ называют постоянной ангармонизма, обычно $\kappa = 10^{-2} \div 10^{-3}$. Характерный вид потенциальной кривой Морзе и энергетический спектр в таком потенциале представлены на рис.16.2. Как мы и ожидали, происходит сгущение энергетических состояний к границе колебательного континуума, причем число состояний дискретного спектра оказывается конечным. Действительно, полагая, что максимальное значение энергии колебательного уровня в дискретном спектре есть D , из

(16.12) легко для максимального значения колебательного квантового числа v_{\max} получаем

$$v_{\max} \cong \frac{1}{2\kappa} = \frac{D}{2\hbar\Omega}.$$

Еще одной часто используемой аппроксимацией потенциальных кривых является потенциал Леннарда-Джонса⁸, известный также как потенциал «шесть – двенадцать»:

⁶ Ph. Morse (1903-) – американский физик.

⁷ Более подробно см. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц Квантовая механика. Нерелятивистская теория, М.: Наука, (1974), с.96-97

⁸ J.Lennard-Jones (1894-1954) – английский физик – теоретик.

$$V^{(eff)}(R) = V_0 \left[\left(\frac{a}{R} \right)^{12} - \left(\frac{a}{R} \right)^6 \right]. \quad (16.13)$$

Положение минимума на кривой (16.13) достигается в точке $R = \sqrt[6]{2}a$, глубина потенциальной ямы есть $V_0/4$. Этот потенциал с успехом используется для описания взаимодействия атомов инертных газов и описывает силы притяжения Ван-дер-Ваальса, обусловленные взаимодействием наведенных атомных дипольных моментов, которые на малых расстояниях сменяются интенсивным отталкиванием. Типичное значение глубины потенциальной ямы, возникающей при взаимодействии атомов друг с другом, составляет величину порядка 0.01 эВ, а равновесное расстояние между атомами $\sim 3 \div 4$ А. Таким образом, образование молекулярных комплексов типа Ar_2 , He_2 , обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, возможно лишь при низких температурах. Подчеркнем, что Ван-дер-Ваальсово притяжение действует между всеми атомами и молекулами и не имеет ничего общего с образованием химической связи между ними (см. Приложение 8).

Электромагнитные переходы в молекулах.

Мы уже подробно рассматривали электромагнитные переходы в квантовой системе, обусловленные взаимодействием с внешним классическим электромагнитным полем (см. Л_12) или электромагнитным вакуумом (см. Л_13). Мы видели, что в электрическом дипольном приближении вероятность перехода пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента, связывающего начальное и конечное состояние системы. Причем, если матричный элемент равен нулю, то переход называется запрещенным. Наша задача теперь заключается в том, чтобы конкретизировать полученные ранее результаты и сформулировать правила отбора для электромагнитных переходов в молекулах.

Запишем, прежде всего, выражение для оператора дипольного момента системы. В отличие от атомарной, в молекулярной системе полный дипольный момент складывается из электронного дипольного момента $\vec{d}^{(e)}$ и дипольного момента ядерной подсистемы $\vec{D}^{(N)}$. Для дипольного момента ядерной подсистемы запишем

$$\vec{D}^{(N)} = e\vec{R}_1 + e\vec{R}_2.$$

Переходя от \vec{R}_1 и \vec{R}_2 к координате центра масс молекулы

$$\vec{R} = (M_1\vec{R}_1 + M_2\vec{R}_2)/(M_1 + M_2)$$

и координате относительного движения $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$, имеем

$$\vec{D}^{(N)} = 2e\vec{R} + e\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}\vec{R}. \quad (16.14)$$

В системе координат, связанной с центром масс ($\vec{R} = 0$) для дипольного момента ядерной подсистемы получим

$$\vec{D}^{(N)} = e\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}\vec{R}. \quad (16.15)$$

Как видно, для гомоядерных молекул ($M_1 = M_2$) ядерный дипольный момент равен нулю, то есть внешнее электромагнитное поле не оказывает прямого воздействия на ядерную подсистему молекулы. Этот результат выглядит совершенно естественным. По второму закону Ньютона ускорение атомных ядер, связанное с воздействием на них электрического поля волны, есть $e\vec{E}/M_i$ ($i = 1, 2$). Поэтому при равенстве масс входящих в

молекулу атомов, сила действующая на них, оказывается одинаковой, а следовательно, ускорение $\ddot{\vec{R}} = 0$, то есть воздействие на ядерную подсистему молекулы отсутствует. Поэтому в дальнейшем, при формулировке правил отбора для электромагнитных переходов в молекуле, будем различать случай гомо- и гетероядерных молекул.

