ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ *

IV. РОТАЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ

Е. И. Рабинович, Геттинген

1. Векторная модель вращающейся молекулы. 2. Собственные функции и свойства симметрии вращающейся молекулы: a) собственные функции, b) свойства симметрии, c) ядерный спин и чередование интенсивности. 3. Ротационные термы: a) формула термов, b) диссоциация при вращении, c) определение расстояния ядер. 4. Строение полос.

В качестве последней составной части системы термов двуатомной молекулы следует еще рассмотреть вращение. Как уже было упомянуто в начале третьей части этой статьи, простейший случай вращающейся молекулы характеризуется тем, что система электронов не обладает импульсом вращения, так что импульс вращения ядер молекулы вместе с тем является также полным импульсом всей молекулы. В более сложных случаях полный импульс вращения складывается из импульса электронной системы и импульса самой молекулы. Первоначально мы рассмотрим этот более сложный случай на основании векторной модели, т. е. качественно, а затем рассмотрим собственные функции и их свойства симметрии. Так как последовательность ротационных термов зависит только от одного целочисленного параметра — так называемого ротационного квантового числа, то впоследствии мы довольно легко сможем перейти от качественного рассмотрения к представлению термов формулами.

1. Векторная модель вращающейся молекулы

Взаимодействие вращения с движением электронов никогда не бывает достаточно сильным для того, чтобы оказать заметное воздействие на связь орбитальных моментов отдельных электронов **l**, образующих полный момент **L**, или на связь спинов **s**, образующих результирующий спин **S**. Поэтому мы можем также и для вращающейся молекулы характеризовать состояние электронной системы двумя импульсами **L** и **S**. Дальнейшее развитие векторной модели мы должны вести путем исследования взаимодействия моментов **L** и **S** с электрическим полем вдоль

* См. „У. Ф. Н.", XI, 554; XIII, 253.

оси молекулы и с вращением ее. При этом здесь мы имеем дело со взаимодействиями приблизительно одинаковой величины; это обстоятельство делает положение особенно сложным. В частности оказывается, что влияние вращения при малых ротационных квантовых числах меньше, нежели влияние электрического поля в направлении оси ядер, а при больших ротационных квантовых числах влияние вращения перевешивает. Таким образом с усилением вращения следует изменять порядок, в котором построена векторная модель для того, чтобы получить приближение к истинным соотношениям.

Гунд разработал ряд типичных случаев, которые более или менее приближаются к реальным молекулам. Первый случай (обычно называемый „случаем a") реализуется, когда влияние вращения мало. Для этого необходимо, чтобы энергия вращения была мала. Как будет показано в разделе 3, отдельные кванты вращения будут тем больше, чем меньше момент инерции молекулы, следовательно, грубо говоря, чем легче молекула. У очень легких молекул (H_2, He_2, BeH и т. д.) „случай a" не может осуществиться даже при самых малых ротационных квантовых числах. Но у молекул средней массы (N_2, CN) предпосылки „случая a" осуществляются уже при не слишком больших ротационных квантовых числах.

Поскольку имеет место „случай a", не только сложение векторов **l** в суммарный орбитальный момент **L**, но также и связь вектора **L** с осью молекулы, которую мы будем рассматривать в разделе 3, не испытывает существенных возмущений. Другими словами, компонента L в направлении оси молекулы Λ остается квантованной величиной. В отсутствии вращения мы должны рассматривать в качестве следующей ступени в построении векторной модели связь S с Λ и образование полного момента вращения Ω относительно оси молекулы. В „случае a" в первом приближении сохраняется также эта связь, а вместе с тем и квантование Ω. Лишь в качестве самого последнего приближения следует принимать во внимание взаимодействие между полным импульсом относительно оси Ω и моментом вращения **R**. Мы имеем здесь дело со взаимодействием двух вращений, из которых каждое происходит около определенной фиксированной оси: ибо Ω есть момент относительно оси молекулы, а вращение **R** происходит около направления, перпендикулярного к оси молекулы. Когда такие два момента взаимодействуют и дают результирующую **J** (рис. 1), то, как можно легко убедиться, не все три величины Ω, **R**, **J** одновременно являются квантованными. В самом деле (рис. 1).

$$J^2 = R^2 + \Omega^2. \tag{1}$$

Но квадрат целого числа не может быть, вообще говоря, представлен в виде суммы двух квадратов. **J** — общий импульс и в качестве такового во всяком случае строго квантован (т. е.

имеет значение целых или полуцелых чисел в зависимости от соответственных значений Ω). Сглаживание строгого квантования объясняется общей прецессией Ω и **R** около направления **J**, другими словами, прецессионным движением оси молекулы. Так как обращение электрона является значительно более скорым движением, чем вращение молекулы, то прецессия ядерной оси по отношению к движению электрона может всегда рассматриваться как медленное движение, если даже оно не будет таковым по отношению к вращению. Это означает, что квантование электронного движения (квантовое число Ω) сохраняется более строго, чем квантование молекулярного вращения. Таким образом в первом приближении в „случае *a*" наряду с **J** вектор Ω может также еще считаться квантованным, вектор **R** должен, напротив, принимать любые нецелые значения [которые могут быть определены из значений Ω и J и по (1)].

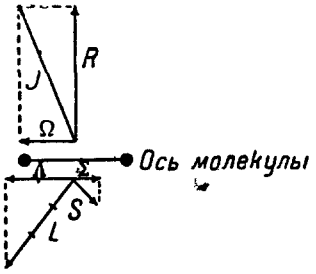

Рис. 1. Пример векторной модели в случае *a*: $L=3$, $\Lambda=+2$, $S=1$, $\Sigma=-\frac{1}{2}$, $\Omega=\Lambda+\Sigma=\frac{3}{2}$ (т. е. $^3\Delta_{3/2}$ — терм); $J=4$, $R=\sqrt{4^2-{}^3/_2}=\frac{1}{2}\sqrt{55}$ (в действительности вектора не должны все лежать в одной плоскости).

Теперь мы переходим к случаю несколько более высокой энергии вращения. Первым взаимодействием, которое может подвергаться возмущениям под влиянием вращения, является относительно слабая связь спина **S** с орбитальным моментом Λ. Это явление, которое проявляется у молекул средней тяжести с возрастающим вращением, — у легких, напротив, проявляется уже при малых вращениях, как „отщепление (Entkopplung) спина от ядерной оси" при построении векторной модели в этом так называемом „случае *b*" следует рассмотреть прежде всего взаимодействие Λ с вращением **R** и только затем влияние спина. Взаимодействие Λ и **R** ведет к образованию квантованной результирующей, которую мы будем обозначать **K** (так как обозначение J мы раз и навсегда сохраняем для общего импульса вращения системы). Для соответствующего квантового числа K мы имеем совершенно аналогично уравнению (1) следующее соотношение:

$$K^2=\Lambda^2+R^2. \tag{2}$$

Снова строгому (или почти строгому) квантованию **K** соответствует приближенно квантованное Λ и неквантованное **R**.

