

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.194

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ТЕОРИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛ *)

Г. Лонге-Хиггинс

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	137
II. Адиабатическое приближение	139
III. Простое адиабатическое приближение	142
IV. Описание вырожденных электронных состояний	143
V. Эффект Реннера в трехатомных молекулах	145
VI. Эффект Яна—Теллера в молекулах типа симметричного волчка	149
VII. Упрощенная модель электронно-колебательных взаимодействий. Эффект Реннера	153
VIII. Эффект Реннера при наличии спин-орбитальной связи	158
IX. Упрощенная модель эффекта Яна—Теллера	159
X. Свойства симметрии ян-теллеровских состояний	164
XI. Электронно-колебательные уровни октаэдральных комплексов	167
А. Состояния симметрии T	167
Б. Состояния симметрии G_g	169
Цитированная литература	170

I. ВВЕДЕНИЕ

Предметом настоящего обзора является связь между электронным движением и колебаниями в молекулах. Большинство из нас настолько привыкло представлять их независимо, что требуются некоторые усилия, чтобы отказаться от мысли, что колебания определяются однозначной потенциальной функцией. Современные работы, и прежде всего те из них, которые посвящены эффектам Яна — Теллера и Реннера, показали, что не только в принципе следует учитывать иногда связь между этими видами движения, но также что влияние этой связи вызывает в определенных молекулах некоторые неожиданные явления, наблюдаемые экспериментально.

В последующем изложении я буду стремиться представить главным образом характер проблемы, а не исторический путь ее развития. В этом смысле данная статья служит скорее описанием проблемы, а не обзором, хотя я и рассчитываю привести соответствующие указания на наиболее важные работы. Читателю будет ясно, как много задач в этой интересной области еще далеки от решения.

План статьи — следующий. Так как электронно-колебательная связь существенна только тогда, когда электронное состояние вырождено (или приближенно вырождено), желательно начать с изложения широко извест-

*) H. C. Longuet-Higgins, Some Recent Developments in the Theory of Molecular Energy Levels, Advances in Spectroscopy, vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1961, стр. 429. Перевод С. И. Ветчинкина.

ного приближения, предложенного Борном и Оппенгеймером ¹ для описания невырожденных электронных состояний. Поэтому в гл. II приведен вывод уравнений Борна — Оппенгеймера для невырожденных состояний; исследование будет основано главным образом на вариационном принципе, а не на теории возмущений, поскольку вариационный метод более прост в обращении при изучении электронного вырождения. В гл. III представлено более простое, но гораздо менее строгое описание невырожденного случая; это служит введением к гл. VII.

В гл. IV обобщен метод гл. II так, чтобы учесть двукратно вырожденные состояния. Соответствующая теория во многом обязана классической работе Реннера ² об электронно-колебательном взаимодействии в линейных молекулах. Основной результат состоит в том, что в вырожденном электронном состоянии каждой электронной волновой функции соответствует своя собственная колебательная функция и эти функции удовлетворяют системе связанных волновых уравнений, которые могут быть выражены в матричной форме, причем собственным значением этой матрицы служит колебательная (или, точнее, электронно-колебательная) энергия.

В гл. V этот метод применен к исследованию «эффекта Реннера», т. е. к исследованию связи между электронным и колебательным угловыми моментами в линейных трехатомных молекулах. Введено квантовое число K общего углового момента и показано, каким образом можно в некотором приближении исключить из рассмотрения невырожденные колебания. Кратко обсуждается применение этого метода к исследованию радикала NH_2 , недавно изученного экспериментально Дресслером и Рамсеем ³, и приведено описание верхних электронно-колебательных уровней этого радикала, согласно работам Попла и Лонге-Хиггинса.

В гл. VI метод гл. IV применен к изучению простого примера — эффекта Яна — Теллера в треугольной молекуле X_3 , находящейся в дважды вырожденном состоянии. Подчеркиваются определенное сходство и некоторые важные различия эффектов Яна — Теллера и Реннера; указано, в частности, что квантовое число j , весьма близкое к квантовому числу K , скорее полуцелое, чем целое.

В гл. VII изложен упрощенный метод, который является обобщением простого адиабатического приближения, данного в гл. III. Затем этот метод, развитый впервые Моффиттом и Лиером ⁷ для эффекта Яна — Теллера, применен к эффекту Реннера. Показано, что это приводит к уравнениям того же вида, что и уравнения, полученные Реннером на строгой основе, хотя исходные электронные волновые функции, несомненно, менее точны. В первом приближении найдено решение этих уравнений, а также получены оптические правила отбора для электронно-колебательных состояний. В гл. VIII представлена современная теория эффекта Реннера, развитая Поплом ⁸ для случая, когда спин-орбитальное взаимодействие сравнимо с электронно-колебательной связью, но оба эти вида взаимодействия малы по сравнению с величиной кванта поперечных колебаний. Полученные недавно Диксоном ⁹ экспериментальные данные для радикала NCO показывают, что теория Попла приложима к этому радикалу.

В гл. IX тот же самый пример, который рассмотрен в гл. VI, исследован с помощью приближенного метода гл. VII. Основные теоремы этого раздела поясняются на языке приближенного метода; показано, что электронно-колебательные уровни энергии можно найти численным решением матричного уравнения. Содержание этого раздела частично охватывает работу Моффитта и Торсона ¹⁰, частично — опубликованную почти одновременно с ней работу Лонге-Хиггинса, Опка, Прайса и Зака ¹¹. Первые из упомянутых авторов обратили внимание на недиагонально

квадратичные члены в системе связанных волновых уравнений; вторая группа авторов рассчитала как интенсивности линий, так и частоты в электронно-колебательном спектре; в остальном эти работы фактически совпадают и взаимно подтверждают численные результаты.

Глава X представляет собой краткий обзор свойств симметрии янтеллеровских электронно-колебательных состояний. Показано, как изменяются обычные правила отбора, когда электронное вырождение снимается сразу двумя различными колебаниями.

В гл. XI рассмотрены трехкратно вырожденные состояния октаэдральных молекул. Этот раздел представляет собой не что иное, как обзор второй работы Моффитта и Торсона¹²; ко времени написания настоящей статьи иных работ, в которых рассматривались бы электронно-колебательные уровни энергии, когда кратность вырождения электронного состояния выше двух, в литературе не было известно.

Несколько слов относительно обозначений. Хорошо известна путаница в спектроскопических обозначениях, но желательнее до некоторой степени сохранить общепринятый порядок. Поэтому полуцелое квантовое число в эффекте Яна — Теллера я обозначу как j (та же величина обозначена символом $\Lambda/2$ в работах Моффитта и l — в статье Лонге-Хиггинса, Опики, Прайса и Зака); квантовое число вырожденных колебаний линейной молекулы, следуя Рамсею, я обозначу через K (в отличие от M в работе Реннера), а также сохраню введенное Моффиттом и Торсоном обозначение D параметра возмущения (в отличие от параметра $k^2/2$ в статье Лонге-Хиггинса, Опики, Прайса и Зака).

II. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Легче всего представить природу связи между электронным и ядерным движениями, если начать с изучения обычного положения, когда электронное движение более или менее мгновенно приспосабливается к ядерной конфигурации. Этот случай впервые подробно исследовали Борн и Опенгеймер, но их метод, несмотря на изящность, часто представляет трудность для понимания. Поэтому я воспользуюсь более простым, хотя и менее систематическим, изложением.

Гамильтониан молекулы имеет следующий вид (исключая спин):

$$\mathcal{H} = \sum_e \frac{p_e^2}{2m_e} + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} + V \text{ (все } q_e, \text{ все } Q_v), \quad (1)$$

где (p_e, q_e, m_e) и (P_v, Q_v, M_v) — импульсы, координаты и массы электронов и ядер соответственно, V — полная потенциальная энергия, т. е. сумма электростатических взаимодействий между всеми парами частиц.

Обозначая совокупность q_e и Q_v посредством q и Q соответственно, мы исследуем приближение, в котором молекулярную волновую функцию $\Psi(q; Q)$ можно представить в виде произведения

$$\Psi(q, Q) = \psi(q; Q) \chi(Q), \quad (2)$$

где $\psi(q, Q)$ — собственная функция «электронного гамильтониана»

$$H(Q) = \sum_e \frac{p_e^2}{2m_e} + V(q, Q). \quad (3)$$

Формулы (2) и (3) совместно означают, что электроны нечувствительны к импульсам ядер, т. е. ядра движутся настолько медленно, что электроны ощущают только их положение, а не скорости.

Предположим, далее, что для заданного Q мы нашли волновую функцию $\psi_e(q; Q)$, удовлетворяющую уравнению

$$H(Q)\psi_e(q; Q) = W_e(Q)\psi_e(q; Q). \quad (4)$$

Здесь собственное значение $W_e(Q)$ представляет величину, которая была бы равна полной энергии, если бы ядра, находящиеся в конфигурации Q , просто создавали электростатическое поле для электронов (и взаимно отталкивались), но не двигались сами по себе. В общем случае $W_e(Q)$ не вырождено; поэтому функцию $\psi_e(q; Q)$ можно выбрать действительной и нормированной в конфигурационном пространстве координат электронов:

$$\psi_e^*(q; Q) = \psi_e(q; Q), \quad (5)$$

$$\int \psi_e^2(q; Q) dq = 1. \quad (6)$$

Более того, мы можем с уверенностью ожидать, что в любом ряду конфигураций Q , где W_e не вырождено, $W_e(Q)$ будет изменяться непрерывно с изменением Q и что то же самое справедливо для соответствующей собственной функции $\psi_e(q; Q)$. Поэтому мы можем придавать прямое значение выражениям типа

$$P_v \psi_e(q; Q) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_v} \psi_e(q; Q).$$

Заметим, между прочим, что

$$\int \psi_e(q; Q) P_v \psi_e(q; Q) dq = 0. \quad (7)$$

Это следует из того, что для невырожденных состояний функция ψ_e действительна.

Вернемся теперь к полному волновому уравнению

$$\mathcal{E}\Psi(q, Q) = \mathcal{E}\Psi(q, Q) \quad (8)$$

и будем искать наилучшие решения вида

$$\Psi_{en}(q, Q) = \psi_e(q; Q) \chi_{en}(Q), \quad (9)$$

где искомые функции $\chi_{en}(Q)$ зависят только от координат ядер. Далее мы опустим первый индекс у $\chi_{en}(Q)$, но запомним, что движение ядер зависит от электронного состояния, которое мы рассматриваем.

Согласно вариационному принципу выбор χ_n определяется условием, чтобы при малых вариациях функций результирующее изменение в выражении

$$\iint \Psi \mathcal{E} \Psi dq dQ$$

в \mathcal{E} раз отличалось от изменения интеграла

$$\iint \Psi^2 dq dQ.$$

Это условие можно записать так:

$$\delta \iint \psi_e \chi_n \left[H(Q) + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \right] \psi_e \chi_n dq dQ = \mathcal{E} \delta \iint (\psi_e \chi_n)^2 dq dQ. \quad (10)$$

Для того чтобы упростить последнее уравнение, заметим следующее:

а) Поскольку оператор $H(Q)$ не содержит P_v , он коммутирует с $\chi_n(Q)$:

$$H(Q) \{\psi_e \chi_n\} = \{H(Q) \psi_e\} \chi_n. \quad (11)$$

б) P_v действует как на ψ_e , так и на χ_n , так что

$$P_v^2 (\psi_e \chi_n) = (P_v^2 \psi_e) \chi_n + 2 (P_v \psi_e) (P_v \chi_n) + \psi_e (P_v^2 \chi_n). \quad (12)$$

Таким образом, вариационное условие (10) принимает вид

$$\int \delta \chi_n \left[\int \psi_e H(Q) \psi_e dq + \sum_v \int \psi_e \frac{P_v^2}{2M_v} \psi_e dq + \sum_v \int \psi_e P_v \psi_e dq \frac{P_v}{M} + \right. \\ \left. + \int \psi_e^2 dq \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \right] \chi_n dQ = \mathcal{E} \int \delta \chi_n \left[\int \psi_e^2 dq \right] \chi_n dQ. \quad (13)$$

Первый член выражения, заключенного в квадратные скобки в левой части уравнения (13), представляет собой $W_e(Q)$; третий член того же выражения обращается в нуль согласно (7). Интеграл $\int \psi_e^2 dq$ равен единице. Сравнивая множители при $\delta \chi_n$ в обеих частях формулы (13), получим

$$\left[U_e(Q) + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \right] \chi_n(Q) = \mathcal{E} \chi_n(Q), \quad (14)$$

где

$$U_e(Q) = W_e^*(Q) + \int \psi_e(q; Q) \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \psi_e(q; Q) dq \quad (15)$$

— эффективный потенциал, в котором происходит движение ядер. Следует отметить два обстоятельства.

Во-первых, второй член в правой части формулы (15) очень мал, так как он порядка m_e/M_v . Если положить его равным нулю, $U_e(Q)$ будет совпадать с выражением $W_e(Q)$, совсем не зависящим от ядерных масс. Обычное предположение, что внутримолекулярный потенциал $U_e(Q)$ одинаков для различных изотопов, основано на пренебрежении этим малым членом и подтверждается успехом общепринятой теории молекулярных колебаний и вращений.

Во-вторых, подобное положение обычно достигается при условии, что молекулярная конфигурация Q всегда остается достаточно близкой к конфигурации Q^0 , в которой $W_e(Q)$ имеет минимальное значение $W_e(Q^0) = W^0$. В этом случае волновое уравнение для колебаний ядер можно в гармоническом приближении разделить:

$$U_e(Q) \approx W_e(Q) \approx W^0 + \frac{1}{2} \sum_v \lambda_v Q_v^2, \quad (16)$$

где координаты Q_v выбраны так, чтобы: а) значения их были равны нулю в конфигурации Q^0 , б) отсутствовали перекрестные члены в правой части формулы (16) и в) кинетическая энергия ядер была бы диагональна по отношению к P_v . В этом случае волновая функция колебаний разбивается на произведения функций гармонических осцилляторов, зависящих от координат колебаний Q_v :

$$\chi_n(Q) = \prod_v \eta_{v_n}(Q_v), \quad (17)$$

а общая энергия равна

$$\mathcal{E} = W^0 + \sum_v E_v, \quad (18)$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{\lambda_v}{M_v}}. \quad (19)$$

Мы не рассматриваем здесь поступательное и вращательное движения молекул.