В рамках приближения Борна – Оппенгеймера волновые функции начального и конечного состояния молекулы представимы в виде

$$\begin{aligned}\Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) &= \psi_i^{(e)}(\vec{r}, \vec{R})\phi_i^{(N)}(\vec{R}), \\ \Psi_f(\vec{r}, \vec{R}) &= \psi_f^{(e)}(\vec{r}, \vec{R})\phi_f^{(N)}(\vec{R}).\end{aligned}$$

Тогда для матричного элемента оператора дипольного момента запишем

$$\vec{d}_{fi} = \langle \Psi_f | \vec{d}^{(e)} + \vec{D}^{(N)} | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f | \vec{d}^{(e)} | \Psi_i \rangle + \langle \Psi_f | \vec{D}^{(N)} | \Psi_i \rangle. \quad (16.16)$$

Рассмотрим теперь правила отбора для переходов в гомо- и гетероядерных молекулах. Остановимся, прежде всего, на переходах в пределах одного электронного терма (без изменения электронного состояния молекулы). Такие переходы называют колебательно-вращательными. В этом случае индексы « i » и « f » у волновой функции электронной подсистемы совпадают. Тогда учитывая, что в гомоядерных молекулах ядерный дипольный момент отсутствует, а матричный элемент электронного дипольного момента $\langle \psi_i^{(e)} | \vec{d}^{(e)} | \psi_i^{(e)} \rangle \equiv 0$, мы приходим к следующему выводу. *В гомоядерных молекулах колебательно-вращательные переходы в пределах одного электронного терма запрещены.* В гетероядерных молекулах ситуация другая. Во-первых, существует прямое воздействие электрического поля волны на ядерную подсистему молекулы, а кроме того молекула может обладать электрическим дипольным моментом в стационарном состоянии⁹ $\vec{d}_{ii}^{(e)}(R) = \langle \psi_i^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) | \vec{d}^{(e)} | \psi_i^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$. В результате из (16.16) получим

$$\vec{d}_{fi} = \langle \phi_f^{(N)}(\vec{R}) | \vec{d}_{ii}^{(e)}(R) | \phi_i^{(N)}(\vec{R}) \rangle + \langle \phi_f^{(N)}(\vec{R}) | \vec{D}^{(N)} | \phi_i^{(N)}(\vec{R}) \rangle. \quad (16.17)$$

Обычно матричный элемент электронного дипольного момента системы плавно зависит от ядерной координаты и почти не меняется на размер области локализации ядерной волновой функции. Поэтому в силу условия ортогональности функций $\langle \phi_f^{(N)}(\vec{R}) | \phi_i^{(N)}(\vec{R}) \rangle = 0$ окончательно получаем

$$\vec{d}_{fi} \cong \langle \phi_f^{(N)}(\vec{R}) | \vec{D}^{(N)} | \phi_i^{(N)}(\vec{R}) \rangle, \quad (16.18)$$

то есть вероятность колебательно-вращательных переходов в гетероядерных молекулах определяется матричным элементом дипольного момента ядерной подсистемы молекулы. Учитывая, что угловые части ядерных функций $\phi_f^{(N)}$ и $\phi_i^{(N)}$ есть сферические функции, из (16.18) получаем правило отбора по вращательному квантовому числу

$$\Delta J = J_f - J_i = \pm 1.$$

Что касается правила отбора по колебательному квантовому числу, то в гармоническом приближении он очевиден:

$$\Delta v = v_f - v_i = \pm 1.$$

⁹ При наличии ковалентной полярной или ионной связи, характерной для гетероядерных молекул, распределение электронной плотности смещено относительно центра масс молекулы, что и приводит к появлению электронного дипольного момента в стационарном состоянии.

Следует, однако, иметь в виду, что вследствие существенного ангармонизма молекулярных колебаний это правило является приближенным и легко нарушается даже в дипольном приближении.