В последнем приближении следует, как сказано выше, принять во внимание взаимодействие **K** со спином **S**. Поскольку и **K** и **S** имеют свободные направления, оба эти момента, не теряя своего квантования, дают квантованную результирующую **J**.

В общем векторная модель в „случае b“ имеет вид, показанный на рис. 2.

Если энергия вращения повышается еще больше, то она может разрушить также и связь орбитального момента **L** с осью молекулы; квантовое число Λ теряет в этом случае свое значение. Этот так называемый „случай d“ наблюдается только в легких молекулах и при сильных вращениях. Построение векторной модели производится теперь в следующем порядке: сначала принимается во внимание связь **L** с вращением **R**. Поскольку направление **L** свободно, **L** и **R** складываются в квантованную результирующую **K**, причем **R** своего квантования не теряет. В последнем приближении **K** и **S** суммируются в общий импульс вращения молекулы **J** (рис. 3).

Все это кажется уже достаточно сложным и не наглядным. Однако речь идет только об явлениях отщепления спина (переход от „случая a“ к „случаю b“) и проявляющемся при еще более сильном вращении отщеплении орбитального момента **L** (переход от „a“ к „b“) от оси молекулы. Следует иметь в виду, что переход происходит не вдруг, от одного кванта вращения к другому, но протекает постепенно, причем в переходных областях ни одна из рассмотренных идеализаций векторной модели не дает хорошего приближения к действительным отношениям. В дальнейшем у тяжелых молекул возникают новые усложнения благодаря растущей связи между **L** и **S**, которая вступает в серьезнейшую конкуренцию со связью этих векторов с ядерной осью. Мы, однако, не можем здесь подойти ближе к этим отдельным явлениям.

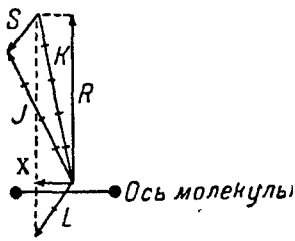

Рис. 2. Пример модели в случае b: $L=2$, $\Lambda=1$, $S=1$ ($^3\Pi$ - терм), $K=5$ ($R=\sqrt{5^2-1^2}=\sqrt{24}$), $J=4$.

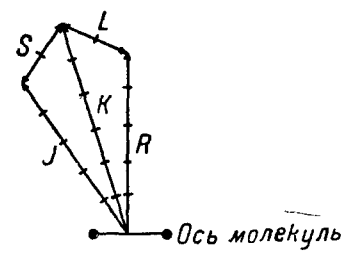

Рис. 3. Пример модели в случае c: $L=2$, $R=5$, $K=6$, $S=2$, $J=5$.

2. Собственные функции и свойства симметрии вращающейся молекулы

а) Собственные функции. Двуатомная молекула без момента вращения электронов представляет собой, если пренебречь растяжением вследствие действия центробежных сил,— случай жесткого ротатора, т. е. один из простейших примеров для применения квантовой теории. Простейший ротатор всегда состоит из одной материальной точки, вращающейся

вокруг неподвижной точки начала координат, причем расстояние между ними неизменно. Молекула, напротив, состоит из двух материальных точек, которые могут совместно вращаться около общего центра тяжести. Однако это различие не вносит особого усложнения; молекула ведет себя точно так же, как простой ротатор с моментом инерции:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2, \tag{3}$$

где m_1 и m_2 означают массы обоих атомов, r — расстояние от ядра; μ — так называемую „приведенную" массу.

Простота проблемы жестокого ротатора объясняется тем, что одна из трех пространственных координат r, ϑ, φ, — r остается постоянной, так что квантование должно производиться лишь по угловым координатам ϑ и φ. Получаются собственные функции, совершенно аналогичные рассматривавшимся в ч. III (стр. 258) собственным функциям обращения электронов, только за исключением частей, относящихся к r. Узловыми поверхностями являются изображенные на рис. 6 ч. III узловые плоскости функции ψ_φ и узловые конусы функции ψ_ϑ. Число узловых плоскостей определяет „азимутальное" квантовое число n_φ (λ в ч. III), число конусов — квантовое число n_ϑ. Из-за неопределенности направления оси $\vartheta = 0$, импульс вращения и все остальные измеримые свойства системы так же, как энергия электронов, не могут разделяться по квантовым числам n_φ, n_ϑ, но зависят только от их суммы, — вращательного квантового числа $R = n_\varphi + n_\vartheta$ (определяющего общее число узловых поверхностей разных видов). Состояния вращения молекулы рассматриваемого вида (т. е. без импульса вращения электронов) строятся, таким образом, в один единственный ряд целых чисел R. Так как R может быть R различными способами разложено на два целых числа n_φ и n_ϑ, каждое такое вращательное состояние должно рассматриваться, как наложение R отдельных состояний; оно „R-кратно вырождено" и имеет „статистический вес R".

В то время как в классической механике и в теории Бора-Зоммерфельда вращение является плоским движением, — соответствующая проблема квантовой механики решается в пространстве; так как при рассмотрении вероятности различных положений атомного ядра относительно центра тяжести системы нет никаких оснований изображать эти положения в определенной плоскости или, что то же самое, — не существует возможности приписать оси вращения определенного направления в пространстве, скорее нужно считать все направления равноценными; собственная функция должна обладать (пока нет внешнего поля) сферической симметрией. Мы познакомились с этим переходом от наглядно представляемого плоского вращения около оси с моментом вращения P_φ к уже не наглядному квантово-механическому

„пространственному“ вращению вокруг точки с моментом вращения $P_{\vartheta,\varphi}$ и с обеими собственными функциями в ч. III. Там было показано, что пространственной собственной функции $\psi(\vartheta, \varphi)$ с суммой квантовых чисел $n_\vartheta + n_\varphi$ в квантовой механике соответствует момент вращения

$$P_{\vartheta,\varphi} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{n(n+1)},$$

а не $P_\varphi = \frac{nh}{2\pi}$, как в двухмерном случае. Это имеет место и для вращения молекулы. Но как уже сказано в ч. III, замена вектора $P_\varphi = \frac{Rh}{2\pi}$ вектором $P_{\varphi,\vartheta} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{R(R+1)}$ никак не влияет на качественные данные, которые получаются при построении векторной модели.