Суммируя сказанное, мы видим, что по крайней мере до тех пор, пока движение ядер ограничено конфигурациями Q , в которых электронные уровни энергии невырождены, можно надеяться, что допустима аппроксимация электронно-колебательной волновой функции простым произведением вида $\psi_e(q; Q) \chi_n(Q)$. В этом случае наилучшим выбором $\chi_n(Q)$ служит решение уравнения (14), которое при условии, что ядра не слишком далеко отходят от некоторой равновесной конфигурации Q^0 , разрешимо в гармоническом приближении.

III. ПРОСТОЕ АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Прежде чем исследовать пределы применимости метода, развитого в предыдущем разделе, я очень кратко изложу несколько более простой, хотя и менее точный, способ описания невырожденных электронных состояний, так как он более легко поддается обобщению. Приближение, на котором он основан, состоит в том, что мы предполагаем, что электронная волновая функция не зависит не только от импульсов ядер, но также и от ядерных координат или, точнее, тех из них, которые связаны с колебаниями. Таким образом, мы запишем

$$\Psi_{en}(q, Q) = \psi_e^0(q) \chi_n(Q), \quad (20)$$

где $\psi_e^0(q)$ — электронная волновая функция в равновесной конфигурации Q^0 ,

$$H(Q^0) \psi_e^0(q) = \left[\sum_{\varepsilon} \frac{P_{\varepsilon}^2}{2m_{\varepsilon}} + V(q, Q^0) \right] \psi_e^0(q) = W_e^0 \psi_e^0(q). \quad (21)$$

В данном случае Q_{ν} следует рассматривать как координаты колебаний; поступательное движение и вращение не учитываются.

Для того чтобы найти наилучший вид функции $\chi_n(Q)$, мы поступим точно таким же образом, как и выше; однако теперь уже P_{ν} коммутирует с $\psi_e^0(q)$:

$$P_{\nu} \{ \psi_e^0(q) \chi_n(Q) \} = \psi_e^0(q) \{ P_{\nu} \chi_n(Q) \}. \quad (22)$$

Отсюда следует, что наилучшим представлением $\chi_n(Q)$ будет решение волнового уравнения

$$\left[U_e^0(Q) + \sum_{\nu} \frac{P_{\nu}^2}{2M_{\nu}} \right] \chi_n(Q) = \mathcal{E} \chi_n(Q), \quad (23)$$

в котором

$$U_e^0(Q) = \int \psi_e^0(q) H(Q) \psi_e^0(q) dq, \quad (24)$$

но при этом соответствующее собственное значение \mathcal{E} будет худшим приближением для полной энергии молекулы, чем найденное ранее.

Худшие стороны этого приближения являются следствием жестких ограничений, которые оно налагает на движение электронов: электроны могут следовать за поступательными движениями и вращениями ядерного остова, но не за его колебаниями. Тем не менее, часто удобно разлагать молекулярную волновую функцию по электронным функциям, соответствующим равновесной или какой-либо иной выбранной конфигурации, и в этом случае данная аппроксимация служит естественным начальным приближением (на подобном разложении основана также обычная формулировка правил отбора в колебательном спектре). Мы вернемся к этому в гл. VII, после того как исследуем, насколько будет возможно, электронное вырождение более строгими методами.

IV. ОПИСАНИЕ ВЫРОЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Рассмотрим теперь, каким образом следует обобщить метод, развитый в гл. II, когда электронное волновое уравнение

$$H(Q)\psi(q, Q) = W(Q)\psi(q; Q) \quad (25)$$

в конфигурации Q^0 обладает двукратно вырожденным решением ($\psi_e^0, \psi_{e'}^0$). Мы предполагаем, что это вырождение не случайно, а обусловлено симметрией. Иначе говоря, мы полагаем, что конфигурация Q^0 геометрически симметрична настолько, что допускает внутри своей точечной группы перестановок двукратно вырожденное представление, в котором функции ($\psi_e^0, \psi_{e'}^0$) образуют базис. Одним из примеров может служить наличие двух компонент у электронного Π -состояния линейной трехатомной молекулы, другим — двукратно вырожденное электронное состояние молекулы X_3 , атомы которой расположены в вершинах равностороннего треугольника.

Так как, согласно предположению, электронное вырождение обусловлено симметрией, оно, очевидно, не снимается полностью симметричным смещением ядер или, по той же причине, сдвигами, изменяющими значения координат невырожденных колебаний ядер. Итак, для нашей цели важны определенные координаты дважды вырожденных колебаний. В приведенных примерах таковыми служат координаты так называемых поперечных колебаний. Когда одна или несколько этих координат отклоняются от нулевого значения, вырождение электронной волновой функции снимается (хотя совсем не обязательно, что это происходит в первом порядке). Невырожденные электронные волновые функции ($\psi_e, \psi_{e'}$) представляют теперь два связанных решения уравнения

$$H(Q)\psi(q; Q) = W(Q)\psi(q; Q), \quad (26)$$

которые взаимно ортогональны и могут быть взяты действительными и нормированными:

$$\int \psi_e(q; Q)\psi_{e'}(q; Q) = \delta_{ee'} \text{ для всех } Q. \quad (27)$$

Мы предполагаем теперь, что полная волновая функция включает в себя как $\psi_e(q; Q)$, так и $\psi_{e'}(q; Q)$, и, соответственно, выбираем ее в виде

$$\Psi(q, Q) = \psi_e(q; Q)\chi_n(Q) + \psi_{e'}(q; Q)\chi_{n'}(Q), \quad (28)$$

где $\chi_n(Q)$ и $\chi_{n'}(Q)$ определяются тем же вариационным методом, который был развит в гл. II. Запишем

$$\begin{aligned} \delta \iint (\psi_e\chi_n + \psi_{e'}\chi_{n'}) \left[H(Q) + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \right] (\psi_e\chi_n + \psi_{e'}\chi_{n'}) dq dQ = \\ = \mathcal{E} \delta \iint (\psi_e\chi_n + \psi_{e'}\chi_{n'}) dq dQ, \end{aligned} \quad (29)$$

где величины δ представляют изменения вследствие произвольных бесконечно малых вариаций функций $\chi_n(Q)$ и $\chi_{n'}(Q)$, производимых одновременно и независимо. Сравнивая коэффициенты при $\delta\chi_n(Q)$ в правой и левой частях формулы (29), получим

$$\int \psi_e \left[H(Q) + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \right] (\psi_e\chi_n) dq + \int \psi_e \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} (\psi_{e'}\chi_{n'}) dq = \mathcal{E} \int \psi_e^2 \chi_n dq, \quad (30)$$

где мы воспользовались условием ортогональности (27) и тем, что

$$\int \psi_e H(Q) (\psi_{e'}\chi_{n'}) dq = \int \psi_{e'} H(Q) \psi_e dq \chi_{n'} = 0. \quad (31)$$

Конечно, уравнение, полученное из (30) взаимной заменой индексов e и e' , также справедливо.

Первый член формулы (30) разлагается следующим образом:

$$\begin{aligned} & \int \psi_e H(Q) \psi_e dq \chi_n + \int \psi_e \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \psi_e dq \chi_n + \\ & + \sum \frac{1}{M_v} \int \psi_e P_v \psi_e dq P_v \chi_n + \int \psi_e^2 dq \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \chi_n = \\ & = \left[W_e(Q) + \int \psi_e \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \psi_e dq + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \right] \chi_n. \end{aligned} \quad (32)$$

Второй член того же уравнения дает

$$\int \psi_e \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \psi_e dq \chi_n + \sum_v \frac{1}{M_v} \int \psi_e P_v \psi_{e'} dq P_v \chi_n + \sum_v \int \psi_e \psi_{e'} dq \frac{P_v^2}{2M_v} \chi_n. \quad (33)$$

В (33) первым интегралом можно полностью пренебречь, так как при $Q = Q^0$ он обращается в нуль по соображениям симметрии, а поэтому для $Q \neq Q^0$ по порядку величины равен m_e/M_v ; третий интеграл строго равен нулю вследствие ортогональности. Второй интеграл, однако, отличен от нуля и осуществляет взаимосвязь уравнений для $\chi_n(Q)$ и $\chi_n'(Q)$, которые, таким образом, приобретают вид *)

$$\begin{aligned} U_e^*(Q) + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \chi_n + \sum_v O_v P_v \chi_n' &= \mathcal{E} \chi_n, \\ \sum_v O_v^* P_v \chi_n + \left[U_{e'}^*(Q) + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \right] \chi_n &= \mathcal{E} \chi_n, \end{aligned} \quad (34)$$

где

$$U_e^*(Q) = W_e(Q) + \sum_v \frac{1}{2M_v} \int \psi_e P_v^2 \psi_e dq. \quad (35)$$

Здесь

$$O_v = \int \psi_e \frac{P_v}{M_v} \psi_{e'} dq = -O_v^*, \quad (36)$$

а $U_{e'}^*$ определяется формулой, подобной (35).

Возникновение системы связанных уравнений, определяющих функции χ_n и χ_n' , представляет существенную особенность дважды вырожденного электронного состояния. Недиagonальные члены приобретают большое значение благодаря тому, что поскольку $(\psi_e, \psi_{e'})$ приближенно вырождены, очень малые изменения определенных ядерных координат могут приводить к сильному наложению ψ_e и $\psi_{e'}$, так что в непосредственной близости к конфигурации Q^0 некоторые из этих членов очень велики. Несколько менее очевидное, но не менее важное влияние этого наложения состоит в том, что по мере приближения к симметричной конфигурации очень больших значений будут достигать также некоторые из членов суммы в формуле (35). Поэтому хотя W_e и $W_{e'}$ — непрерывные функции Q , тем не менее U_e^* и $U_{e'}^*$ могут таковыми не быть и при обращении с этими функциями необходима особая осторожность.

) Звездочки при $U_e^(Q)$, $U_{e'}^*(Q)$ указывают только на определенные особенности функций (см. ниже); никакого комплексного сопряжения не подразумевается.

V. ЭФФЕКТ РЕННЕРА В ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

В качестве иллюстрации применим уравнение (34) для исследования колебательных уровней энергии (приближенно) линейной трехатомной молекулы, находящейся в электронном состоянии II. Помимо поступательного движения и вращений существуют четыре колебательные степени свободы, которые мы можем представить координатами Q_1 , Q_2 , Q_x и Q_y . Координаты Q_1 и Q_2 описывают невырожденные колебания «продольного» типа, которые изменяют длины связей. Координаты «поперечных» колебаний (Q_x , Q_y) измеряются в фиксированной плоскости, проходящей через главную ось инерции; их удобно заменить полярными координатами

$$\varrho = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}, \quad \varphi = \arctg \frac{Q_y}{Q_x}, \quad (37)$$

которые измеряют амплитуду и азимут деформации изгиба.

Предположим, что, решая электронное волновое уравнение при выбранных значениях Q_v , мы получим две действительные функции ψ_e и $\psi_{e'}$, которые соответственно симметричны и антисимметричны относительно плоскости изгиба и переходят в две действительные компоненты электронного состояния II, когда молекула выпрямлена.

Для того чтобы применить уравнение (34), нам необходимо знать действие операторов P_v на функции (ψ_e , $\psi_{e'}$). Прежде всего мы выразим P_x и P_y через полярные моменты $P_\varrho = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varrho}$ и $P_\varphi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$:

$$P_x = \cos \varphi \cdot P_\varrho - \frac{\sin \varphi}{\varrho} P_\varphi,$$

$$P_y = \sin \varphi \cdot P_\varrho + \frac{\cos \varphi}{\varrho} P_\varphi.$$

Заметим, что

$$P_x^2 + P_y^2 = \varrho^{-2} \{ (\varrho P_\varrho)^2 + P_\varphi^2 \}. \quad (38)$$

Далее мы видим, что когда ϱ мало, функции (ψ_e , $\psi_{e'}$) будут значительно более чувствительны к изменениям φ , чем к изменениям Q_1 , Q_2 или ϱ . Поэтому мы считаем, что с малой потерей точности

$$P_v \psi_e = P_v \psi_{e'} = 0 \quad (v = 1, 2), \quad P_\varrho \psi_e = P_\varrho \psi_{e'} = 0, \quad (39)$$

и пользуемся тем, что когда ϱ мало,

$$P_\varphi \psi_e = -i\hbar \psi_{e'}, \quad P_\varphi \psi_{e'} = i\hbar \psi_e. \quad (40)$$

Отсюда следует

$$\sum_v O_v P_v = i\hbar (M_3 \varrho^2)^{-1} P_\varphi, \quad (41)$$

где M_3 — приведенная масса поперечных колебаний и

$$\sum_v \int \psi_e \frac{P_v^2}{2M_v} \psi_e dq = \sum_v \int \psi_{e'} \frac{P_v^2}{2M_v} \psi_{e'} dq = (2M_3 \varrho^2)^{-1} \hbar^2. \quad (42)$$

Интегралы в формулах (41) и (42) в действительности очень велики, когда молекула почти прямая и, следовательно, пренебрегать ими нельзя. Поэтому уравнения (34) приобретают вид

$$\begin{vmatrix} U_e + (2M_3 \varrho^2)^{-1} \hbar^2 + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} - \mathcal{E}, & i\hbar (M_3 \varrho^2)^{-1} P_\varphi \\ -i\hbar (M_3 \varrho^2)^{-1} P_\varphi, & U_{e'} + (2M_3 \varrho^2)^{-1} \hbar^2 + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} - \mathcal{E} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \chi_n \\ \chi_{n'} \end{vmatrix} = 0, \quad (43)$$

где, в рассматриваемом случае,

$$\left. \begin{aligned} U_e(Q) &= U_e^*(Q) - (2M_3Q^2)^{-1}\hbar^2, \\ U_{e'}(Q) &= U_{e'}^*(Q) - (2M_3Q^2)^{-1}\hbar^2 \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

— непрерывные функции Q_v , незначительно отличающиеся от $W_e(Q)$ и $W_{e'}(Q)$.