Перейдем теперь к рассмотрению электромагнитных переходов между различными электронными состояниями молекулы. При таких переходах автоматически изменяется и состояние ядерной подсистемы молекулы. Поэтому обычно говорят об электронно – колебательно - вращательном переходе. Такие переходы возможны как гомо-, так и в гетероядерных молекулах. Вследствие ортогональности электронных волновых функций $\langle \psi_f^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) | \psi_i^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = 0$ из (16.16) получим

$$\vec{d}_{fi} = \langle \Psi_f | \vec{d}^{(e)} + \vec{D}^{(N)} | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f | \vec{d}^{(e)} | \Psi_i \rangle = \int (\phi_f^{(N)}(\vec{R}))^* \vec{d}^{(e)}(\vec{R}) \phi_i^{(N)}(\vec{R}) d\vec{R}, \quad (16.19)$$

где

$$\vec{d}_{fi}^{(e)}(\vec{R}) = \int (\psi_f^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}))^* \vec{d}^{(e)} \psi_i^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \quad (16.20)$$

- матричный элемент электронного дипольного момента системы, который параметрически зависит от межъядерного расстояния. Полученное выражение имеет очень простой физический смысл. Матричный элемент электронного дипольного момента, который в атомах есть некоторое число, в случае молекулярной системы зависит от межъядерного расстояния и должен быть дополнительно усреднен по ядерной координате.

При анализе матричного элемента (16.20), описывающего электронный переход, следует иметь в виду, что до сих пор мы не принимали во внимание наличие спина электронной подсистемы молекулы и оперировали только координатной частью волновой функции.

Мы помним, что полная волновая функция системы может быть построена, как произведение координатной и спиновой части волновой функции, причем симметричной относительно перестановки электронов местами координатной части соответствует антисимметричная спиновая часть и наоборот. Как следствие этого утверждения, возникает правило отбора по спину – запрет интеркомбинаций (см. Л_12)

$$\Delta S = 0,$$

то есть, как и в атомах, переходы разрешены между термами одинаковой мультиплетности. Аналогично, из (16.20) нетрудно получить правило отбора по квантовому числу L , определяющего проекцию электронного орбитального момента на ось молекулы:

$$\Delta L = 0, \pm 1.$$

Как следствие этого правила,

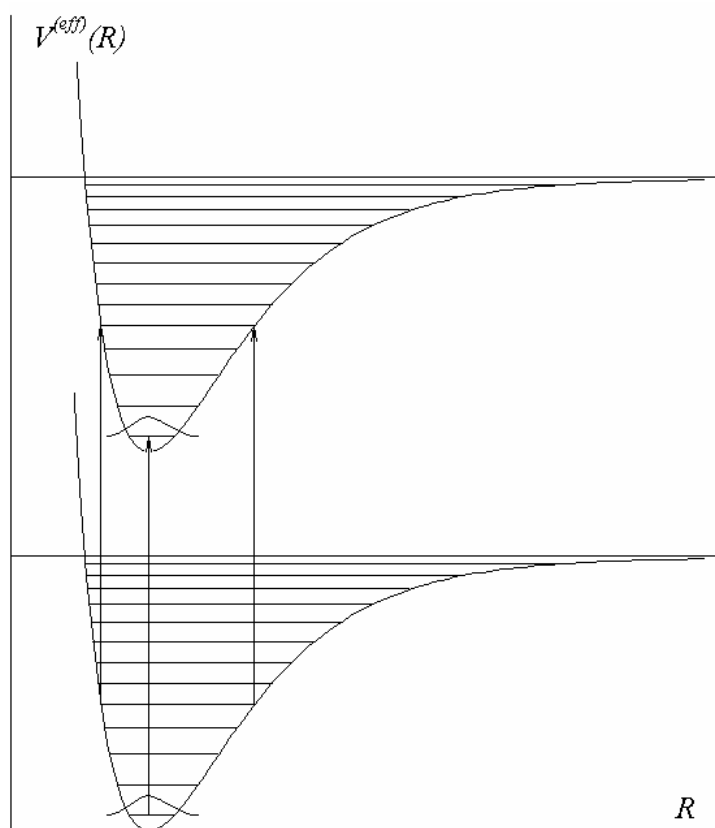


Рис.16.3. Электромагнитный переход между двумя электронными состояниями молекулы. Случай хорошо "вложенных" термов.