b) Свойства симметрии. К собственным функциям вращения молекул могут быть почти без трудностей применены соображения о симметрии, высказанные нами по поводу электронных собственных функций. Если атомы различны, то свойства симметрии могут существовать, конечно, лишь для одновременного отражения всей системы в целом (ядра и электроны) в центре тяжести молекулы. Ротационные функции в этом случае попеременно положительны (при четном R) и отрицательны (при R нечетном), так как все узловые поверхности (общее число которых равно R) проходят через начало координат и потому должны пересекаться при переходе в точку своего зеркального изображения. Общая собственная функция системы (ядра и электронов) представляет собой произведение собственной функции системы электронов и собственной функции вращения молекулы. Свойства симметрии этой общей функции определяются свойствами симметрии обеих составных частей, согласно неоднократно применявшемуся в ч. III принципу „минус на минус дает плюс“. Таким образом положительные электронные термы положительны при четных вращениях и отрицательны при нечетных; для отрицательных термов имеет место обратное соотношение. Мы говорим в этом разделе лишь о Σ-термах, так как мы предположили, что молекула не обладает моментом вращения электронов. Мы знаем из ч. III, что такие термы могут быть построены либо из сплошных σ-электронов, либо также из электронов с $\lambda \neq 0$ (π, δ ... -электроны), моменты вращения которых около оси молекулы попарно уничтожаются. В первом случае электронный терм сам по себе вообще не имеет определенного „положительного или отрицательного“ свойства симметрии (из-за отсутствия определенного направления обращения). Соответствующее свойство общего состояния определяется, таким образом, исключительно вращением. Среди Σ-термов, образующихся из пар электронов типа π, δ, ..., встречаются, напротив, положительные и отрицательные термы,

энергия которых различна даже при одинаковом распределении электронов. Такие Σ-термы подчиняются только что сформулированному правилу о соотношении между симметрией электронного и ротационного термов. Термы П-, Δ-,... будут нами рассмотрены несколько ниже.

Если ядра одинаковы, то свойство „положительный или отрицательный" может быть разложено на оба свойства „четный или нечетный" и „симметрический или несимметрический относительно ядра" (см. стр. 272, ч. III). Поскольку электронные термы четны или нечетны независимо от вращения молекулы, ротационные термы должны быть попеременно симметрическими и антисимметрическими относительно ядер. При четных электронных термах симметричны положительные ротационные термы, при нечетных — отрицательные.

Если молекула обладает моментом вращения электрона относительно оси молекулы (т. е. находится в состоянии П-, Δ-,...), то она более не представляет собою жесткого точкообразного ротатора, а напоминает скорее симметрический волчок. Мы не будем более подробно останавливаться на собственных функциях такой модели и скажем только несколько слов относительно ее свойств симметрии.

Ротационные термы и в этом случае попеременно положительны и отрицательны (а при одинаковых ядрах также симметричны и антисимметричны). Как мы уже говорили (см. стр. 284, ч. III), безротационные П-, Δ-,... термы нельзя считать определенно положительными или отрицательными; их скорее следует рассматривать как наложения положительного и отрицательного термов, обладающих одинаковой энергией. Можно показать, что вращение неодинаково влияет на эти обе составные части безротационного состояния. Поэтому из одного безротационного П- или Δ-терма получаются две последовательности ротационных термов, которые по мере усиления вращения все более расходятся. Разделение их основывается, очевидно, на взаимодействии моментов вращения электронов Λ с вращением **R**; поэтому оно может быть заметно лишь в том случае, когда это взаимодействие достаточно сильно. Другими словами: расщепление ротационных термов на две компоненты — отрицательную и положительную — происходит всегда одновременно с отщеплением Λ от оси молекулы.

Таким образом резюмируя, мы можем сказать следующее. Ротационные термы состояния Σ попеременно положительны и отрицательны; ротационные термы состояний П-, Δ-,... состоят из двух компонент — положительной и отрицательной, которые при небольшой энергии вращения совпадают, а при значительной энергии — расходятся.

c) Ядерный спин и чередование интенсивности. Различие между термами, обладающими различной симметрией представляющее, как казалось, лишь теоретический интерес,

в последнее время привело к весьма важным экспериментальным результатам. Во-первых, на основании этого различия было предсказано существование нового вида аллотропии, что было подтверждено, главным образом, на примере водорода; во-вторых, оно дало возможность установить некоторые важные свойства атомных ядер.

Все эти следствия были получены путем применения одного весьма общего принципа, лежащего в основе современной статистической физики. Этот принцип, — не нашедший пока еще более глубокого обоснования, — гласит следующее:

В природе имеется два рода элементарных частиц. Частицы первого рода могут встречаться в любом количестве в одном и том же квантовом состоянии, что касается частиц второго рода, то в замкнутой системе никогда не могут находиться две таких частицы в одинаковом квантовом состоянии. Частицы первого рода при низких температурах даже все находятся в одинаковом самом низком энергетическом квантовом состоянии; частицы второго рода, напротив, всегда вынуждены распределяться по различным энергетическим состояниям. К первой группе относятся световые кванты: в замкнутом полом пространстве одновременно может находиться любое количество световых квантов с одинаковой энергией (т. е. с одинаковой частотой). К частицам второго рода относятся электроны: в атоме, в молекуле или в куске металла не может существовать двух электронов, обладающих в точности равными квантовыми числами (т. е. с одинаковыми частотами согласно де-Бройлю).

Все строение атома управляется этим свойством электронов; оно обусловливает распределение электронов на отдельных „оболочках". Если бы электроны обладали статистическими свойствами световых квантов, то при обычной температуре они все находились бы в одном и том же „одноквантовом" состоянии. Ясно, что статистическое рассмотрение этих двух видов частиц должно быть различно. Статистика, которая предусматривает возможность неограниченного скопления одинаковых частиц, находящихся в одном определенном состоянии, носит название статистики Бозе-Эйнштейна; статистика же, в основе которой лежит предпосылка однократности каждого состояния, называется статистикой Ферми-Дирака.

В применении к электронам в атоме принцип однократного замещения каждого квантового состояния известен под названием правила Паули или принципа однозначности. В волновой механике различию между двумя видами статистики соответствует различие между симметрическими и антисимметрическими собственными функциями. Симметрическая функция остается конечной и тогда, когда части функции, зависящие от двух переменных, становятся идентичными; так, например, мы имеем для симметрической функции $z=x+y$ при $x=y$, $z=2x=2y$. Антисимметрическая функция, напротив

в аналогичном случае исчезает; так, например, антисимметрическая функция $z = x - y$ дает при $x = y$, $z = 0$. Вследствие физического тождества рассматриваемых частиц (например электронов) можно, вообще говоря, представить себе только симметрические или антисимметрические собственные функции. (При обмене двух электронов может измениться самое большее знак, но не абсолютное значение ψ, т. е. не плотность заряда $\psi\bar{\psi}$).