В формуле (43) потенциалы U_e , $U_{e'}$ и волновые функции колебаний χ_n , $\chi_{n'}$ зависят от всех четырех координат колебаний. Тем не менее, в определенном приближении можно отделить невырожденные колебания от всех прочих. Это связано с тем, что для $\rho=0$ функции U_e и $U_{e'}$ совпадают при всех значениях Q_1 и Q_2 и, в частности, будут обладать совпадающими минимумами в некоторой линейной конфигурации Q^0 . Если U^0 — соответствующее значение $U_e(Q^0) = U_{e'}(Q^0)$, то, следовательно, возможно определить Q_1 и Q_2 таким образом, чтобы функции U_e и $U_{e'}$ имели близкий вид:

$$U_e = U^0 + \frac{1}{2} \lambda_1 Q_1^2 + \frac{1}{2} \lambda_2 Q_2^2 + \frac{1}{2} \lambda_3 Q^2 + O(Q^3), \quad (45)$$

$$U_{e'} = U^0 + \frac{1}{2} \lambda_1 Q_1^2 + \frac{1}{2} \lambda_2 Q_2^2 + \frac{1}{2} \lambda_3' Q^2 + O(Q^3). \quad (46)$$

Поэтому до тех пор, пока можно пренебречь членами третьего порядка малости, χ_n и $\chi_{n'}$ можно представить в виде произведений

$$\left. \begin{aligned} \chi_n &= \eta_1(Q_1) \eta_2(Q_2) \eta_3(q, \varphi), \\ \chi_{n'} &= \eta_1(Q_1) \eta_2(Q_2) \eta_3'(q, \varphi), \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{1}{2} \lambda_1 Q_1^2 + \frac{P_1^2}{2M_1} - E_1 \right] \eta_1 &= 0, \\ \left[\frac{1}{2} \lambda_2 Q_2^2 + \frac{P_2^2}{2M_2} - E_2 \right] \eta_2 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

$$\left| \begin{array}{l} \frac{1}{2} \lambda_3 Q^2 + (2M_3Q^2)^{-1} \{ (Q P_\rho)^2 + P_\varphi^2 + \hbar^2 \} - E_3, \quad i\hbar (M_3Q^2)^{-1} P_\varphi \\ - i\hbar (M_3Q^2)^{-1} P_\varphi, \quad \frac{1}{2} \lambda_3' Q^2 + (2M_3Q^2)^{-1} \{ (Q P_\rho)^2 + P_\varphi^2 + \hbar^2 \} - E_3 \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \eta_3 \\ \eta_3' \end{array} \right| = 0 \quad (49)$$

и

$$\mathcal{E} = U^0 + E_1 + E_2 + E_3. \quad (50)$$

В этом приближении, конечно, необходимо предполагать, что как λ_3 , так и λ_3' положительны; в противоположном случае молекула была бы нестабильна к изгибу. Вместе с тем возможно (примером тому служит радикал NH_2), что какая-либо одна или обе функции обладают минимумами при ненулевых значениях q (см. случаи б) и в) рис. 1); тогда гармоническое приближение явно недостаточно. В этом случае величины $\lambda_3 Q^2/2$ и $\lambda_3' Q^2/2$ следует заменить функциями $U(q)$ и $U'(q)$, полученными из $U_e(Q_1, Q_2, q)$ и $U_{e'}(Q_1, Q_2, q)$ минимизацией по отношению к Q_1 , Q_2 и вычитанием U^0 . Две такие функции могут соответствовать любому из трех случаев, представленных на рис. 1, где q — абсцисса, измеренная в любом направлении от начала координат, а две кривые представляют U и U' , причем U — любой из двух графиков, верхний или нижний. Опуская во всех членах формулы (49) индекс 3, получим уравнение

$$\left| \begin{array}{l} U + (2MQ^2)^{-1} \{ (QP_\rho)^2 + P_\varphi^2 + \hbar^2 \} - E, \quad i\hbar (MQ^2)^{-1} P_\varphi \\ - i\hbar (MQ^2)^{-1} P_\varphi, \quad U' + (2MQ^2)^{-1} \{ (QP_\rho)^2 + P_\varphi^2 + \hbar^2 \} - E \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \eta \\ \eta' \end{array} \right| = 0, \quad (51)$$

которое определяет две волновые функции поперечных колебаний $\eta(q, \varphi)$ и $\eta'(q, \varphi)$.

Исследуем решения уравнения (51) подробнее. Прежде всего, электронные волновые функции, отвечающие η и η' , всегда соответственно симметричны и антисимметричны относительно плоскости изгиба, так что характер изменения Ψ при вращении вокруг оси изображения полностью определяется свойствами η и η' . Так как гамильтониан, представленный в формуле (51) квадратной матрицей второго ранга, коммутирует с матрицей

$$\begin{vmatrix} P_\varphi, & 0 \\ 0, & P_\varphi \end{vmatrix},$$

в качестве η и η' можно взять собственные функции P_φ , соответствующие одним и тем же собственным значениям, например $\hbar K$. Результирующие электронно-колебательные уровни для $K=0, \pm 1, \pm 2$ называются $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

Наиболее просто исследовать уровни при $K=0$. Так как собственное значение P_φ равно нулю, исчезают недиагональные члены в уравнении (51) и мы получаем два альтернативных уравнения, а именно:

$$[U + (2M\varrho^2)^{-1}\{(\varrho P_\rho)^2 + \hbar^2\} - E] \eta = 0, \quad (52)$$

$$[U' + (2M\varrho^2)^{-1}\{(\varrho P_\rho)^2 + \hbar^2\} - E] \eta' = 0. \quad (53)$$

Уравнение (52) приводит к электронно-колебательным функциям, полностью симметричным при отражении в плоскости изгиба и, следовательно, обладающим симметрией Σ^+ ; в противоположность этому, решением уравнения (53) служат электронно-колебательные волновые функции симметрии Σ^- . Таким образом, для Σ -уровней, и только для одних, недиагональные члены в (51) не имеют значения: уровни Σ^+ полностью определяются потенциалом U , а уровни Σ^- — потенциалом U' . (Как показано Поплом⁸, этот вывод требует пересмотра, когда мы переходим к рассмотрению спин-орбитального взаимодействия.)

Этот вывод несправедлив также при больших амплитудах поперечных колебаний. В этом случае вращение в плоскости, проходящей через ось молекулы, смешивает электронно-колебательные состояния с различными значениями K .)

Электронно-колебательные волновые функции приобретают также относительно простую форму, когда один из потенциалов, например U' , обладает глубоким минимумом при некотором конечном значении ϱ , а минимум U расположен достаточно далеко от него (см. рис. 1, б). Дресслер и Рамсей³ нашли, что превосходным примером этому служит радикал NH_2 . В этом случае молекула заметно изогнута в наиболее низких электронно-колебательных состояниях, и в этих состояниях вкладом ψ_e в полную волновую функцию можно пренебречь по сравнению с вкладом $\psi_{e'}$. Координата ϱ служит теперь мерой валентного угла в нелинейной молекуле, а P_φ — компонента полного углового импульса относительно главной оси инерции. Полная волновая функция снова представляется простым произведением $\psi_{e'}\chi_{n'}$, а задача об определении уровней энергии решается с помощью обычной теории колебаний вращающейся молекулы.

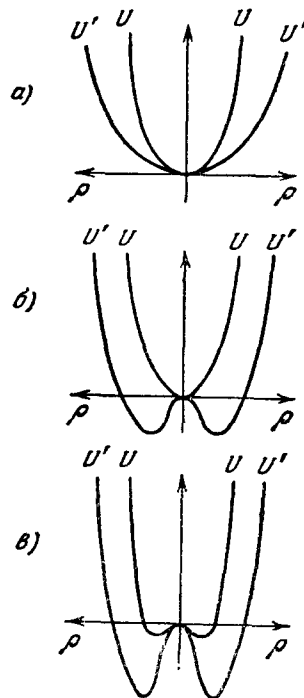


Рис. 1.

Более трудную задачу представляют верхние уровни, когда $K \neq 0$. При анализе этих уровней Попл и Лонге-Хиггинс предположили ⁴, что так как некоторые из уровней при $K=0$, а именно, уровни Σ^+ всецело связаны с верхней кривой U , п р и б л и ж е н н о то же самое может быть справедливо для некоторых из уровней с данным ненулевым значением K . Иначе говоря, волновые функции подобных уровней могут быть весьма близки к тем функциям, которые осуществлялись бы, если бы кривая U' не спускалась вниз, а приближенно совпадала с U . Тем самым, мы приходим к исследованию решений уравнения

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \lambda (1 + \varepsilon) \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_\rho)^2 + P_\varphi^2 + \hbar^2\} - E, \quad i\hbar (M\varrho^2)^{-1} P_\varphi \left| \begin{array}{l} \eta \\ \eta' \end{array} \right. = 0, \\ -i\hbar (M\varrho^2)^{-1} P_\varphi, \quad \frac{1}{2} \lambda (1 - \varepsilon) \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_\rho)^2 + P_\varphi^2 + \hbar^2\} - E \end{aligned} \quad (54)$$

где λ — значение второй производной в е р х н е й кривой U при $\varrho=0$, а ε — параметр возмущения по Реннеру ^{*}). Полагая

$$\left. \begin{aligned} \eta &= \{R_+(\varrho) + R_-(\varrho)\} e^{iK\varphi}, \\ \eta' &= i \{R_+(\varrho) - R_-(\varrho)\} e^{iK\varphi}, \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

из (54) получим

$$\left| \begin{array}{l} \frac{1}{2} \lambda \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_\rho)^2 + \hbar^2 (K-1)^2\} - E, \quad \frac{1}{2} \varepsilon \lambda \varrho^2 \\ \frac{1}{2} \varepsilon \lambda \varrho^2, \quad \frac{1}{2} \lambda \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_\rho)^2 + \hbar^2 (K+1)^2\} - E \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} R_+ \\ R_- \end{array} \right. = 0. \quad (56)$$

Для $\varepsilon=0$ выражение (56) разделяется на два уравнения; их можно рассматривать подобно двум формам радиального уравнения двумерного гармонического осциллятора, когда угловое квантовое число равно $K \mp 1$. Кроме того, эти уравнения имеют совпадающие собственные значения E , если радиальное квантовое число принимает любое из перечисленных ниже значений:

$$v = |K| + 1, \quad |K| + 3, \quad |K| + 5, \dots \quad (57)$$

Поэтому, когда учитывается малое возмущение $\frac{1}{2} \varepsilon \lambda \varrho^2$, обе соответствующие радиальные функции должны вносить в решение уравнения (56) равный вклад, в том смысле, что

$$\left| \begin{array}{l} R_+ \\ R_- \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} R_{v, |K-1|} \\ 0 \end{array} \right| \pm \left| \begin{array}{l} 0 \\ R_{v, |K+1|} \end{array} \right|. \quad (58)$$

Можно показать теперь, что, за исключением малых значений ϱ , функции $R_{v, |K-1|}$ и $R_{v, |K+1|}$ приближенно равны; поэтому если в (58) выбран положительный знак, из уравнения (55) мы найдем, что величина η много больше η' для большинства значений ϱ . Таким образом, подобный выбор знака приводит к такой электронно-колебательной волновой функции, в которой высшие электронные состояния имеют значительно больший вес, чем низшие. (Если мы выберем отрицательный знак в (58), то будет справедливым прямо противоположное утверждение.) По этим причинам, Попл и Лонге-Хиггинс предположили, что колебательные волновые функции η и η' верхних уровней радикала NH_2 имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \eta &= \{R_{v, |K-1|}(\varrho) + R_{v, |K+1|}(\varrho)\} e^{iK\varphi}, \\ \eta' &= i \{R_{v, |K-1|}(\varrho) - R_{v, |K+1|}(\varrho)\} e^{iK\varphi}, \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

^{*}) Рис. 1, а соответствует случаю $|\varepsilon| < 1$.

и, рассчитав затем средние значения гамильтониана (51), вычислили энергии этих уровней. Функция $U(\rho)$, аппроксимированная полиномом четвертой степени, была определена из положения уровней Σ^+ по данным Дресслера и Рамсея; параметры функции $U'(\rho)$, также аппроксимированной полиномом четвертой степени, были найдены по измерениям начала полосы и валентным углам в наиболее низких состояниях. В таблице сравниваются электронно-колебательные уровни энергии, вычисленные подобным образом, а также уровни, найденные Дресслером и Рамсеем экспериментально.

Вычисленные и наблюдаемые (в скобках) значения электронно-колебательных термов в NH_2 . Начало наблюдаемой полосы отнесено примерно к 10 см^{-1} , так как уровни верхних состояний слегка расщеплены как спин-орбитальной связью, так и малой динамической асимметрией, вызванной поперечными колебаниями

ν	Σ^+	Π	Δ	Φ	Γ
3	12,220 (12,280)				
4		12,840			
5	13,650 (13,620)		13,420		
6		14,340 (14,360)			
7	15,160 (15,120)		14,960 (15,030)		14,310
8		15,910 (15,890)		15,540 (15,690)	
9	16,770 (16,740)		16,610 (16,620)		16,110 (16,290)
10		17,570 (17,550)		17,280 (17,290)	
11	18,470 (18,430)		18,340 (18,270)		17,920 (18,060)
12		19,320 (19,380)	19,320	19,070 (29,150)	
13	20,260 (20,310)		20,150 (20,190)		19,800 (19,900)
14		21,170 (22,210)		20,950 (20,980)	
15	22,150 (22,180)		22,050 (22,020)		21,750 (21,760)
16		23,100 (23,080)		22,910	
17	24,120 (24,090)				
18		25,120 (25,050)			

VI. ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА В МОЛЕКУЛАХ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

В предыдущем разделе мы видели, как можно применить общий метод, развитый в гл. IV, к изучению связи между электронным и колебательным движениями в линейной молекуле, находящейся в дважды вырожденном электронном состоянии. Более подробно об этом явлении будет сказано ниже, когда будет изложен менее строгий, но более простой в обращении метод (гл. VII). Но прежде чем перейти к описанию упрощенного метода, я должен вернуться ко второму примеру, упомянутому в начале гл. IV, а именно, дважды вырожденному состоянию E молекулы X_3 , атомы которой находятся в вершинах равностороннего треугольника.