при анализе правила отбора по изменении вращательного квантового числа помимо сформулированного выше условия ($\Delta J = \pm 1$) возникает возможность перехода без изменения вращательного квантового числа¹⁰. Поэтому окончательно для электронно – колебательно - вращательных переходов запишем

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

Мы уже отмечали, что матричный элемент электронного дипольного момента молекулы (16.20), как правило, является плавной функцией. Поэтому величину $\vec{d}_{fi}^{(e)}(\vec{R}) = d_0 \cong const$ можно вынести из-под знака интеграла в (16.19). Тогда получим

$$\vec{d}_{fi} \sim F_{fi} = \langle \phi_f^{(N)}(R) | \phi_i^{(N)}(R) \rangle, \quad (16.21)$$

то есть матричный элемент перехода пропорционален интегралу перекрытия ядерных волновых функций, описывающих начальное и конечное состояние ядерной подсистемы и принадлежащих различным электронным термам молекулы. Интеграл перекрытия F_{fi} называют фактором Франка – Кондона¹¹, квадрат его модуля определяет вероятность

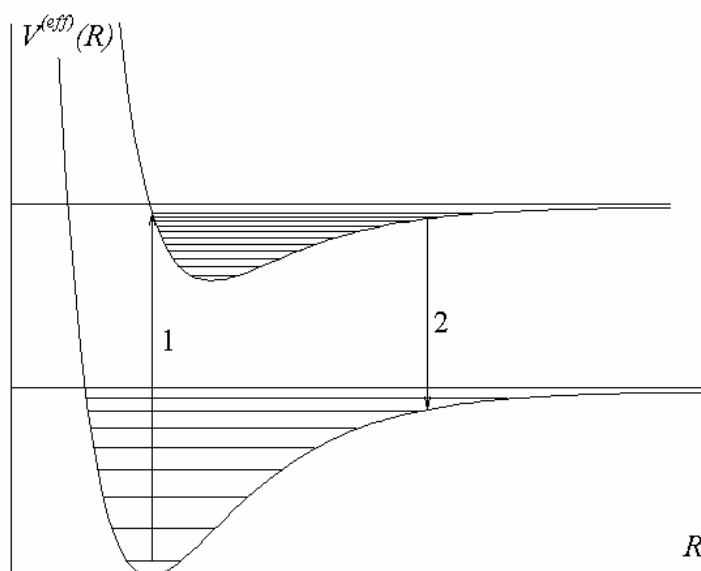


Рис.16.4. Электронно-колебательный переход в двухатомной молекуле.

заселения колебательных уровней электронного терма молекулы, в которое происходит электронно – колебательно - вращательный переход. Физический смысл полученного выражения заключается в следующем. Можно предполагать, что электромагнитный переход происходит при неизменном межъядерном расстоянии, причем вероятность этого перехода максимальна, если ядерные волновые функции начального и конечного состояний локализованы в одной и той же области пространства, что обеспечивает максимально возможное значение фактора Франка – Кондона.

Сформулированное утверждение называют принципом Франка и Кондона.

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих принцип Франка – Кондона. На рис.16.3 изображены два электронных терма молекулы, причем для них равновесные межъядерные расстояния и колебательные кванты примерно совпадают¹². Тогда при переходе с одного терма на другой значение колебательного квантового числа меняться будет незначительно. При этом переход с одного терма на другой надо рисовать в виде вертикальной линии, соединяющей классические точки поворота, если переход осуществляется между возбужденными колебательными состояниями молекулы. Если же переход происходит между основными колебательными состояниями молекулы, то его следует изображать линией, проведенной при равновесном значении межъядерного рас-

¹⁰ В случае $\Delta J = 0$ излучаемый фотон уносит момент из электронной подсистемы молекулы.

¹¹ E. Condon (1902-1974) – американский физик. Фактором Франка – Кондона иногда называют также квадрат модуля введенного нами интеграла перекрытия.

¹² Про такие термы говорят, что они хорошо вложены друг в друга.

стояния¹³. Другая ситуация представлена на рис.16.4. В этом случае равновесные расстояния между ядрами различны. Как видно, в такой ситуации при переходе с терма на терм происходит существенное изменение колебательного квантового числа, описывающего состояние молекулы. При этом переходы «1» (возбуждение) и «2» (излучение) иллюстрируют возможность колебательного возбуждения молекулы, осуществляемое через выше лежащий электронный терм. В гомоядерных молекулах, где переходы в пределах одного электронного терма запрещены, такой способ возбуждения колебательных состояний молекулы электромагнитным полем оказывается единственным.

В качестве еще одного примера на рис.16.5 приведена картинка, иллюстрирующая процесс фотоионизации молекулы X_2 . Равновесное межъядерное расстояние в молекулярном ионе X_2^+ больше, чем в молекуле X_2 . Поскольку переход с терма на терм происходит при неизменном межъядерном расстоянии, минимальная энергия кванта $\hbar\omega$, необходимая для фотоионизации системы оказывается существенно больше потенциала ионизации I_i (см. рис.16.5).