Поэтому для частиц первого рода возможны только симметрические собственные функции, для частиц второго рода, напротив, только антисимметрические функции. Таким образом все собственные функции атомов и молекул должны быть антисимметрическими по отношению к обмену двух произвольных электронов. Следует обратить внимание на то, что отражение электронной системы в точке начала координат в двуатомной молекуле (в противоположность отражению в ядре!) не идентично обмену и что, таким образом, принцип Паули ни в коей мере не затрагивает существования четных и нечетных собственных функций электронов. Вопрос о том, какой статистике подчиняются ядра — статистике Бозе или статистике Ферми, — мы пока отложим. Но несомненно, что они должны быть отнесены либо к одному виду, либо к другому, и что поэтому в молекуле могут иметься либо только в ядрах симметрические, либо только в ядрах антисимметрические термы; никогда в одной и той же молекуле не могут возникнуть собственные функции обоих видов. Если мы вспомним свойства симметрии ротационных термов, о которых говорилось на стр. 859, то мы должны будем ожидать, что в каждой последовательности ротационных термов молекулы, состоящей из двух одинаковых атомов, выпадает каждый второй терм, причем это происходит по следующему правилу:

	Электронная собственная функция в ядрах	Выпадают
Ядра первого рода (общая собственная функция симметрична)	a) Симметрическая (положительная и четная или отрицательная и нечетная) b) Антисимметрическая (отрицательная и четная или положительная и нечетная)	Нечетные ротационные термы Четные ротационные термы
Ядра второго рода (общая собственная функция антисимметрична)	a) Симметрическая (положительная и четная или отрицательная — нечетная) b) Антисимметрическая (отрицательная — четная или положительная — нечетная)	Четные ротационные термы Нечетные ротационные термы

В действительности у многих молекул наблюдается такое выпадание половины всех ротационных термов. Так, например, в молекуле He_2 при положительных четных электронных термах имеются лишь нечетные ротационные термы, при положительных нечетных электронных термах — лишь четные ротационные термы и т. д. Из этого положения вытекает, кроме того, что ядра He (α-частицы) являются частицами первого рода и должны подчиняться статистике Бозе.

Но во многих других молекулах, так, например, уже в молекулах H_2 — не наблюдается никакого выпадения ротационных термов; вместо этого часто наблюдается чередование интенсивности, при котором все четные ротационные термы образуют последовательность с большей вероятностью, чем нечетные термы (или наоборот); в результате получается чередование интенсивности линий в полосах; за слабой линией следует более интенсивная линия, затем опять более слабая и т. д.

Если придерживаться общего принципа — или только симметрические, или только антисимметрические термы, — то придется принять, что до сих пор наши собственные функции были неполными. Мы видели, что симметрическая электронная функция вследствие наложения вращения может стать антисимметрической, и обратно. Таким образом можно предположить, что полные собственные функции молекулы содержат еще одну непредусмотренную нами составную часть, которая в известном смысле улучшает симметрию „запрещенных" термов. Согласно современным воззрениям этой составной частью является ядерный спин (аналогично спину электронов), т. е. момент вращения ядра относительно своей собственной оси.

Предполагается, что этот спин квантован и может принимать либо целые, либо полуцелые значения. Таким образом векторная модель двуатомной молекулы должна быть дополнена двумя новыми векторами — спинами обоих ядер. Связь этих импульсов со всеми остальными импульсами вращения составных частей молекулы очень незначительна; в нашем рассмотрении мы можем ею пренебречь. Наоборот, спины связаны между собою сравнительно сильно (вследствие „резонанса" между обоими ядрами); эта связь ведет к образованию квантованного „полного ядерного спина" молекулы. Если каждое ядро обладает спином i $\left(\text{в единицах } \frac{h}{2\pi}\right)$, то для полного спина I возможно $(2i+1)$ значений 0, 1, 2, . . ., $2i$.

Выражая то же самое на языке собственных функций, мы скажем, что спину ядра i в симметричной двуатомной молекуле энергетически соответствуют $(2i+1)$ несколько отличных собственных функций. Рассмотрение свойств симметрии этих функций в отношении обмена ядер показывает, что функции с полным спином $I=2i$, $2i-2$, $2i-4$, . . . в ядрах являются симметрическими, напротив, функции $I=2i-1$, $2i-3$, . . .

антисимметричны. В простейших случаях можно сделать это утверждение наглядным. Если два ядра обладают спином $i = \frac{1}{2}$, то $I = 1$ означает, что оба спина имеют одинаковое направление; $I = 0$ означает, что они имеют разное направление (рис. 4). Очевидно, в первом случае нельзя ожидать перемены знака при обмене ядер, во втором же случае это имеет место.

Существование спина ядра объясняет одновременное появление четных и нечетных ротационных термов: если собственные функции ротационного терма сами по себе являются антисимметрическими, то терм всегда может быть „симметризован" благодаря наложению также антисимметрических собственных функций ядерных спинов. Пусть, например, природа ядер разрешает лишь симметрические полные собственные функции; в этом случае антисимметрические ротационные термы входят в сочетание с антисимметрическими собственными функциями спинов ядер, а симметрические термы — с симметрическими собственными функциями спинов ядер и т. д.

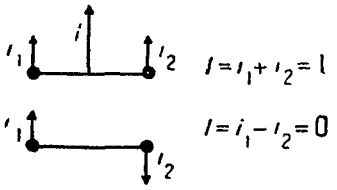

Рис. 4.

Таким образом мы объяснили появление всех ротационных термов и связали его с существованием отличного от нуля спина ядра. Чтобы объяснить также и чередование интенсивностей, следует применить статистический принцип, которым мы уже неоднократно пользовались в настоящей статье. Если определенное энергетическое состояние может быть реализовано с точки зрения теории квантов n различными способами, то можно утверждать, что оно имеет „квантовый вес" (или „статистический вес" или „вероятность a priori"), равный n, и возникает при прочих равных условиях в n раз чаще, чем „простое" состояние с такой же энергией. Мы уже познакомились с одним примером этого явления при рассмотрении ротационных термов. Каждое состояние вращения с квантовым числом может быть реализовано R различными способами, оно „R-кратно вырождено" и имеет статистический вес R.

Молекулярное состояние с ядерным спином I также является вырожденным состоянием. Это становится ясным, если мысленно поместить молекулу в сильное магнитное поле; тогда спин I должен ориентироваться вдоль поля („квантоваться по направлению") и согласно неоднократно применявшимся в настоящей статье принципам построения векторной модели может дать $(2I+1)$ различных квантованных компонент (от $-I$ до I) в направлении поля. Таким образом состояние, характеризуемое спином I в магнитном поле, дает возможность образования $(2I+1)$ энергетически различных состояний. Согласно одному из основных принципов теории квантов (так называемый „принцип

адиабатности") — это означает, что в пространстве, где не имеется магнитного поля, состояние, характеризуемое спином, представляет собою наложение $(2I+1)$ энергетически равных состояний, т. е. обладает весом $(2I+1)$. Нас интересует не квантовый вес отдельных состояний, а общий статистический вес P_s всех состояний с симметрическими функциями спинов и общий статистический вес P_a всех состояний с антисимметрическими функциями спинов. Эти веса составляют:

Симметрические состояния:

$$P_s=(2\cdot 2i+1)+[2(2i-2)+1]+\ldots=(i+1)(2i+1).$$

Антисимметрические состояния:

$$P_a=[2(2i-1)+1]+[2(2i-3)+1]+\ldots=i(2i+1),$$

откуда

$$\frac{P_s}{P_a}=\frac{i+1}{i}.$$

Мы видим, что при $i=0$ вообще существует только одно единственное состояние с симметрической функцией спина; при $i=\frac{1}{2}$ состояние с симметрической спинфункцией в три раза более вероятно, чем с антисимметрической; при $i=1$ это отношение составляет 2:1, а по мере возрастания спина отношение вероятностей приближается к значению 1.