Здесь вводят три координаты колебаний Q_1 и, например, Q_x и Q_y , причем последние можно выбрать действительными. Снова введем полярные координаты, связанные с Q_x и Q_y :

$$Q_x = \varrho \cos \varphi, \quad Q_y = \varrho \sin \varphi; \tag{60}$$

при этом соответствующие импульсы удовлетворяют соотношениям

$$P_x = \cos \varphi P_\varrho - \frac{\sin \varphi}{\varrho} P_\varphi, \quad P_y = \sin \varphi P_\varrho + \frac{\cos \varphi}{\varrho} P_\varphi. \tag{61}$$

Действительные решения электронного волнового уравнения обозначим $\psi_e(Q_1, \varrho, \varphi)$ и $\psi_{e'}(Q_1, \varrho, \varphi)$ и снова отметим, что они более чувствительны

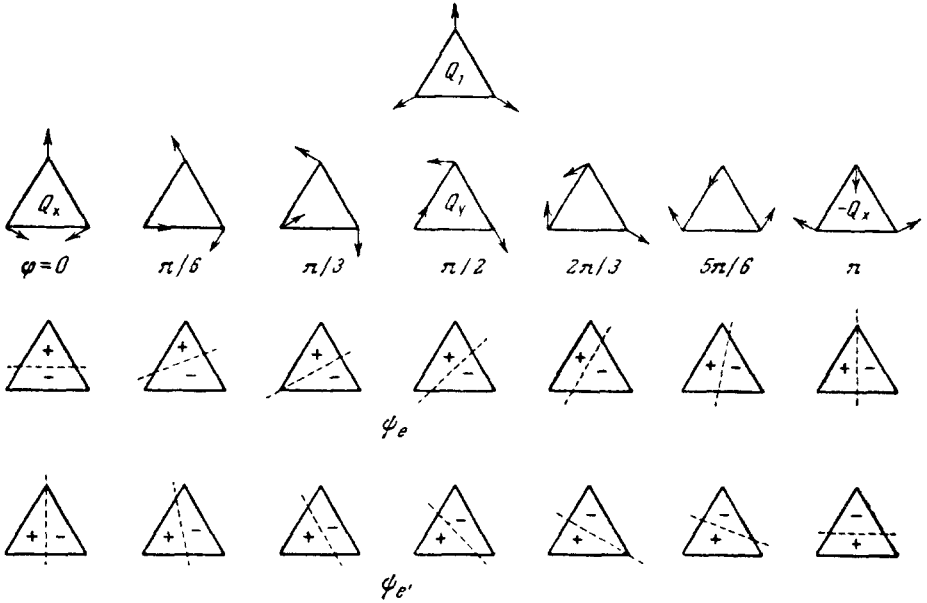


Рис. 2.

к изменениям фазового угла φ , чем к изменениям Q_1 или ϱ . Необходимо, однако, более тщательно исследовать действие P_φ на ψ_e и $\psi_{e'}$, и для этой цели может быть полезен рис. 2. Этот рисунок показывает, как изменяется форма молекулы, когда фазовый угол, соответствующий вырожденным возмущениям, последовательно увеличивается от 0 до π . Схематически изображено также, как по мере этого ψ_e непрерывно переходит в $\psi_{e'}$, а $\psi_{e'}$ — в ψ_e ; при этом предполагается, что амплитуда возмущения мала. Эта диаграмма, конечно, не заменяет строгого доказательства, но достаточно очевидно, что, как будет показано в гл. IX, увеличение фазового угла колебаний на $\delta\varphi$ вызывает линейное преобразование функций ($\psi_e, \psi_{e'}$)

$$\begin{vmatrix} \cos \frac{1}{2} \delta\varphi & \sin \frac{1}{2} \delta\varphi \\ -\sin \frac{1}{2} \delta\varphi & \cos \frac{1}{2} \delta\varphi \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_e(\varphi) \\ \psi_{e'}(\varphi) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_e(\varphi + \delta\varphi) \\ \psi_{e'}(\varphi + \delta\varphi) \end{vmatrix} \tag{62}$$

при условии, что ϱ достаточно мало. Поэтому

$$\left. \begin{aligned} P_\varphi \psi_e &= -ih \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_e = -\frac{ih}{2} \psi_{e'}, \\ P_\varphi \psi_{e'} &= -ih \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{e'} = +\frac{ih}{2} \psi_e, \end{aligned} \right\} \tag{63}$$

в то время как с достаточной точностью *)

$$P_1 \psi_e = P_1 \psi_{e'} = 0, \quad P_\rho \psi_e = P_\rho \psi_{e'}. \quad (64)$$

Из формул (36) и (61) следует, что

$$\sum_v O_v P_v = i\hbar (2M_2 Q^2)^{-1} P_\varphi \quad (65)$$

и

$$\sum_v \int \psi_e \frac{P_v^2}{2M_v} \psi_e dq = \sum_v \int \psi_{e'} \frac{P_v^2}{2M_v} \psi_{e'} dq = (8M_2 Q^2)^{-1} \hbar^2. \quad (66)$$

Таким образом, уравнения (34) приобретают следующий вид:

$$\begin{vmatrix} U_e + (8M_2 Q^2)^{-1} \hbar^2 + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} - \mathcal{E}, & i\hbar (2M_2 Q^2)^{-1} P_\varphi \\ -i\hbar (2M_2 Q^2)^{-1} P_\varphi, & U_{e'} + (8M_2 Q^2)^{-1} \hbar^2 + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} - \mathcal{E} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \chi_n \\ \chi_{n'} \end{vmatrix} = 0, \quad (67)$$

где потенциалы U_e и $U_{e'}$ определяются формулами

$$U_e(Q) = U_e^*(Q) - \frac{\hbar^2}{8M_2 Q^2}, \quad U_{e'} = U_{e'}^*(Q) - \frac{\hbar^2}{8M_2 Q^2} \quad (68)$$

и являются непрерывными функциями координат Q_v , несущественно отличаясь от $W_e(Q)$ и $W_{e'}(Q)$.

Как показано на примере эффекта Реннера, хорошим приближением часто служит разделение колебаний по координатам (Q_x, Q_y) от колебаний Q_1 . В этом случае электронно-колебательная волновая функция имеет вид

$$\Psi = \eta_1(Q_1) \{ \eta_2(q, \varphi) \psi_e(q; Q) + \eta_2'(q, \varphi) \psi_{e'}(q; Q) \}, \quad (69)$$

а колебательные множители (η_2, η_2') получаются решением двух связанных уравнений

$$\begin{vmatrix} U(q, \varphi) + (2M_2 Q^2)^{-1} \left\{ (Q P_\rho)^2 + P_\varphi^2 + \frac{1}{4} \hbar^2 \right\} - E, & i\hbar (2M_2 Q^2)^{-1} P_\varphi \\ -i\hbar (2M_2 Q^2)^{-1} P_\varphi, & U'(q, \varphi) + (2M_2 Q^2)^{-1} \left\{ (Q P_\rho)^2 + P_\varphi^2 + \frac{1}{4} \hbar^2 \right\} - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \eta \\ \eta' \end{vmatrix} = 0, \quad (70)$$

в которых $U(q, \varphi)$ и $U'(q, \varphi)$ найдены минимизацией $U_e(Q)$ и $U_{e'}(Q)$ по отношению к Q_1 и вычитанием U^0 . (В формуле (70) у величин η_2, η_2' и M_2 опущен индекс 2.) Заметим, между прочим, что U и U' будут зависеть от φ ; вместе с тем согласно симметрии должны быть инвариантны по отношению к увеличению φ на величину $\frac{2}{3}\pi$.

Существует близкая аналогия между уравнением (70) и соответствующим уравнением (51), описывающим эффект Реннера. В двух отношениях, однако, есть различие. С одной стороны, в эффекте Реннера обе потенциальные поверхности, как U , так и U' , обладают экстремумом при $q = 0$, причем в этой точке должны совпадать и их значения; в остальном никакой детальной связи между U и U' нет. В эффекте Яна — Теллера поверхности U и U' близко связаны, поскольку, как легко видеть из рис. 2, волновые функции $\psi_e(Q_1, q, \varphi)$ и $\psi_{e'}(Q_1, q, \varphi - \pi)$ должны плавно переходить друг в друга при стремлении к нулю величины q . В самом

*) Ошибки, вносимые формулой (64), сравнимы с погрешностями при пренебрежении различием между U_e и W_e для невырожденного случая.

деле, если мы распространим определение $U(\varrho, \varphi)$ на отрицательные значения ϱ согласно уравнению

$$U(-\varrho, \varphi) = U'(\varrho, \varphi - \pi) \quad (\varrho > 0), \quad (71)$$

то функция $U(\varrho, \varphi)$ должна плавно изменяться по мере того, как φ , при постоянном ϱ , переходит от положительных значений к отрицательным; но, с другой стороны, мы не можем сделать никаких общих утверждений относительно производных той или иной функции. В общем, как впервые было показано Яном и Теллером, первые производные $\left(\frac{\partial U}{\partial \varrho}\right)_{\varrho=0}$ и $\left(\frac{\partial U'}{\partial \varrho}\right)_{\varrho=0}$ (которые должны быть равны по величине и противоположны по знаку) при $\varrho = 0$ не исчезают. Поэтому если ядра достаточно тяжелы, молекула, спустившись по той из энергетических поверхностей, которая обладает отрицательным значением производной $\left(\frac{\partial U}{\partial \varrho}\right)_{\varrho=0}$, будет подвержена постоянной деформации.

С другой стороны, различие эффектов Яна — Теллера и Реннера заключено в самих электронно-колебательных волновых функциях. В рассмотренном выше эффекте Реннера изменение действительных электронных волновых функций ψ_e и $\psi_{e'}$ следовало за вращением плоскости изогнутой молекулы и при повороте на угол 2π возвращалось к своему первоначальному значению без изменения знака. Поэтому колебательные функции η и η' представляли собой обычные однозначные функции ϱ и φ . Вместе с тем, как ясно из рис. 2, в случае эффекта Яна — Теллера непрерывное увеличение φ вплоть до угла 2π при постоянном ϱ вызывает изменение знаков как ψ_e , так и $\psi_{e'}$. Поскольку при этом волновая функция должна быть однозначно определенной, то, следовательно, как η , так и η' должны изменять знаки при монотонном изменении φ на угол 2π , подобно выражению $e^{\frac{1}{2}i\varphi}$.

Несмотря на то, что, как уже было отмечено, U и U' изменяются в зависимости от φ и ϱ , тем не менее, для малых ϱ главный член каждой из этих функций не зависит от фазы, т. е. представляет собой функцию одного только ϱ . Поэтому в хорошем приближении можно иногда пренебречь зависимостью U и U' от фазы; в этом случае уравнение (70) показывает, что в качестве η и η' можно взять собственные функции P_φ , соответствующие, допустим, собственным значениям $\hbar j$. Здесь играет значительную роль вывод предыдущего параграфа, а именно: так как η и η' меняют знак при монотонном изменении φ на 2π , то j должно быть полуцелым, т. е. допустимы значения

$$j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots \quad (72)$$

Подстановка

$$\eta - i\eta' = \eta_+ e^{i\varphi/2}; \quad \eta + i\eta' = \eta_- e^{-i\varphi/2} \quad (73)$$

приводит систему уравнений к иному виду:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(U+U') + (2M\varrho^2)^{-1} \{(Q P_\varrho)^2 + P_\varphi^2\} - E, & \frac{1}{2}(U-U') e^{-i\varphi} \\ \frac{1}{2}(U-U') e^{i\varphi}, & \frac{1}{2}(U+U') + (2M\varrho^2)^{-1} \{(Q P_\varrho)^2 + P_\varphi^2\} - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \eta_+ \\ \eta_- \end{vmatrix} = 0. \quad (74)$$

Эта система двух уравнений, которая получена в предположении, что U и U' не зависят от φ , сводится, если поверхности U и U' совпадают,

к двум альтернативным уравнениям, одно из которых определяет η_+ , а другое η_- . При практическом расчете они более удобны, чем уравнения (70), и мы еще вернемся к ним в гл. IX, после того как будет изложена упрощенная модель эффекта Яна — Теллера.

VII. УПРОЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ. ЭФФЕКТ РЕННЕРА

В главах IV—VI мы видели, как получается волновое уравнение для колебаний в вырожденном электронном состоянии в приближении, сравнимом с приближением Борна — Оппенгеймера для невырожденных электронных состояний. В этом разделе я опишу упрощенную модель взаимодействия между электронным и колебательным движениями, основанную на простом адиабатическом приближении, изложенном в гл. III, хотя это и представляется шагом назад. Причины, побуждающие к этому, таковы: а) упрощенная модель легче поддается грубому количественному расчету и б) она более ясным путем приводит к правилам отбора, которые справедливы в этой новой ситуации. Кроме того, современные работы, касающиеся эффектов Яна — Теллера и Реннера, основаны именно на модели, к которой я перехожу.

Основное предположение упрощенной модели состоит в том, что электронно-колебательная волновая функция вырожденного электронного состояния представляется в виде

$$\Psi(q, Q) = \psi_e^0(q) \chi_n(Q) + \psi_{e'}^0(q) \chi_n(Q), \quad (75)$$

где, как в гл. III, ψ_e^0 и $\psi_{e'}^0$ — электронные волновые функции (в данном случае вырожденные), соответствующие некоторой заданной симметричной конфигурации Q^0 :

$$H(Q^0) \psi^0(q) = \left[\sum_e \frac{p_e^2}{2m_e} + V(q, Q^0) \right] \psi^0(q) = W^0 \psi^0(q). \quad (76)$$

В противоположность функциям (ψ_e , $\psi_{e'}$) гл. III, функции (ψ_e^0 , $\psi_{e'}^0$) не зависят от Q . Более того, конфигурация Q^0 не обязательно равновесная, но она должна обладать симметрией, достаточной, чтобы вырождение не было случайным. Выражение (75) более общее, чем (20), поскольку оно учитывает сильное наложение ψ_e^0 и $\psi_{e'}^0$, когда конфигурация отличается от Q^0 , но менее общее, чем (28), поскольку пренебрегается вкладами в $\psi_e(q; Q)$ и $\psi_{e'}(q; Q)$ иных электронных функций ψ_e^j . Однако последний недостаток значительно менее важен, чем указанное преимущество, и мы применим формулу (75) за разумное исходное приближение.