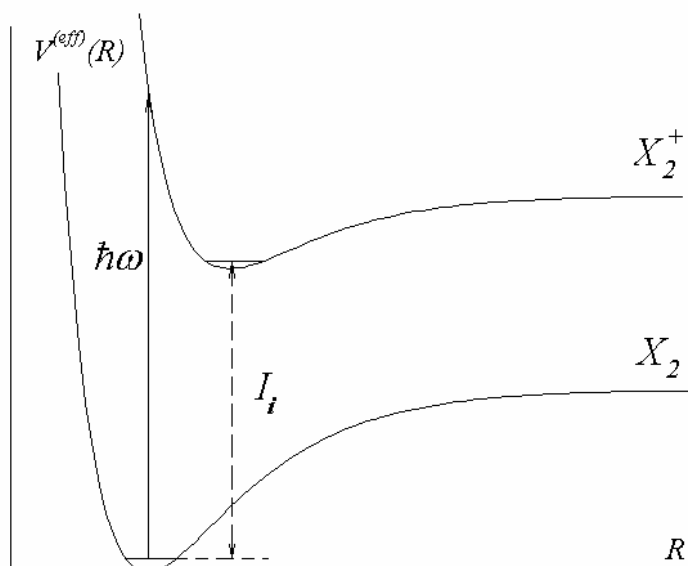


Рис.16.5. Ионизация двухатомной молекулы.

Задачи.

- 16.1. Определить молекулярные термы, которые могут образовывать атомы O и H , C и N , S и O , находящиеся в основном состоянии.
- 16.2. Исходя из соотношения неопределенностей, оценить минимальный размер области локализации ядерного волнового пакета и энергию нулевых колебаний в потенциале Морзе $V(R) = D(1 - \exp(-\alpha(R - R_0)))^2$, $\alpha R_0 \gg 1$.
- 16.3. Молекулярный терм некоторой молекулы задается выражением $V_{eff}(R) = D(R_0^2/R^2 - 2R_0/R)$. Найти колебательно-вращательный спектр молекулы.
- 16.4. Считая степень колебательного возбуждения малой, решить предыдущую задачу в приближении гармонических колебаний.
- 16.5. В двухатомной молекуле происходит электромагнитный переход из основного колебательного состояния возбужденного электронного терма на нижележащий электронный терм. Определить вероятность колебательного возбуждения молекулы, если энергии колебательных квантов на обоих термах одинаковы, а равновесное межъядерное расстояние на верхнем терме в два раза больше, чем на ниж-

¹³ Это связано с тем, что в возбужденных колебательных состояниях квадрат модуля ядерной волновой функции достигает максимального значения вблизи классических точек поворота, в то время как для основного колебательного состояния максимальное значение плотности вероятности соответствует положению равновесия.

нем терме $R^* = 2R_g$. Колебания молекулы в обоих электронных состояниях считать гармоническими.

- 16.6. Определить вероятность колебательного возбуждения молекулы $NaCl$ при внезапном включении внешнего однородного постоянного электрического поля с напряженностью $E = 10^6$ В/см, направленного вдоль оси молекулы. В начальный момент времени молекула находилась в основном колебательном состоянии. Постоянная квазиупругой силы $k = 1.01 \cdot 10^5$ дн/см, равновесное расстояние между ядрами $R_0 = 2.361$ А. Колебания считать гармоническими.
- 16.7. Оценить характерное время жизни относительно электромагнитного перехода колебательно-возбужденной молекулы $NaCl$. Колебания молекулы считать гармоническими.
- 16.8. Определить теплоемкость разреженного газа, состоящего из двухатомных молекул. Молекулы считать гармоническими осцилляторами.
- 16.9. Теплоемкость молекулярного водорода H_2 при температуре $T = 1000$ К равна $C_v = 2.7k$ (k - постоянная Больцмана). Определить теплоемкость молекулярного дейтерия D_2 при той же температуре.
- 16.10. В твердом теле потенциальная энергия межатомного взаимодействия в зависимости от расстояния между атомами R определяется выражением $V(R) = D(1 - \exp(-\alpha(R - R_0)))^2$. Определить коэффициент теплового линейного расширения твердого тела. Сделать численную оценку для $D = 4$ эВ, $R_0 = 2$ А, $\alpha = 10^7$ см⁻¹.