Как уже было показано, спин ядра почти не связан с остальными вращательными импульсами молекулы; поэтому изменение электронного состояния или вращения молекулы не может вызвать изменения спина. Поэтому при всех спектральных процессах (а также при газокинетических столкновениях) полный спин молекулы остается неизменным. Таким образом все спектральные линии молекулы получаются посредством комбинаций собственных функций с одинаковой симметрией в ядре. „Интеркомбинации" между симметрическими (без спина!) и антисимметрическими (также без спина!) собственными функциями не имеют места. Если молекула находится в „симметрическом состоянии", то она может перейти в антисимметрическое состояние и обратно только обходным путем, через диссоциацию (или через очень сильную деформацию).

Теперь мы достаточно подготовлены для понимания практических следствий вышеизложенного. Каждая двуатомная молекула с отличным от нуля ядерным спином существует в двух рядах состояний, которые не могут перейти из одного в другое. В каждой последовательности ротационных термов четные термы принадлежат к одному классу, нечетные — к другому (с тем ограничением, что ротационные термы практически зачастую являются двойными и должны быть рассматриваемы, как наложения двух термов — одного симметрического и одного антисим-

метрического, см. выше, стр. 862). Таким образом двуатомный газ ведет себя как смесь двух газов — одного „симметрического“ и другого „антисимметрического“. Если бы удалось отделить обе модификации друг от друга, то они должны бы были долгое время сохраняться неизменными; таким образом возможно получить две особые „аллотропические модификации“ такого газа. Эта возможность была сначала теоретически предсказана для H_2 и затем подтверждена экспериментально Бонгефером и Гартеком, а также Эйкеном и Гиллером. Ядро водорода — протон — точно так же, как и электрон, обладает спином $i=\frac{1}{2}$. „Симметрическая“ газовая компонента, так называемый ортоводород, должна, таким образом, при достаточно высокой температуре встречаться втрое чаще чем „антисимметрическая“ известная под названием параводорода. Основным термом для H_2 является терм $1s^2 \cdot {}^1\Sigma_g$, этот терм четный (вследствие четного количества электронов) и сам по себе симметричный в ядрах, вследствие чего он требует антисимметрической спинфункции, так как протон представляет собою „частицу Ферми“ и разрешает только антисимметрические полные собственные функции. Таким образом безротационное состояние H_2 принадлежит параводороду; параводороду принадлежат также все четные ротационные состояния; нечетные ротационные состояния образуют, напротив, систему ортоводорода (они обладают антисимметрическими ротационными функциями и дают требуемые антисимметрические полные функции путем комбинации с симметрическими спинфункциями).

Если мы возьмем обычный водород, в котором уже при комнатной температуре возбуждено много ротационных квантов, и потому состоящий примерно на 25% из параводорода и на 75% — из ортоводорода, и охладим его, причем посредством катализа или очень высокого давления сохраним термическое равновесие между обеими формами, то в конечном счете, когда все ротационные кванты „отомрут“, мы должны будем получить чистый параводород. Если теперь подвергнуть его быстрому нагреванию, то вследствие трудности обратного превращения мы даже при комнатной температуре получим еще чистую параформу, которая при отсутствии катализаторов может сохраняться практически как угодно долго. Такой газ дает лишь половину спектральных линий обыкновенной H_2-молекулы и обладает также несколько иными термическими свойствами, как, например, точкой плавления, точкой кипения, теплопроводностью и т. д. Между двумя аллотропическими модификациями имеется „замороженное“ равновесие, — только замораживание в этом случае происходит путем нагревания.

Аналогичные разделения теоретически возможны и для многих других молекул; но практически их не удается провести

вследствие малости ротационных квантов, затрудняющей образование безротационного состояния. Кроме того, следует принять во внимание, что разделение путем охлаждения теоретически представляется возможным только в молекулах с основным состоянием Σ, так как в противном случае ротационные термы являются вырожденными и состоят из одного симметрического и одного антисимметрического терма равной энергии.

Вторым практическим следствием законов симметрии, о которых говорилось на стр. 859, является возможность судить о величине ядерного спина i по чередованию интенсивности в ротационных полосах. Если половина линий вообще выпадает, то ядерный спин равен нулю; если интенсивность меняется в отношении 3:1, то спин i равен $\frac{1}{2}$ и т. д.

Можно вывести еще одно очень важное следствие. Пусть нам известны свойства симметрии электронного терма (четный или нечетный, отрицательный или положительный); тогда, установив путем наблюдения, какие ротационные термы являются предпочтительными — четные или нечетные, мы можем решить, должны ли быть полные функции симметрическими или антисимметрическими относительно ядер. Таким способом эмпирически можно установить, какие ядра подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна и какие — статистике Ферми-Дирака. Если бы протоны и электроны внутри ядер подчинялись тем же законам, что и вне их, то можно было бы заранее непосредственно определить род статистики, которая должна быть применена к отдельным ядрам. Вместо того чтобы обменивать ядра, как целое, можно обменивать между собой по отдельности содержащиеся в них протоны и электроны. Если в результате каждого обмена меняется знак, электроны и протоны представляют собой частицы Ферми и требуют антисимметрических собственных функций. Таким образом в конечном счете, при общем нечетном числе элементарных частиц надо было бы ожидать изменения знака, при четном числе, напротив, знак должен был бы остаться неизменным. Другими словами, ядра с нечетным порядковым числом должны были бы подчиняться статистике Ферми, а ядра с четным порядковым числом — статистике Бозе. Этот результат не подтверждается опытом. Немногие явления позволяют так глубоко проникнуть внутрь ядра и увидеть разницу между действующими там и уже известными нам законами природы, как это несоблюдение основных законов обычной статистики электронов и протонов.

3. Ротационные термы

а) Формула термов. Перейдем теперь от качественного описания к количественной формулировке ротационных термов. Проще всего сделать это для случая молекулы, не обладающей

импульсом обращения электронов (т. е. находящейся в состоянии Σ^1). Поскольку мы можем пренебречь растяжением молекулы под действием центробежной силы, такая молекула соответствует модели простого жесткого ротатора. Для такого ротатора мы имеем следующее соотношение между импульсом вращения $p_{\vartheta,\varphi}$ и энергией вращения $E_{рот}$:

$$E_{рот} = \frac{P_{\vartheta,\varphi}^2}{2I}. \tag{4}$$

Уравнение (4) совершенно аналогично уравнению

$$E_{кин} = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

для прямолинейного движения, только вместо обычного импульса $p = mv$ стоит импульс вращения $p_{\vartheta,\varphi}$ и вместо массы m — момент инерции I*.