Мы требуем, чтобы ψ_e^0 и $\psi_{e'}^0$ были ортогональны, но это оставляет еще значительный произвол в их выборе. В рассматриваемом случае все точечные группы, имеющие дважды вырожденные неприводимые представления, должны содержать по крайней мере один элемент, порядок симметрии которого больше двух (например, C_3 или S_4). Обозначая подобный элемент через C , мы можем придать ψ_e^0 и $\psi_{e'}^0$ комплексную форму ψ_+ и ψ_- , обладающую следующими свойствами:

$$C\psi_+ = \omega\psi_+, \quad C\psi_- = \omega^*\psi_-, \quad (77)$$

где ω — некоторое комплексное число, модуль которого равен единице. Выражение (75) запишем в следующем виде:

$$\Psi = \psi_+ \chi_+(Q) + \psi_- \chi_-(Q). \quad (78)$$

Теперь нам предстоит найти и решить уравнения для χ_+ и χ_- .

Так как ψ_+ и ψ_- — комплексные, комплексными будут также и колебательные функции $\chi_+(Q)$ и $\chi_-(Q)$. Определяющие их уравнения находятся с помощью вариационного принципа; способ получения этих уравнений обычен. Мы рассматриваем вариацию

$$\delta \int \int \Psi \left[H(Q) + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} \right] \Psi dq dQ = \mathcal{E} \delta \int \int \Psi^2 dq dQ \quad (79)$$

и приравниваем множители при $\delta\chi_+(Q)$ и $\delta\chi_-(Q)$ с обеих сторон этого уравнения, учитывая, что в данном случае оператор кинетической энергии ядер коммутирует с ψ_+ и с ψ_- , поскольку функции ψ_+ и ψ_- фиксированы. В результате находим два связанных уравнения

$$\begin{vmatrix} \int \psi_+^* H(Q) \psi_+ dq + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} - \mathcal{E}, & \int \psi_+^* H(Q) \psi_- dq \\ \int \psi_-^* H(Q) \psi_+ dq, & \int \psi_-^* H(Q) \psi_- dq + \sum_v \frac{P_v^2}{2M_v} - \mathcal{E} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{vmatrix} = 0. \quad (80)$$

Наиболее подходящий способ исследования этих уравнений состоит в том, что четыре матричных элемента

$$\int \psi_{\pm}^* H(Q) \psi_{\pm} dq$$

разлагаются в ряд Тейлора по координатам ядер и пренебрегается всеми членами третьего порядка (сама модель не достаточно строга, чтобы придавать значение более тщательному решению). Существуют различные виды ядерных координат. Мы не будем рассматривать те из них, которые относятся к поступательному движению и вращениям. Координаты невырожденных колебаний можно считать действительными; под действием оператора S они либо сохраняют, либо изменяют знак на противоположный. Наоборот, координаты вырожденных колебаний более удобно выбрать в виде двух комплексно-сопряженных координат (Q_{v+} , Q_{v-}), обладающих следующими трансформационными свойствами:

$$S Q_{v+} = \omega_v Q_{v+}, \quad S Q_{v-} = \omega_v^* Q_{v-}, \quad (81)$$

где ω_v — комплексное число, модуль которого равен единице (вообще говоря, ω_v отлично от ω).

Этот метод проще всего понять на двух примерах, уже исследованных выше, а именно — при эффекте Реннера в линейной трехатомной молекуле и при эффекте Яна — Теллера в молекуле X_3 . Этим методом мы сможем получить оптические правила отбора, а также изучить влияние спин-орбитальной связи на энергетические уровни. Конец этого раздела, а также следующий раздел посвящены эффекту Реннера; к эффекту Яна — Теллера мы вернемся в гл. IX.

Координаты невырожденных колебаний линейной трехатомной молекулы обозначим, как и ранее, через Q_1 и Q_2 , а комплексно-сопряженные координаты поперечных колебаний — (Q_+ , Q_-). Произведем, далее, разложение матричных элементов:

$$\int \psi_+^* H(Q) \psi_+ dq = W^0 + \sum_v W_v Q_v + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_v W_{\mu v} Q_{\mu} Q_v, \quad (82)$$

$$\int \psi_-^* H(Q) \psi_- dq = V^0 + \sum_v V_v Q_v + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_v V_{\mu v} Q_{\mu} Q_v, \quad (83)$$

где каждое суммирование производится по индексам 1, 2, + и —. Соответствующие разложения для

$$\int \psi_-^* H(Q) \psi_- dq \quad \text{и} \quad \int \psi_+^* H(Q) \psi_+ dq$$

комплексно-сопряжены предыдущим.

Здесь $H(Q)$ — полностью симметричный оператор, и, следовательно, он не изменяется при операции C , в качестве которой мы можем выбрать вращение на угол ϕ относительно молекулярной оси. Кроме того, при операции C множители ψ_+^* и ψ_+ в формуле (82) переходят в $\omega^* \psi_+^*$ и $\omega \psi_+$ соответственно. Поэтому левая часть этой формулы инвариантна по отношению к операции C и, следовательно, то же самое должно быть справедливым для каждого члена в правой части формулы. Но в правой части формулы коэффициенты W_ν и $W_{\mu\nu}$ — постоянные, которые операцией C изменить нельзя; следовательно, если при операции C изменяется Q_ν , то должно обращаться в нуль W_ν , а если изменяется $Q_\mu Q_\nu$, должно обращаться в нуль $W_{\mu\nu}$. Поэтому сохраняются только следующие члены:

$$W^0, \quad W_1 Q_1, \quad W_2 Q_2, \quad \frac{1}{2} Q_1^2 W_{11}, \quad \frac{1}{2} W_{22} Q_2^2, \quad W_{12} Q_1 Q_2, \quad W_{+-} Q_+ Q_-.$$

Если, далее, мы предположим, что молекула остается стабильной при изменениях Q_1 и Q_2 , то соответствующим линейным преобразованием этих координат мы можем исключить члены $W_1 Q_1$, $W_2 Q_2$ и $W_{12} Q_1 Q_2$ и, таким образом, получим

$$\int \psi_+^* H(Q) \psi_+ dq = W^0 + \frac{1}{2} Q_1^2 W_{11} + \frac{1}{2} W_{22} Q_2^2 + W_{+-} Q_+ Q_- \quad (84)$$

Подобные доводы можно привести также, чтобы упростить выражение (83). В этом случае в результате операции C левая часть формулы (83) умножается на ω^2 . Трансформационный множитель для Q_+ равен

$$\omega_3 = e^{i\phi}, \quad (85)$$

в то время как для ψ_+ он равен

$$\omega = e^{i\Lambda\phi}, \quad (86)$$

где Λ — квантовое число проекции электронного углового момента на ось молекулы. Поэтому для электронного состояния Π ($|\Lambda| = 1$) уравнение (83) приводится к виду

$$\int \psi_-^* H(Q) \psi_+ dq = \frac{1}{2} V_{++} Q_+^2, \quad (87)$$

тогда как при любом ином ненулевом значении Λ в этом матричном элементе не исчезают только те члены, которые содержат четвертую и более высокие степени координат поперечных колебаний; но ими можно пренебречь. Следовательно, во втором порядке по координатам колебаний перекрестные члены в уравнении (80) не исчезают только для электронных состояний Π . Поэтому в последующем мы полагаем, что $|\Lambda| = 1$.

Так как оператор кинетической энергии в уравнении (80) и потенциальная энергия в формулах (84) и (87) не включают перекрестных членов между Q_1 , Q_2 и Q_\pm , электронно-колебательную волновую функцию можно разложить на отдельные произведения:

$$\Psi = \eta_1(Q_1) \eta_2(Q_2) \{ \eta_+(Q_+, Q_-) \psi_+ + \eta_-(Q_+, Q_-) \psi_- \}. \quad (88)$$

В этом случае уравнения, определяющие колебательные функции, таковы:

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{1}{2} \left(W_{11} Q_1^2 + \frac{P_1^2}{M_1} \right) - E_1 \right] \eta_1 &= 0, \\ \left[\frac{1}{2} \left(W_{22} Q_2^2 + \frac{P_2^2}{M_2} \right) - E_2 \right] \eta_2 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (89)$$

$$\left| \begin{array}{l} W_{+-} Q_+ Q_- + \frac{2P_+ P_-}{M_3} - E_3, \quad \frac{1}{2} V_{--} Q_-^2 \\ \frac{1}{2} V_{++} Q_+^2, \quad W_{+-} Q_+ Q_- + \frac{2P_+ P_-}{M_3} - E_3 \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \eta_+ \\ \eta_- \end{array} \right| = 0, \quad (90)$$

$$\mathcal{E} = W^0 + E_1 + E_2 + E_3, \quad (91)$$

где $2P_+ P_- / M_3$ — кинетическая энергия поперечных колебаний. Преобразуя эти уравнения к полярным координатам ϱ , φ согласно формуле

$$Q_{\pm} = \varrho e^{\pm i\varphi} \quad (92)$$

и считая η_+ и η_- функциями ϱ и φ , получим

$$\left| \begin{array}{l} W_{+-} \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_{\rho})^2 + P_{\varphi}^2\} - E, \quad \frac{1}{2} V_{--} \varrho^2 e^{-2i\varphi} \\ \frac{1}{2} V_{++} \varrho^2 e^{2i\varphi}, \quad W_{+-} \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_{\rho})^2 + P_{\varphi}^2\} - E \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \eta_+ \\ \eta_- \end{array} \right| = 0, \quad (93)$$

где индексы у M_3 и E_3 опущены. Выбирая относительные фазы ψ_+ и ψ_- так, чтобы V_{++} и V_{--} были действительными и, следовательно, равными, мы увидим, что уравнениям (93) можно удовлетворить, полагая

$$\eta_+(\varrho, \varphi) = R_+(\varrho) e^{i(K-1)\varphi}, \quad \eta_-(\varrho, \varphi) = R_-(\varrho) e^{i(K+1)\varphi}, \quad (94)$$

где R_+ и R_- — решения обычных дифференциальных уравнений

$$\left| \begin{array}{l} \frac{1}{2} \lambda \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_{\rho})^2 + \hbar^2 (K-1)^2\} - E, \quad \frac{1}{2} \varepsilon \lambda \varrho^2 \\ \frac{1}{2} \varepsilon \lambda \varrho^2, \quad \frac{1}{2} \lambda \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_{\rho})^2 + \hbar^2 (K+1)^2\} - E \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} R_+ \\ R_- \end{array} \right| = 0. \quad (95)$$

Здесь, чтобы показать формальную тождественность уравнений (96) и (56), введены обозначения

$$W_{+-} = \frac{1}{2} \lambda, \quad V_{++} = V_{--} = \varepsilon \lambda. \quad (96)$$

Смысл уравнений (93) и (95) можно пояснить следующим образом. Если в перекрестном члене $\frac{1}{2} \varepsilon \lambda \varrho^2$ величина ε равна нулю, то уравнение (93) приводит к двум независимым классам решений, а именно:

$$\left| \begin{array}{l} \eta_+ \\ \eta_- \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} \eta_{v,l} \\ 0 \end{array} \right| \quad \text{или} \quad \left| \begin{array}{l} 0 \\ \eta_{v,l} \end{array} \right|,$$

где

$$\eta_{v,l} = R_{v|l}(\varrho) e^{il\varphi}, \quad v - |l| = 0, 2, 4, \dots \quad (97)$$

— волновые функции двумерного изотропного гармонического осциллятора. Таким образом, в отсутствие связи полной системой электронно-колебательных функций служит набор функций

$$\langle v, l, \Lambda | \varrho, \varphi, q \rangle = \eta_{v,l}(\varrho, \varphi) \psi_{\pm}(q)$$

с любыми целыми значениями l и $\Lambda = \pm 1$. Получаемая таким образом схема энергетических уровней показана на рис. 3, где совокупность цифр

(v, l, Λ) указывает возможные значения этих квантовых чисел. Если мы введем возмущение $V_{++} = V_{--}$, то, как показывает формула (94), η_+ или η_- нельзя уже считать равными нулю. Тем не менее, если η_+ , относящиеся к ψ_+ , соответствует значению углового момента $l = K - 1$, то η_- , относящиеся к ψ_- , должно соответствовать значению $l = K + 1$. Таким образом, оба члена электронно-колебательной волновой функции обладают одной и той же величиной

$$K = \Lambda + l. \tag{98}$$

Это показывает, что сумма электронного и колебательного угловых моментов остается хорошим квантовым числом, хотя ни один из них по отдельности не сохраняется.

Как указано в гл. V, уравнение (95) легко решается, если $K = 0$. Рассматривая вместо R_+ и R_- их сумму и разность, найдем

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} \lambda (1 + \varepsilon) \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_\rho)^2 + \hbar^2\} - E, & 0 \\ 0, & \frac{1}{2} \lambda (1 - \varepsilon) \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_\rho)^2 + \hbar^2\} - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} R_+ + R_- \\ R_+ - R_- \end{vmatrix} = 0. \tag{99}$$

Отсюда видно, что либо обращается в нуль разность этих функций, а энергия становится равной энергии двумерного осциллятора, обладающего силовой постоянной $\lambda (1 + \varepsilon)$ и находящегося в состоянии с единичным значением углового импульса, либо обращается в нуль их сумма, а энергия равняется энергии осциллятора с силовой постоянной $\lambda (1 - \varepsilon)$. Эти решения приводят соответственно к уровням Σ^+ и Σ^- ; напомним, что эти уровни уже рассматривались в гл. V.

Когда K не равно нулю, удобно разложить η_+ и η_- по функциям гармонического осциллятора $\eta_{v, l}$:

$$\left. \begin{aligned} \eta_+ &= a_1 \eta_{K-1, K-1} + a_3 \eta_{K+1, K-1} + a_5 \eta_{K+3, K-1} + \dots, \\ \eta_- &= a_2 \eta_{K+1, K+1} + a_4 \eta_{K+3, K+1} + a_6 \eta_{K+5, K+1} + \dots, \end{aligned} \right\} \tag{100}$$

где для простоты предположено, что K положительно. Функции, входящие в правую часть разложения (100), удовлетворяют уравнению

$$\left[\frac{1}{2} \lambda \varrho^2 + (2M\varrho^2)^{-1} \{(\varrho P_\rho)^2 + P_\varphi^2\} - E_{v, l} \right] \eta_{v, l} = 0, \tag{101}$$

причем

$$E_{v, l} = (v + 1) \hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}}. \tag{102}$$

Таким образом, уравнение (93) приобретает матричную форму

$$\begin{vmatrix} K\hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} - E, & H_{12}, & H_{13}, & \dots \\ H_{21}, & (K + 2)\hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} - E, & H_{23}, & \dots \\ H_{31}, & H_{32}, & (K + 2)\hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} - E, & \dots \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{vmatrix} = 0, \tag{103}$$

где, например, H_{12} — матричный элемент оператора $\frac{1}{2} \varepsilon \lambda \varrho^2 e^{-2i\varphi}$, вычисляемый с помощью функций $\eta_{K-1, K-1}$ и $\eta_{K+1, K+1}$.