Молекула состоит из двух материальных точек, которые вращаются вокруг их общего центра тяжести. Если массы равняются m_1 и m_2, а расстояние между ними равно r, то центр тяжести лежит на расстоянии $\frac{m_2}{m_1+m_2}\cdot r$ от материальной точки m_1 и на расстоянии $\frac{m_1}{m_1+m_2}$ от материальной точки m_2. Момент инерции равен:

$$I = m_1\cdot\left(\frac{m_2 r}{m_1+m_2}\right)^2 + m_2\cdot\left(\frac{m_1 r}{m_1+m_2}\right)^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\cdot r^2 = \mu r^2, \tag{5}$$

где μ, как уже было указано на стр. 858, обозначает так называемую приведенную массу.

Согласно старой квантовой теории для момента вращения были разрешены значения $\frac{Rh}{2\pi}$ ($R = 0, 1, 2, \ldots$). По новой теории это условие имеет место только для двухмерного случая (т. е. для вращения в плоскости).

Переход от плоского вращения около определенной оси к „трехмерному вращению около неопределенной оси" (если так можно выразиться), ведет, как мы уже видели на стр. 859, к замене импульса вращения $p_\varphi = \frac{Rh}{2\pi}$ импульсом вращения

$$p_{\vartheta,\varphi} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{R(R+1)}, \tag{6}$$

где R обозначает ротационное квантовое число (сумма квантовых чисел n_φ и n_ϑ!).

---

* Следует помнить, что I в предыдущем отделе обозначало ядерный спин, а здесь обозначает момент инерции.

Подставляя выражения (5) и (6) для импульса вращения в уравнение (4), мы получим:

$$E_{рот} = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2} R(R+1) = B'R(R+1) \tag{7}$$

для энергии вращения и

$$T_{рот} = \frac{E_{рот}}{ch} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2} R(R+1) = BR(R+1) \approx B\left(R+\frac{1}{2}\right)^2 \tag{8}$$

для ротационных термов. Старая квантовая теория давала R^2 там, где в уравнениях (6), (7) и (8) стоит $R(R+1)$. Так как вместо $R(R+1)$ можно также написать

$$R(R+1) = \left(R+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}, \tag{9}$$

то ротационные термы в новой теории вплоть до малого аддитивного члена $\frac{1}{4}B$ такие же, как и в старой теории при использовании половинных квантовых чисел $\left(R=\frac{1}{2},\ 1\frac{1}{2},\ 2\frac{1}{2},\ldots\right)$. Действительно, еще раньше заметили, что ротационные термы гораздо лучше могут быть выражены с помощью полуцелых квантовых чисел. Так, например, если мы вычислим частоты второго и четвертого членов в чистом ротационном спектре, то мы получим:

$$\nu_2 = T_2 - T_1 = 3B, \quad \nu_4 = T_4 - T_3 = 7B,$$
$$\frac{\nu_4}{\nu_2} = 2{,}33$$

с целыми и

$$\nu_2 = T_{5/2} - T_{3/2} = 4B, \quad \nu_4 = T_{9/2} - T_{7/2} = 8B,$$
$$\frac{\nu_4}{\nu_2} = 2{,}00$$

с полуцелыми квантовыми числами.

Эмпирически находим, например, для HF:

$$\nu_2 = 82{,}56\ см^{-1},$$
$$\nu_4 = 163{,}44\ см^{-1},$$
$$\frac{\nu_4}{\nu_2} = 1{,}97.$$

Конечно, уравнение (8) дает для частот линий точно такие же значения, как и старая теория с полуцелыми квантовыми числами, так как аддитивный член $^1/_4\ B$ при образовании разности выпадает. Необходимость полуцелых квантовых чисел для изображения ротационных термов является одним из простейших доказательств преимущества новой квантовой механики по сравнению со старой теорией Бора-Зоммерфельда.

Согласно старой теории ротационные кванты растут в точности, а по новой теории — приближенно квадратично с увели-

чением ротационного квантового числа. Первые ротационные кванты сравнительно не велики. Так, например, для двух атомов с атомным весом 10 и с расстоянием между ядрами 1 Å мы имеем:

$$\nu_1 = T_1 - T_0 = 2B = 6{,}68\ см^{-1}$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{\nu} \approx 0{,}15\ см.$$

Длина волны, которая соответствует первому „чистому" ротационному перескоку лежит, таким образом, уже в области коротких электрических волн. Если ротационные перескоки такого порядка величины налагаются на электронные или колебательные перескоки, порядка от 1000 до 10 000 $см^{-1}$, то они дают „тонкую структуру" с расстоянием между линиями в несколько единиц Ангстрема. Только в очень легких атомах, как например, H_2, He_2, LiH ротационные кванты достигают величины порядка 50 $см^{-1}$. Отдельные ротационные линии лежат в спектрах таких молекул сравнительно далеко друг от друга и даже при небольшой дисперсии не сливаются в „полосы". Такие спектры называются „многолинейчатыми". Сравнительно „хорошо разрешенными" являются также полосы молекул, в которых по крайней мере один атом очень легок, т. е. прежде всего гидриды. Так, например, приведенная масса H_2 составляет лишь 0,5, масса HgH—все еще только 1,0, тогда как уже для N_2 она достигает значения 7, для Br_2 значения 40. Таким образом, если при исследовании полос спектров встречаются ротационные линии, находящиеся на сравнительно больших расстояниях друг от друга, то можно быть уверенным, что они исходят из гидридной молекулы. В молекулах, состоящих из двух очень тяжелых атомов, как, например Hg_2 или PbJ, почти невозможно определить ротационную структуру полос.

В заключение этого отдела следует сказать еще несколько слов относительно ротационных термов молекул с импульсом вращения электронов. Энергия вращения остается всегда, согласно уравнению (4), связанной с импульсом вращения молекулы. Но этот импульс сам только в „случае d" определяется квантовым числом R, согласно уравнению (6), во всех остальных случаях он, напротив, выражается квантовыми числами J и Ω или K и Λ. Если, например, мы имеем случай Гунда a, то импульс вращения электронов около оси молекулы Ω и полный импульс вращения молекулы $\mathfrak{i}$ представляют собою наиболее строго квантованные величины, тогда как импульс вращения молекулы R определяется, согласно уравнению (1), из J и Ω. Из уравнений (1) и (4) мы получаем для ротационных термов:

$$T_{рот} = B(\sqrt{J^2-\Omega^2})\,(\sqrt{J^2-\Omega^2}+1) \approx B[(J+{}^1/_2)^2-\Omega^2], \qquad (10)$$

[пользуясь $(J+{}^1/_2)^2$ вместо $J(J+1)$]. Таким образом, если мы пожелаем в „случае a" выразить ротационные термы в виде функции целого числа, то это возможно лишь с помощью уравнения (10) вместо простого уравнения (6); входящее при этом в уравнение целое число обозначает не импульс вращения молекулы R, а полный импульс вращения системы J. Поскольку этот последний составляется из R и Ω, он должен быть равен Ω при $R=0$; другими словами, число J первого ротационного терма в „случае a" не нуль, а равно $J-\Omega$. Это соотношение позволяет определить квантовое число Ω электронного терма по „выпадению" ротационных линий, которые должны были соответствовать значениям $J<\Omega$.

В случае Гунда b после отщепления спина **S** от оси, вместо импульса Ω появляется единственный связанный еще с осью молекулы орбитальный момент Λ, а вместо полного импульса вращения **I**—импульс вращения **K**, который составляется только из орбитального момента Λ и вращения молекулы **R** (без спина **S**). Ротационные термы в этом случае выражаются уравнением:

$$T_{рот} \approx B\,[(\mathrm{K}+{}^1/_2)^2-\Lambda^2]\ , \tag{11}$$

и количество линий, „выпадающих" в начале последовательности, определяет квантовое число Λ.

Наконец, в „случае d" и орбитальный импульс, и спин отделены от оси молекулы, и вращение само по себе довольно строго квантовано; при изображении ротационных термов посредством целых чисел мы получаем формулу:

$$T_{рот} \approx B(R+{}^1/_2)^2, \tag{12}$$

где R на этот раз действительно обозначает чистое ротационное квантовое число и, следовательно, всегда начинается с нулевого значения.

b) Диссоциация при вращении. Вышеприведенная оценка величин ротационных квантов относится к первым членам ряда. Десятый ротационный квант должен быть больше уже на две десятых процента, а сотый член должен был бы достичь величины порядка электронных термов. При этом формула (8) не дает нам верхней границы для возможного числа ротационных квантов. С первого взгляда кажется, что молекула может поглощать неограниченные количества энергии в форме энергии вращения, что, несомненно, неправильно. Это ложное следствие получается благодаря тому, что мы пренебрегали растяжением молекулы под действием центробежных сил. Точно так же, как путем возбуждения колебаний молекула постепенно может быть доведена до диссоциации, так и накопление слишком больших количеств энергии вращения ведет к разрыву молекулярных связей. Но условия диссоциации при вращении менее доступны наблюдению, чем при диссоциации вследствие

колебаний. Это объясняется тем, что энергия вращения,—в противоположность колебательной,—в значительной степени обладает кинетической природой и никогда не может быть употреблена целиком для преодоления потенциала притяжения атома; для этого используется только та часть энергии, которая соответствует центробежной силе. Поэтому диссоциация происходит лишь в том случае, когда общая энергия вращения уже значительно превысила действительную работу диссоциации; таким образом диссоциация вследствие вращения представляет собою процесс, соответствующий химической реакции с „энергией активации". Более ясное представление о диссоциации при вращении мы получим на основании следующего рассуждения, впервые проведенного Ольденбергом. Диссоциация, очевидно, возникает в том случае, когда сила, действующая на атом, начиная с определенного расстояния между ядрами, направлена „наружу", а не „внутрь". Эта сила состоит из двух компонент. Первой компонентой является притяжение под действием химических сил; на каждом данном расстоянии между ядрами эта компонента определяется наклоном потенциальной кривой, с которой мы познакомились в ч. II. Второй, противоположно направленной компонентой является центробежная сила. Согласно общеизвестной формуле, она равняется:

$$F = \mu\dot{\varphi}^2 r = \frac{P^2\varphi}{\mu r^3}, \tag{13}$$

где $\dot{\varphi}$ обозначает угловую скорость, а p_φ импульс вращения. (Все рассуждение является „классическим" и потому рассматривает только плоское вращение.) Сравнение уравнений (13) и (4) между собой показывает, что центробежная сила является отрицательной производной энергии вращения. Поэтому поведение вращающейся молекулы можно наглядно представить таким образом, что для каждого данного расстояния между ядрами складываются потенциальная и вращательная энергии и затем рассматривается наклон полученных таким образом кривых (см. рис. 5). Нижняя кривая ABC есть кривая состояния, не обладающего вращением; ближайшая сверху кривая относится к первому ротационному кванту, вторая кривая — ко второму кванту и т. д. Как видно из (4) и (5), энергия вращения убывает квадратично по мере увеличения расстояния между ядрами. Таким образом с увеличением r расстояние кривой $J=1$ от кривой $J=0$ все уменьшается по вертикали. Поскольку кривая ABC стремится к своему предельному значению гораздо быстрее, чем квадратично, то, как показано на рис. 5, сложение $E_{рот}$ и $E_{пот}$ дает кривые с максимумом при определенном расстоянии между ядрами, за которым следует падение кривой. Кривые с более высокими ротационными квантовыми числами всегда имеют максимум, лежащий несколько дальше влево, а минимум, напротив, смещенный вправо; такие кривые явля-

ются всегда несколько более плоскими. При некотором определенном числе ротационных квантов кривая имеет только одну точку поворота и, начиная с этой точки, кривые на всем своем протяжении имеют отрицательный наклон. Кривая с поворотной точкой соответствует максимальному числу квантов вращения, которое молекула может принять не становясь неустойчивой. Ход кривых на рис. 5 показывает, что в состояниях вращения, близких к диссоциации, достаточно незначительного колебания, чтобы вызвать распад молекулы. Франк и Шпонер работали над определением общего количества энергии, потребной для диссоциации молекулы вследствие одновременного вращения и колебания. Оказалось, что общая энергия, требуемая для этой цели, тем меньше, чем выше колебательное состояние. Коротко говоря, молекула может быть диссоциирована тем „дешевле", чем большая часть энергии расходуется на колебания и чем меньше доля энергии вращения.

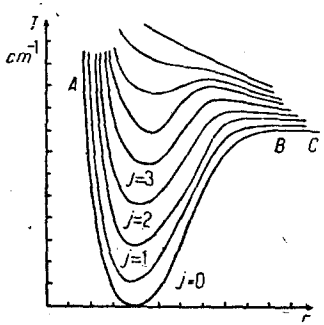

Рис. 5. Диссоциация при вращении.

Рассуждения Ольденберга, Франка и Шпонера нашли свое экспериментальное подтверждение в наблюдаемом во многих молекулах обрыве полос при определенных ротационных числах. Тогда как нормальные отдельные ротационные линии по мере увеличения ротационного квантового числа слабеют лишь постепенно в HgH, например, наблюдается совершенно внезапный обрыв полос, причем это явление наблюдается при тем меньшем ротационном квантовом числе, чем выше колебательное состояние.

c) Определение расстояния между ядрами. Исследование ротационной структуры полос дает один весьма важный побочный результат. Зная кванты вращения, мы можем, пользуясь уравнением (8), определить расстояние между ядрами. Этот способ является наиболее простым и непосредственным из всех известных нам способов определения относительного положения ядер в молекуле; к сожалению, до настоящего времени он мог применяться только к двуатомным молекулам.