Эти матричные элементы приведены в работе Реннера; им показано также, каким образом можно, пользуясь теорией возмущений, получить приближенные решения уравнения (103) и найти несколько первых собственных значений для целого ряда величин ε при $K = 1$. В первом порядке по возмущению наиболее низкое собственное значение равно $K\hbar\sqrt{\lambda/M}$; все остальные собственные значения энергии образуют две группы:

$$\hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} \{ (K + 2p) \pm \varepsilon \sqrt{K + p^2} \} \quad (p = 1, 2, 3, \dots). \quad (104)$$

Несмотря на то, что выражение (104) — лишь приближенное, оно подчеркивает тот важный факт, что когда ε отлично от нуля, расстояние между различными соседними электронно-колебательными уровнями

Значения K :	-3	-2	-1	0	1	2	3
			<u>(2, -2, 1)</u>		<u>(2, 0, 1)</u>		<u>(2, 2, 1)</u>
	<u>(2, -2, -1)</u>		<u>(2, 0, -1)</u>		<u>(2, 2, -1)</u>		
				<u>(1, -1, 1)</u>		<u>(1, 1, 1)</u>	
		<u>(1, -1, -1)</u>		<u>(1, 1, -1)</u>			
			<u>(0, 0, -1)</u>		<u>(0, 0, 1)</u>		
Симметрия электронно-колебательных состояний:	Φ	Δ	Π	Σ	Π	Δ	Φ

Рис. 3.

энергии неодинаково. Каждые два уровня, которые на рис. 3 вырождены, расщепляются под влиянием недиагональных членов, и это расщепление увеличивается как с увеличением квантового числа v , так и с увеличением углового момента колебаний K . Вторая особенность относится к оптическим правилам запрета для переходов между уровнями, и эту особенность проще всего увидеть на примере, когда переход происходит в одно из двух наиболее низких состояний, представленных на рис. 3. При отсутствии всякой связи, перпендикулярный переход, например из состояния $(0, 0, 1)$, будет возможен в два состояния: $(1, -1, 1)$ и $(1, 1, 1)$. Но если учесть связь, то как в начальном, так и в конечном состоянии произойдет наложение всех электронно-колебательных уровней с одним и тем же значением K , так что правило отбора $\Delta v = 1$, $\Delta l = \pm 1$ заменится значительно менее жестким правилом $\Delta K = 1$, которое допускает возникновение бесконечного числа обертонов (конечно, низкой интенсивности, если параметр ε мал).

VIII. ЭФФЕКТ РЕННЕРА ПРИ НАЛИЧИИ СПИН-ОРБИТАЛЬНОЙ СВЯЗИ

Если трехатомная молекула в электронном состоянии Π обладает ненулевым значением электронного спина, то будет существовать определенная связь между спином и угловым орбитальным моментом электронов, так же как и между электронным и колебательным угловыми моментами. Попл⁹ недавно развил теорию этого эффекта, рассмотрев прежде всего случай, когда спин-орбитальная связь того же самого поряд-

ка, что и электронно-колебательное взаимодействие, но много меньше, чем расстояние между уровнями, представленными на рис. 3. Если мы на некоторое время отвлечемся от поперечных колебаний, положение будет очень близким к случаю А связи по Гунду для двухатомных молекул, когда в результате спин-орбитального взаимодействия электронный спин квантуется по направлению молекулярной оси, так что соответствующий член гамильтониана имеет вид

$$H_S = \zeta \Lambda \Sigma, \quad (105)$$

где ζ — некоторая постоянная, а Σ — компонента электронного спина вдоль молекулярной оси. Влияние H_S , который диагонален в представлении (v, l, Λ, Σ) , приводит к расщеплению каждого из уровней, представленных на рис. 3, на систему равноотстоящих подуровней. Для простоты, мы предполагаем, что $|\Sigma| = 1/2$, и поэтому компоненты каждого дублета отделены друг от друга на постоянную величину ζ . Так как вся остальная часть гамильтониана коммутирует с H_S , мы можем считать, что для каждого электронного состояния Σ остается хорошим квантовым числом. Тогда, при $K = 0$, энергия наиболее низкого дублета в первом порядке теории возмущений равна

$$|K| \hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} + \zeta \Lambda \Sigma, \quad \Lambda = \pm 1, \quad \Sigma = \pm \frac{1}{2}. \quad (106)$$

Что касается всех остальных уровней, то взаимодействовать могут только те из них, которые относятся к одним и тем же значениям K и Σ , а наиболее существенным это взаимодействие оказывается между уровнями, вырожденными при $\varepsilon = 0$. При $K > 0$ энергия состояний $(K + 2p - 1, K + 1, -1, \Sigma)$ и $(K + 2p - 1, K - 1, 1, \Sigma)$, возмущенных спиновым взаимодействием, равна (без соответствия)

$$\hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} (K + 2p) \pm \frac{1}{2} \zeta,$$

а электронно-колебательное взаимодействие между этими состояниями согласно формуле Реннера составляет

$$\hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} \varepsilon \sqrt{K + p^2}.$$

Итак, учитывая как спин-орбитальное, так и электронно-колебательное взаимодействие, найдем, что энергия расщепления уровней определяется корнями квадратного уравнения

$$\left| \begin{array}{cc} \hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} (K + 2p) + \frac{1}{2} \zeta - E, & \hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} \varepsilon \sqrt{K + p^2} \\ \hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} \varepsilon \sqrt{K + p^2}, & \hbar \sqrt{\frac{\lambda}{M}} (K + 2p) - \frac{1}{2} \zeta - E \end{array} \right| = 0. \quad (107)$$

Как было указано Поплом, в этом случае невозмущенные состояния входят в возмущенные с неодинаковым весом даже при $K = 0$ и поэтому в присутствии спин-орбитального взаимодействия исчезают характерные отличия Σ^+ и Σ^- уровней. Примером, когда возникает подобное положение, служит, по-видимому, радикал NCO, недавно исследованный экспериментально Диксоном⁹.

IX. УПРОЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ЭФФЕКТА ЯНА — ТЕЛЛЕРА

Упрощенную модель, изложенную в начале гл. VII, применим теперь ко второму из двух рассматриваемых примеров, а именно — к треугольной молекуле X_3 в электронном состоянии E' . Что касается координат

колебаний, то координату полностью симметричного колебания мы обозначим Q_1 , а две действительные координаты (Q_x , Q_y) вырожденных колебаний заменим комплексно-сопряженными

$$Q_+ = Q_x + iQ_y, \quad Q_- = Q_x - iQ_y. \quad (108)$$

Возвращаясь снова к рис. 2, легко проверить, что вращение по часовой стрелке всего треугольника на угол $2\pi/3$ (что назовем операцией C) вызывает следующие преобразования координат (Q_+ , Q_-):

$$CQ_+ = \omega_2 Q_+, \quad CQ_- = \omega_2^* Q_-, \quad (109)$$

где $\omega_2 = e^{\frac{2\pi i}{3}}$. Так как в выражении

$$C\psi_+ = \omega\psi_+, \quad C\psi_- = \omega^*\psi_- \quad (110)$$

трансформационный множитель ω также равен $\exp(2\pi i/3)$, мы можем опустить индекс у ω_2 .

Возвращаясь к уравнению (80), мы исходим, как и ранее, из разложения матричных элементов по степеням нормальных координат:

$$\int \psi_+^* H(Q) \psi_+ dq = W^0 + \sum_{\nu} W_{\nu} Q_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} W_{\mu\nu} Q_{\mu} Q_{\nu}, \quad (111)$$

$$\int \psi_-^* H(Q) \psi_- dq = V^0 + \sum_{\nu} V_{\nu} Q_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} V_{\mu\nu} Q_{\mu} Q_{\nu}, \quad (112)$$

где каждое суммирование производится по индексам 1 , $+$ и $-$. Каждый член в правой части формулы (111) должен быть инвариантен при операции C , поскольку инвариантна левая часть формулы. Кроме того, соответствующим выбором начала координат Q_1 можно исключить член $W_1 Q_1$, но это возможно только в том случае, когда молекула стабильна по отношению к симметричным искажениям. Отсюда следует, что (111) сводится к выражению

$$\int \psi_+^* H(Q) \psi_+ dq = W^0 + \frac{1}{2} W_{11} Q_1^2 + W_{+-} Q_+ Q_-. \quad (113)$$

С другой стороны, при операции C левая часть формулы (112) умножается на ω^2 . Так как $\omega^3 = 1$, формула (112) приводится к выражению

$$\int \psi_-^* H(Q) \psi_- dq = V_- Q_- + \frac{1}{2} V_{++} Q_+^2. \quad (114)$$

С этого момента мы не будем принимать во внимание члены W^0 и $\frac{1}{2} W_{11} Q_1^2$ и не будем говорить о Q_1 , так как колебания по координатам (Q_+ , Q_-) отделяются, согласно гл. VII, от всех остальных выражений.

Прежде чем перейти к электронно-колебательной задаче, полезно сравнить электронные волновые функции этого раздела с действительными электронными волновыми функциями, рассмотренными в гл. VI. Приближение (78), на котором основано настоящее рассмотрение, приводит к представлению $\psi_e(q, Q)$ и $\psi_{e'}(q, Q)$ в виде линейных комбинаций функций ψ_+ и ψ_- . Согласно вариационному принципу необходимые коэффициенты и соответствующие электронные потенциалы U и U' в этом случае должны быть собственными векторами и собственными значениями матрицы

$$\begin{vmatrix} W_{+-} Q_+ Q_-, & V_+ Q_+ + \frac{1}{2} V_{--} Q_-^2 \\ V_- Q_- + \frac{1}{2} V_{++} Q_+^2, & Q_+ Q_- W_{+-} \end{vmatrix}. \quad (115)$$

Переходя к полярным координатам (ρ, φ) , определяемым соотношениями

$$Q_+ = \rho e^{i\varphi}, \quad Q_- = \rho e^{-i\varphi}, \quad (116)$$

мы получим $U, U' = W_{+-}\rho^2 \pm |V_+\rho e^{i\varphi} + \frac{1}{2}V_{--}\rho^2 e^{-2i\varphi}|$, что во втором порядке по ρ дает

$$U, U' = W_{+-}\rho^2 \pm \left(V_+\rho + \frac{1}{2}V_{--}\rho^2 \cos 3\varphi \right). \quad (117)$$

Соответствующие собственные функции $\psi_e(q, Q)$ и $\psi_{e'}(q, Q)$ равны

$$\psi_e = (e^{\frac{i}{2}\vartheta} \psi_+ + e^{-\frac{i}{2}\vartheta} \psi_-) \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \psi_{e'} = i (e^{\frac{i}{2}\vartheta} \psi_+ - e^{-\frac{i}{2}\vartheta} \psi_-) \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (118)$$

где ϑ — амплитуда выражения

$$V_+\rho e^{i\varphi} + \frac{1}{2}V_{--}\rho^2 e^{-2i\varphi}.$$

Формула (118) подтверждает замечание, высказанное в гл. VI, что действительные функции ψ_e и $\psi_{e'}$ изменяют знак по мере монотонного увеличения угла φ на 2π при фиксированном ρ . Если ρ мало, то ϑ примерно равно

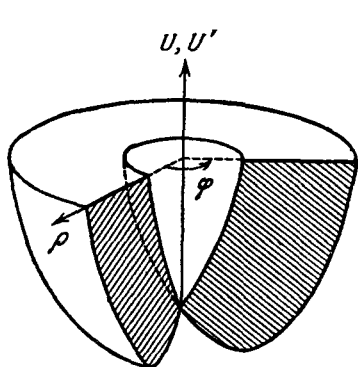


Рис. 4.

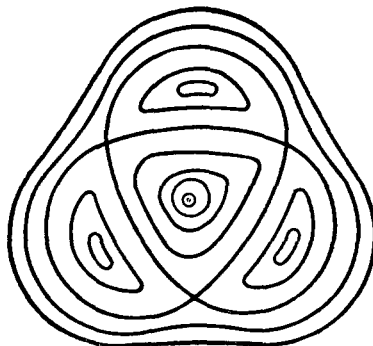


Рис. 5.

φ и легко проверить, что согласно высказанному утверждению приращение $\delta\varphi$ вызывает преобразование функций (62).

Кроме того, два потенциала, определяемые формулой (117), обладают как раз теми общими свойствами, которые мы требовали в гл. VI от более точных потенциальных поверхностей U и U' . Они образуют два листа непрерывной поверхности, которые при $\rho = 0$ пересекаются подобно двойному конусу; единство этих поверхностей проявляется в соотношении

$$U'(\rho, \varphi) = U(-\rho, \varphi - \pi). \quad (119)$$

Если V_{--} равно нулю, то поверхность (U, U') образуется вращением параболы относительно оси, лежащей в ее плоскости, но не проходящей через вершинную часть (рис. 4). Наличие члена, содержащего $\cos 3\varphi$, приводит к тройному барьеру при прохождении по дну поверхности. На рис. 5 показана контурная диаграмма нижнего листка поверхности в том случае, когда V_{--} не исчезает.

Вернемся теперь к электронно-колебательной задаче. причем для краткости примем обозначения гл. VI

$$W_{+-} = \frac{1}{2}\lambda, \quad V_+ = V_- = k, \quad V_{--} = V_{++} = g. \quad (120)$$

Мы должны решить уравнение

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} \lambda Q^2 + (2MQ^2)^{-1} \{(QP_\rho)^2 + P_\phi^2\} - E, & kQe^{-i\phi} + gQ^2e^{2i\phi} \\ kQe^{i\phi} + gQ^2e^{-2i\phi}, & \frac{1}{2} \lambda Q^2 + (2MQ^2)^{-1} \{(QP_\rho)^2 + P_\phi^2\} - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \eta_+ \\ \eta_- \end{vmatrix} = 0, \quad (121)$$

где через η_+ (Q, ϕ) и η_- (Q, ϕ) обозначены колебательные функции, входящие в ψ_+ и ψ_- соответственно. Если в уравнениях (121) положить $g = 0$, то получим систему двух уравнений точно того же вида, как (74); это показывает связь между формулами этого раздела и гл. IV. Если, кроме того, в (121) будет равен нулю недиагональный член, линейный по k , то эта система связанных уравнений распадается на два уравнения с двумя альтернативными решениями для η_+ и η_- :

$$\eta_+ = 0, \quad \eta_- = \eta_{v,l} \quad v = |l|, \quad |l| + 2, \quad |l| + 4, \dots \quad (122)$$

$$\eta_- = 0, \quad \eta_+ = \eta_{v,l} \quad v = |l|, \quad |l| + 2, \quad |l| + 4, \dots \quad (123)$$

Для каждого из этих решений собственное значение E равно $(v + 1) \sqrt{\lambda/M}$. Отсюда следует, что когда исчезают оба недиагональных члена, пропорциональные g и k , характер распределения уровней становится таким,

Значения K :	$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
	<u>(3, -3, -1)</u>	<u>(3, -3, 1)</u>	<u>(3, -1, -1)</u>	<u>(3, -1, 1)</u>	<u>(3, 1, -1)</u>	<u>(3, 1, 1)</u>	<u>(3, 3, -1)</u>	<u>(3, 3, 1)</u>
Симметрия электронно-колебательных состояний:		<u>(2, -2, -1)</u>	<u>(2, -2, 1)</u>	<u>(2, 0, -1)</u>	<u>(2, 0, 1)</u>	<u>(2, 2, -1)</u>	<u>(2, 2, 1)</u>	
			<u>(1, -1, -1)</u>	<u>(1, -1, 1)</u>	<u>(1, 1, -1)</u>	<u>(1, 1, 1)</u>		
				<u>(0, 0, -1)</u>	<u>(0, 0, 1)</u>			
	E	E	A	E	E	A	E	E

Рис. 6.

как на рис. 6. В каждой скобке на этом рисунке представлено значение трех следующих квантовых чисел: а) квантового числа v , б) квантового числа l углового момента колебаний, в) электронного квантового числа Λ , которое равно 1 для ψ_+ и -1 для ψ_- .

Если g равно нулю, но отлично от нуля k , можно удовлетворить уравнению (121), считая, что угловая зависимость функций η_+ и η_- имеет вид $e^{i(j-1/2)\phi}$ и $e^{i(j+1/2)\phi}$ соответственно, а j , как и в гл. IV, — квантовое число полуцелого порядка:

$$j = \pm \frac{1}{2}, \quad \pm \frac{3}{2}, \quad \pm \frac{5}{2}, \dots \quad (124)$$

В результате подобное возмущение смешивает только те из всех возможных электронно-колебательных функций, которые относятся к одному и тому же значению квантового числа

$$j = l + \frac{1}{2} \Lambda. \quad (125)$$

Это свидетельствует о том, что (121) можно решить, разлагая η_+ и η_- по функциям гармонического осциллятора со значениями l , равными $j - 1/2$ и $j + 1/2$ соответственно. Поэтому для положительных j

запишем

$$\left. \begin{aligned} \eta_+ &= a_1 \eta_{j-1/2, j-1/2} + a_3 \eta_{j+3/2, j-1/2} \\ \eta_- &= a_2 \eta_{j+1/2, j+1/2} + a_4 \eta_{j+3/2, j+1/2} \end{aligned} \right\} \quad (126)$$

(соответствующее разложение существует и при отрицательных значениях j) и, считая $g = 0$, приступим к преобразованию уравнения (121) в матричную форму. Чтобы выполнить это, нам необходимы матричные элементы оператора $k\rho e^{\pm i\varphi}$, содержащие функции $\eta_{v,l}(\rho, \varphi)$. Как показано различными авторами ^{7, 11}, среди всех матричных элементов этого типа не исчезают только следующие:

$$\langle v, l | \rho e^{i\varphi} | v+1, l-1 \rangle = \langle v+1, l-1 | \rho e^{-i\varphi} | v, l \rangle \quad (127)$$

и

$$\langle v+1, l+1 | \rho e^{i\varphi} | v, l \rangle = \langle v, l | \rho e^{-i\varphi} | v+1, l+1 \rangle. \quad (128)$$

В безразмерных единицах $\hbar\sqrt{\lambda/M} = \lambda = 1$ их значения равны $\sqrt{\frac{1}{2}(v-l+2)}$ и $\sqrt{\frac{1}{2}(v+l+2)}$ соответственно. В результате вычислений мы получим следующее безразмерное матричное уравнение для определения энергии E и собственного вектора (a_1, a_2, \dots) :

$$\begin{vmatrix} j + \frac{1}{2} - E', & \sqrt{(2j+1)D}, & & & \\ \sqrt{(2j+1)D}, & j + \frac{3}{2} - E', & \sqrt{2D} & & \\ & \sqrt{2D}, & j + \frac{5}{2} - E', & \sqrt{(2j+3)D} & \\ & & \sqrt{(2j+3)D}, & j = 7/2 - E' & \\ & & & \sqrt{4D} & \end{vmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \end{pmatrix} = 0. \quad (129)$$

Здесь E' означает энергию E в единицах $\hbar\sqrt{\lambda/M}$, а D — безразмерный параметр

$$D = \frac{k^2}{2\hbar} \sqrt{\frac{M}{\lambda^3}}, \quad (130)$$

введенный Моффиттом и Торсоном ¹⁰ (в работе Лонге-Хиггинса, Опка, Прайса и Зака ¹¹ соответствующая величина обозначена через $\frac{1}{2}k^2$).

Уравнение (129) показывает, что для данного j электронно-колебательные уровни энергии зависят от величины невозмущенного кванта $\hbar\sqrt{\lambda/M}$ и параметра возмущения D . Последний можно интерпретировать следующим образом. В формуле (118) мы пренебрегли членами с угловой зависимостью, и, следовательно, эффективные электронные потенциалы теперь имеют вид

$$U, U' = \frac{1}{2} \lambda \rho^2 \pm k\rho. \quad (131)$$

Поэтому на дне желоба, изображенного на рис. 4, энергия ниже, чем энергия в точке $\rho = 0$, где пересекаются поверхности U и U' , на величину $-k^2/2\lambda$. Следовательно, D равно энергии понижения минимума электронного потенциала, деленной на энергию нулевых колебаний в невозмущенном состоянии $\hbar\sqrt{\lambda/M}$. Если D мало по сравнению с единицей, то во всех электронно-колебательных состояниях ядерная конфигурация совершает колебания вблизи равновесной конфигурации $\rho = 0$; если D велико, то

будут существовать низко лежащие уровни, в которых молекула в большинстве моментов времени сильно искажена.

Когда D малó, грубое приближение для уровней энергии можно получить во втором порядке теории возмущений:

$$E' = j + \frac{1}{2} - (2j + 1) D, \quad j + \frac{3}{2} + (2j - 1) D, \quad j + \frac{5}{2} - (2j + 1) D, \dots \quad (132)$$

(при положительных значениях j). Однако это приближение оказывается слишком грубым во всех случаях, исключая двух или трех наиболее низких собственных значений, наиболее малых величин j и очень малых значений D . Если необходимо более точное значение, то его можно найти по таблицам Моффитта и Торсона (в этих таблицах величина $\bar{\Lambda}$ есть не что иное, как удвоенное значение принятого здесь квантового числа j).

Когда D достаточно велико, возможно совершенно иное аналитическое приближение для наиболее низких уровней энергии. Оно основано на том обстоятельстве, что колебательный сомножитель одной из электронных функций (ψ_e, ψ_e') в выражении (70) будет много меньше, чем сомножитель в другой функции. В этом случае электронно-колебательная задача наиболее просто решается пренебрежением в формуле (70) той из функций η или η' , которая соответствует верхней ветви потенциальной поверхности. Движение ядер в наиболее низких состояниях будет тогда напоминать движение вращающегося осциллятора, в котором равновесное расстояние от начала равно величине k/λ . Этот осциллятор может обладать полупримерным значением вращательного квантового числа; для данного j величина E' равна

$$E' = \frac{1}{2} - D + \frac{j^2}{4D}, \quad \frac{3}{2} - D + \frac{j^2}{4D}, \quad \frac{5}{2} - D + \frac{j^2}{4D}, \dots \quad (133)$$

Это приближение также становится непригодным, когда величина E' приближается к нулю; в этом случае точное значение следует определять из таблиц Лонге-Хиггинса, Опики, Прайса и Зака.

Х. СВОЙСТВА СИММЕТРИИ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ СОСТОЯНИЙ

Для того чтобы получить строгие правила отбора для оптических переходов в электронно-колебательные уровни ян-теллеровского типа и переходов из этих уровней, желательно классифицировать соответствующие состояния согласно неприводимым представлениям группы симметрии молекулы. Снова полезным примером служит молекула X_3 . Так как координаты (Q_+, Q_-) при вращениях C , кратных $2\pi/3$, изменяются согласно формуле (109), функции $\eta_{v,l}$ должны преобразовываться по следующему правилу:

$$C\eta_{v,l} = \omega^{-l}\eta_{v,l} = \omega^{2l}\eta_{v,l}, \quad \omega = e^{\frac{2\pi i}{3}}. \quad (134)$$

Кроме того, в результате вращения C электронные функции ψ_+ и ψ_- умножаются на ω и ω^* соответственно; поэтому волновые функции электронно-колебательных состояний, приведенных на рис. 6, подчиняются следующим преобразованиям:

$$C(\eta_{v,l-1/2}\psi_+) = \omega^{2l}\eta_{v,l-1/2}\psi_+, \quad C(\eta_{v,l+1/2}\psi_-) = \omega^{2l}\eta_{v,l+1/2}\psi_-. \quad (135)$$

Таким образом, поведение Ψ при вращениях C зависит от разности между $2l$ и ближайшим к $2l$ целым числом, кратным трем. В гл. IX мы уже видели, что когда $g = 0$, возмущение, пропорциональное k , смешивает только те невозмущенные электронно-колебательные функции, которые обладают

одинаковыми значениями j ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta \Lambda = \mp 2$). Легко убедиться, что в результате возмущения, пропорционального второй степени координат, произойдет наложение функций, например $(0, 0, -1)$ и $(2, 2, 1)$, для которых

$$\Delta l = \pm 2, \quad \Delta \Lambda = \pm 2 \quad \text{и} \quad \Delta j = \pm 3.$$

Отсюда следует, что разность между $2j$ и ближайшим к $2j$ целым числом, кратным трем, остается хорошим квантовым числом; в нижней строке рис. 6 указаны неприводимые представления группы симметрии электронно-колебательных состояний, к которым относятся невозмущенные волновые функции. Представление A в дальнейшем может быть разбито на два, A_1 и A_2 , в зависимости от того, с одинаковыми или противоположными знаками входят в полную волновую функцию функции (v, l, Λ) и $(v, -l, -\Lambda)$.

Правила отбора для оптических переходов внутри электронно-колебательной системы уровней менее жесткие, чем для переходов между невырожденными электронными состояниями. В последнем случае свойства гармонического осциллятора налагали бы следующие ограничения на изменения колебательных квантовых чисел:

$$\Delta v = \pm 1, \quad \Delta l = \pm 1, \quad (136)$$

при поглощении или испускании фотона, а энергия этого фотона была бы равна $\Delta E = \hbar \sqrt{\lambda/M}$. В противоположность этому, при эффекте Яна — Теллера не только возникает различие в расстояниях между электронно-колебательными уровнями, но даже не сохраняются v и l . Следовательно, единственное ограничение при оптических переходах состоит в том, что волновые функции начального и конечного состояний должны содержать невозмущенные электронно-колебательные функции (v', l', Λ') и (v'', l'', Λ'') , переходы между которыми были бы разрешены при отсутствии перекрестных членов. Поэтому, если k велико, а g мало, получим менее жесткие правила отбора

$$\Delta j = \pm 1. \quad (137)$$

В то же время, если достаточно велико не только k , но также и g , это правило заменяется чрезвычайно слабым требованием

$$A_1, A_2 \leftarrow | \rightarrow A_1, A_2. \quad (138)$$

Таким образом, сильное электронно-колебательное взаимодействие приводит к появлению интенсивных «обертон», как при ангармоничности. Следует помнить, однако, что при этом изменяется расстояние между двумя последовательными электронно-колебательными уровнями; только очень приблизительно оно равно $\hbar \sqrt{\lambda/M}$.

Необычные особенности обнаруживают также переходы между невырожденным электронным состоянием и электронно-колебательными уровнями ян-теллеровских состояний, что было показано Лонге-Хиггинсом, Опином, Прайсом и Заком. Если ψ^0 — электронная волновая функция невырожденного состояния и отличен от нуля недиагональный матричный элемент перехода $\int \psi^0 \mu \psi_{\pm} dq$, то интенсивность подобного перехода будет пропорциональна сумме квадратов матричных элементов

$$\int \chi^0 \chi_+ dQ, \quad \int \chi^0 \chi_- dQ, \quad (139)$$

где χ^0 — волновая функция колебаний в невырожденном электронном состоянии. Если, далее, отсутствует электронно-колебательное взаимодействие, а силовые постоянные одинаковы как для вырожденного, так и для невырожденного состояния, то переход будет разрешен только в том случае, когда v и l одинаковы для χ^0 и χ_+ (или χ_-). Но благодаря тому, что в ян-теллеровских состояниях происходит наложение чисто гармонических функций, разрешенными становятся переходы между $\psi^0\chi^0$ и целым набором электронно-колебательных уровней $\psi_+\chi_+ + \psi_-\chi_-$, так что в результате в спектре может появиться электронно-колебательная полоса значительной ширины. Если переход происходит из невырожденного электронного состояния, а электронно-колебательное взаимодействие (в конечном состоянии) велико, то контур полосы фактически может обладать двумя максимумами интенсивности. Проще всего представить, что это возникает в результате переходов на две ветви поверхности потенциальной энергии (хотя это интуитивное объяснение следует принимать с осторожностью).

Следует, вероятно, упомянуть о более сложном, но, несомненно, очень важном случае, когда молекула обладает двумя или большим числом колебаний различных видов, которые снимают вырождение в первом порядке. Примером может служить молекула YX_3 , в центре которой расположен атом Y . В этом случае уравнения (113) и (114) заменяются следующими:

$$\int \psi^* H(Q) \psi_+ dq = W^0 + \frac{1}{2} Q_1^2 W_{11} + Q_2 + Q_2 - W_{2+2-} + Q_3 + Q_3 - W_{3+3-}, \quad (140)$$

$$\int \psi^* H(Q) \psi_- dq = Q_2 - V_{2-} + Q_3 - V_{3-} + \frac{1}{2} Q_2^2 V_{2+2+} + \frac{1}{2} Q_3^2 V_{3+3+}, \quad (141)$$

где координаты (Q_{2+}, Q_{2-}) и (Q_{3+}, Q_{3-}) выбраны так, чтобы исключить из формулы (113) перекрестные члены, содержащие произведения различных пар координат вырожденных колебаний. К сожалению, в данном случае невозможно построить диаграмму, подобную схеме энергетических уровней, которая найдена выше (см. рис. 6) при условии, что выражение (141) обращается в нуль. Тем не менее волновые функции невозмущенных состояний можно записать в виде простого произведения

$$(v_1, v_2 l_2, v_3 l_3, \Lambda) = \eta_{v_1}(Q_1) \eta_{v_2 l_2}(Q_{2\pm}) \eta_{v_3 l_3}(Q_{3\pm}) \psi_{\pm}. \quad (142)$$

Вводя полярные координаты (ϱ_2, φ_2) и (ϱ_3, φ_3) , мы видим, что четыре члена в правой части формулы (141) смешивают попарно те невозмущенные электронно-колебательные волновые функции $(v_1, v_2 l_2, v_3 l_3, \Lambda)$, которые отличаются следующими значениями квантовых чисел:

$$\left. \begin{array}{lll} k_2 Q_2 e^{-i\varphi_2}, & \Delta l_2 = -1, & \Delta \Lambda = 2, \\ k_3 Q_3 e^{-i\varphi_3}, & \Delta l_3 = -1, & \Delta \Lambda = 2, \\ g_2 Q_2^2 e^{2i\varphi_2}, & \Delta l_2 = +2, & \Delta \Lambda = 2, \\ g_3 Q_3^2 e^{2i\varphi_3}, & \Delta l_3 = +2, & \Delta \Lambda = 2. \end{array} \right\} \quad (143)$$

Если возмущения второго порядка, пропорциональные g_2 и g_3 , пренебрежимо малы, то наложение электронно-колебательных волновых функций происходит только при одинаковых значениях величин

$$j = l_2 + l_3 + \frac{1}{2} \Lambda. \quad (144)$$

Из всех квантовых чисел, не считая n_1 , сохраняется теперь только j , по которому можно классифицировать уровни. Соответствующая суперпо-

зияция двух уровней, например $(v_1, 00, 00, 1)$ и $(v_1, 11, 1-1, 1)$, допускает одновременное изменение приближенных квантовых чисел v_2 и v_3 и создает возможность появления «комбинационных» и «разностных» полос. Если к тому же существуют квадратичные возмущения, то происходит еще более сильное наложение. В этом случае взаимодействуют электронно-колебательные состояния с одинаковыми значениями разности между величиной $2j$ и ближайшим к $2j$ целым числом, кратным трем, и единственным строгим способом классификации уровней служит классификация по симметрии, как указано в начале этого раздела.

XI. ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ ОКТАЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В предыдущих главах рассмотрение было ограничено электронными состояниями, кратность вырождения которых не превышала двух. Октаэдральные молекулы XY_6 образуют важную группу, где электронное вырождение часто бывает трехкратным. Это происходит в тех случаях, когда пространственная волновая функция относится к представлению T , а спин-орбитальная связь слабая, либо, иногда, при четном числе электронов и очень сильной спин-орбитальной связи. Наиболее изыщное исследование этого случая, а также случая, когда число электронов нечетное, спин-орбитальная связь сильная, а симметрия электронной волновой функции относится, согласно классификации Бете¹⁴, к представлению Γ_8 , произведено Моффиттом и Торсоном¹². Ниже приводится сжатое изложение результатов указанной работы; при этом изменены обозначения, чтобы избежать путаницы с обозначениями предыдущих разделов.

А. Состояния симметрии T

Так как волновая функция, относящаяся к T -представлению (состояние симметрии T), обладает тремя электронными компонентами, которые можно связать с тремя перпендикулярными осями октаэдра, то координаты вырожденных колебаний в представлениях E и T наиболее удобно относить к этим осям. Координаты вырожденных колебаний обозначим (Q_1, Q_2) и (Q_x, Q_y, Q_z) соответственно представлениям E и T . В результате циклической перестановки (x, y, z) линейные комбинации $(Q_1 \pm iQ_2)$ умножаются на (ω, ω^*) соответственно. В этом случае линейные члены выражений

$$\int \psi_i H(Q) \psi_j dq \quad (i, j = x, y, z) \quad (145)$$

образуют матрицу

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} k_E (Q_1 - \sqrt{3} Q_2), & k_T Q_z, & k_T Q_y \\ k_T Q_z, & \frac{1}{2} k_E (Q_1 + \sqrt{3} Q_2), & k_T Q_x \\ k_T Q_y, & k_T Q_x, & -k_E Q_1 \end{vmatrix}. \quad (146)$$

Прежде всего мы заметим, что все члены, связывающие три компоненты электронной волновой функции, включают k_T ; следовательно, если k_T обратится в нуль, электронно-колебательные волновые функции могут быть представлены в виде простых произведений

$$\psi_i \eta_{E_i}(Q_1, Q_2) \eta_T(Q_x, Q_y, Q_z) \quad (i = x, y, z), \quad (147)$$

где η_T относится к любому колебательному состоянию симметрии T , а η_{E_i} (Q_1, Q_2), например η_{E_z} (Q_1, Q_2), является решением уравнения

$$\left[\frac{1}{2} \left\{ \lambda_E (Q_1^2 + Q_2^2) + \frac{(P_1^2 + P_2^2)}{M_E} \right\} - k_E Q_1 - E \right] \eta_{E_z} = 0. \quad (148)$$

Поэтому колебательный спектр очень прост и отличается от спектра невозмущенного ($k_E = k_T = 0$) октаэдрального комплекса только постоянным сдвигом $-k_E^2/2\lambda_E$ всех уровней.

Далее, если k_E обращается в нуль, а k_T мало, мы получим систему трех связанных уравнений, определяющую колебательный множитель η_{T_i} волновой функции

$$\Psi = \eta_E (\eta_{T_x} \psi_x + \eta_{T_y} \psi_y + \eta_{T_z} \psi_z). \quad (149)$$

Можно надеяться решить эту систему по теории возмущений. Моффитт и Торсон¹² показали, что наиболее целесообразно ввести два векторных оператора. Один из них, а именно

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\hbar} [\mathbf{QP}] \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad (150)$$

представляет собой угловой момент ядер в пространстве координат (Q_x, Q_y, Q_z), а другой, обозначаемый здесь \mathbf{L} , имеет следующие компоненты по осям x, y и z :

$$L_x = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{vmatrix}, \quad L_y = \begin{vmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad L_z = \begin{vmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad (151)$$

в представлении, соответствующем квадратной матрице третьего ранга (146). Оператор \mathbf{L} удовлетворяет соотношениям

$$[\mathbf{L}\mathbf{L}] = i\mathbf{L}, \quad \mathbf{L}^2 = 2 \quad (152)$$

и, таким образом, в единицах \hbar равен угловому моменту состояния P . Можно показать, что $\mathbf{M}^2, \mathbf{L}^2, (\mathbf{M} + \mathbf{L})^2$ и $M_z + L_z$ коммутируют друг с другом и с матрицей третьего ранга, представляющей невозмущенный гамильтониан; поэтому невозмущенные состояния можно классифицировать по собственным значениям этих операторов. Оказывается, что энергия во втором порядке теории возмущений представляет собой соответствующий диагональный матричный элемент оператора

$$H^{(2)} = \frac{k_T^2}{2\lambda_T} (\mathbf{M}\mathbf{L} - 2) \quad (153)$$

и равняется

$$\frac{k_T^2}{2\lambda_T} \{N(N+1) - M(M+1) - 6\}, \quad (154)$$

где $N(N+1)$ — собственное значение $(\mathbf{M} + \mathbf{L})^2$. При заданном главном колебательном квантовом числе v_T (наиболее низкое значение которого принимается равным нулю) M принимает все значения от 0 или 1 до v_T через одно, а для данного M величина N принимает три значения: $M - 1, M$ и $M + 1$, если $M \geq 1$, и одно значение $N = 1$, если $M = 0$.

Как показано Опилом и Прайсом, когда k_T очень велико, а k_E мало, молекула подвержена тригональному искажению и занимает любое из четырех эквивалентных тетраэдральных конфигураций симметрии D_{3d} .

В этом случае наиболее низкие колебательные уровни — это уровни наименее симметричной молекулы, и лучше всего их относить к наименее симметричным состояниям.

Когда k_T и k_E малы, можно просто сложить величину (154) с поправкой второго порядка к энергии ($-k_E^2/2\lambda_E$). Если k_T и k_E велики, задачу нужно решать численно.

Б. Состояния симметрии Γ_8

Если число электронов нечетное, а спин-орбитальная связь сильная, электронные волновые функции осуществляют двузначные представления группы симметрии октаэдра (см. оригинальную работу Бете ¹⁴). Двумерные представления Γ_6 и Γ_7 не претерпевают изменения в эффекте Яна—Теллера, так как это вырождение типа крамерсова дублета может снять только внешнее магнитное поле. В противоположность этому возмущения симметрии E или T расщепляют четырехмерное представление Γ_8 на два крамерсова дублета. Линейные по координатам колебаний члены квадратной матрицы четвертого порядка, входящей в волновое уравнение для колебаний, можно записать в следующем виде:

$$\begin{vmatrix} k_T Q_z, & k_E(Q_1 + iQ_2), & k_T(Q_x + iQ_y), & 0 \\ k_E(Q_1 - iQ_2), & -k_T Q_z, & 0, & -k_E(Q_x + iQ_y) \\ k_T(Q_x - iQ_y), & 0, & -k_T Q_z, & k_E(Q_1 + iQ_2) \\ 0, & -k_T(Q_x - iQ_y), & k_E(Q_1 - iQ_2), & k_T Q_z \end{vmatrix} \quad (155)$$

при условии, что электронные волновые функции выбраны таким образом, что они являются собственными функциями оператора одновременного поворота пространственных и спиновых координат на угол $\pi/2$ относительно оси z .

Как было показано, каждый электронно-колебательный уровень обладает тремя квантовыми числами: j, J и J_z . Первое из них в точности соответствует квантовому числу j , введенному в гл. IX, и связано с движением в подпространстве (Q_1, Q_2) . В самом деле, если k_T будет равно нулю, то допустимые значения энергии должны совпадать с решениями уравнения (129). Два других квантовых числа, J и J_z , связаны с колебаниями симметрии T . Электронно-колебательная энергия не зависит от J_z , и кратность вырождения каждого уровня, считая также крамерсово вырождение, равна $2(2J + 1)$.

Когда k_E и k_T малы, но отличны от нуля, электронно-колебательная энергия во втором порядке по k_E и k_T равна

$$(v_E + 1) \hbar \sqrt{\frac{\lambda_E}{M_E}} + (l \pm 1) \frac{k_E}{\lambda_E} + \left(v_T + \frac{3}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{\lambda_T}{M_T}} - \left\{ \frac{3}{4} + J(J + 1) - M(M + 1) \right\} \frac{k_T^2}{\lambda_T}. \quad (156)$$

Здесь l пробегает все значения $-v_E, -v_E + 2, \dots$ вплоть до v_E , а при данном v_T величина M может принимать значения $v_T, v_T - 2, \dots$ вплоть до 0 или 1, в зависимости от того, четное или нечетное v_T ; наконец, $J = M \pm 1/2$, исключая случай $M = 0$. Если k_E и k_T не малы, то задачу аналитически исследовать нельзя; в этом случае, вероятно, лучше всего ее решать численными методами, подставляя значения параметров, соответствующие конкретной рассматриваемой проблеме.

По-видимому, до настоящего времени еще не произведено никаких исследований интенсивностей спектральных линий для электронных

состояний симметрии T или Γ_8 . Наибольшую ценность представляло бы изучение интенсивностей электрических и магнитных дипольных переходов, а также интенсивностей в спектрах комбинационного рассеивания при переходах в электронно-колебательное состояние, а также из этих состояний.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Lpz.) 84, 457 (1927).
 2. E. Z. Renner, Phys. 92, 172 (1934); H. Sponer, E. Teller, Revs. Mod. Phys. 13, 75 (1941).
 3. K. Dressler, D. A. Ramsay, Phil. Trans. A251, 553 (1959); J. Chem. Phys. 27, 971 (1957).
 4. J. A. Pople, H. C. Longuet-Higgins, Molecular Phys. 1, 372 (1958).
 5. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. A161, 220 (1937).
 6. H. A. Jahn, Proc. Roy. Soc. A164, 117 (1938).
 7. W. Moffitt, A. D. Liehr, Phys. Rev. 106, 1195 (1956).
 8. J. A. Pople, Molecular Phys. 3, 16 (1960).
 9. R. N. Dixon, Phil. Trans. A252, 165 (1960).
 10. W. Moffitt, W. Thorson, Calcul des fonctions d'onde moleculaires, CNRS, Paris, 1958.
 11. H. C. Longuet-Higgins, V. Öpik, M. H. L. Pryce, R. A. Sack, Proc. Roy. Soc. A244, 1 (1958).
 12. W. Moffitt, W. Thorson, Phys. Rev. 108, 1251 (1957).
 13. A. D. Liehr, W. Moffitt, J. Chem. Phys. 25, 1074 (1956); A. D. Liehr, Thesis (Harvard University, Cambridge, Mass., 1955).
 14. H. A. Bethe, Ann. Phys. (Lpz.) 3, 133 (1929).
 15. V. Öpik, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. A238, 425 (1957).
-