В табл. 1 приведена большая часть междуядерных расстояний, определенных этим путем. Как видно из таблицы, наряду с молекулами элементов, в этом отношении, лучше всего исследованы молекулы гидридов. Табл. 1 дает целый ряд закономерных соотношений, на которых мы сейчас не имеем возможности подробнее остановиться. Вообще говоря, можно утверждать, что расстояния ядер в двуатомных молекулах, аналогично расстояниям ядер в кристаллах, должны рассматриваться как аддитивные величины; они могут быть разложены на два „атомных радиуса". Эти радиусы закономерно растут по мере

продвижения по периодической системе, но в то же время они зависят также и от рода связи. В общем они меньше, чем радиусы тех же атомов в кристаллах; так, например, расстояние C—C в алмазе равно 1,54 Å, в графите 1,42 Å, в молекуле C_2 — только 1,31 Å; это уменьшение радиуса может быть связано с уменьшением координационного числа, которое для алмаза равняется 4, для графита — 3, а для C_2 — только 1. Чем „одностороннее" связь, тем теснее сближаются ядра; очевидно, это вызывается дополнительными поляризационными силами связи, не действующими при всесторонней связи.

ТАБЛИЦА 1

Расстояния ядер в основных состояниях двуатомных молекул в Å-единицах (10^{-8} *см*)

1. Гидриды	
H_2	0,75
LiH	1,6
BrH	1,35
BH	1,23
CH	1,13
NH	1,08
OH	0,98
FH	0,92
NaH	1,9
MgH	1,74
AlH	1,66
SiH	1,53
PH	(2,06?)
ClH	1,28
CaH	2,01
CuH	1,47
ZnH	1,61
BrH	1,42
AgH	1,63
CdH	1 785
JH	1,62
AuH	1,54
HgH	1,76
BiN	1,82
2. Элементы	
H_2	0,75
He_2	1,054
Li_2	2,67
C_2	1,311
N_2	1,10
O_2	1,207
F_2	(1,28?)
Na_2	3,52
P_2	1,86
S_2	1,60
CO_2	1,982
J_2	1,663
3. Оксиды	
BO	1,2078
CO	1,15
NO	1,143
O_2	1,207
AlO	1,62
4. Нитриды	
CN	1,172
N_2	1,10
ON	1,143

4. Структура полос

До сих пор мы говорили о ротационных термах и об определяемых ими свойствах молекул. В этом заключительном разделе статьи мы должны сказать несколько слов о ротационной структуре самих полос, поскольку ею, прежде всего, определяются термы и их свойства. Как мы уже видели на рис. 2 в ч I настоящей статьи, каждая полоса состоит из отдельных, весьма близко расположенных друг к другу „ротационных линий", которые соответствуют различным „ротационным переходам" (при неизменном электронном и колебательном переходе). Упорядочение этого огромного количества линий раньше казалось неразрешимой задачей; в настоящее время, в каждом отдельном случае, оно требует лишь большего или меньшего терпения.

Основным принципом расположения линий является разделение полос на ветви. Теоретической основой для образова-

ния ветвей являются правила отбора при ротационных переходах. Если молекула после эмиссии (или абсорбции) не обладает импульсом вращения электронов, то правило отбора вполне согласуется с правилом для скачков электронного орбитального квантового числа l: могут появляться только такие линии, которые соответствуют комбинациям термов с ротационными квантовыми числами, отличающимися на ± 1.

Если молекула до и после эмиссии (или абсорбции) обладает одинаковым моментом вращения Λ (или Ω), не равным нулю, то кроме переходов с ротационными квантовыми числами, отличающимися на 1, разрешены также переходы без изменения вращения, хотя эти последние являются гораздо менее вероятными Наконец, если излучение происходит при изменении импульса вращения электронов Λ, то переходы без изменения ротационного квантового числа также вероятны или даже еще вероятнее, чем переходы с ротационным скачком в ∓ 1.

Таким образом мы имеем:

$\Delta J = \mp 1$ сильно, $\Delta J = 0$	запрещено для полос $\Sigma \to \Sigma$,
$\Delta J = \mp 1$ сильно, $\Delta J = 0$	слабо для полос $\Pi \to \Pi$, $\Delta \to \Delta$
$\Delta J = \mp 1$ или 0	приблизительно одинаково сильно для полос $\Sigma \to \Pi$, $\Pi \to \Sigma$

Мы не можем здесь останавливаться на следствиях этого закона; они представляют особые случаи общей волномеханической теории относительной вероятности различных квантовых перескоков, теории, основывающейся на соответствующем этим перескокам изменении дипольного момента распределения электронов. Чем сильнее это изменение, тем сильнее, выражаясь классически, взаимодействие с электромагнитным полем окружающего излучения, тем больше, если говорить на языке квантовой механики, вероятность соответствующего перескока при излучении или поглощении кванта света.

Таким образом в каждой полосе имеется три (в особых случаях два) рода линий, соответствующих перескокам $\Delta J = +1$, $\Delta J = 0$, $\Delta J = -1$. Линии первого рода объединяются в так называемую ветвь R (или положительную ветвь), линии второго рода — в Q-ветвь (или нулевую ветвь), линии третьего рода — в P-ветвь (или отрицательную ветвь).

В простейших случаях принадлежность линии к той или иной ветви очевидна. Рассмотрим, например, вращательно-колебательную полосу. Так как в этом случае оба комбинирующихся колебательных состояния принадлежат к тому же электронному терму, можно в первом приближении принять, что расстояние между ядрами и тем самым величина ротационного кванта не изменяются при перескоке. Если мы имеем дело Σ-термом, Q-ветвь выпадает вообще (рис. 6); при Π-, Δ-... термах все линии этой ветви попадают в одно место (рис. 7).

Если представить ряд ротационных термов нижнего колебательного терма в виде:

$$T'' = B''J''(J''+1) \approx B''(J''+{}^1/_2)^2, \tag{14a}$$

а верхнего в виде:

$$T' = \nu_0 + B'J'(J'+1) \approx \nu_0 + B'(J'+{}^1/_2)^2, \tag{14b}$$

где ν_0 означает „чистый колебательный перескок", то при $B' = B''$ мы имеем для Q-ветви:

$$\nu_{J''} = \nu_0, \tag{15a}$$

(Q-ветвь $J'' = J'$),

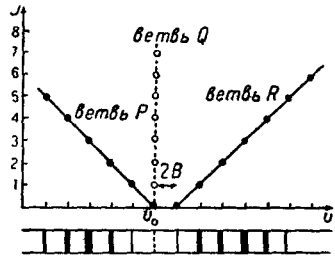

Рис 6. Структура вращательно-колебательной полосы в Σ-состоянии.

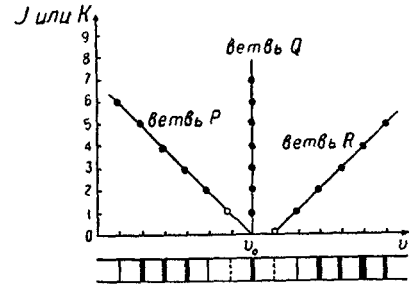

Рис. 7. Структура вращательно-колебательной полосы в П-состоянии.

и для обоих других ветвей:

$$\nu_{J''} = \nu_0 + 2B(J''+1) \tag{15b}$$

(R-ветвь, $J'' = J''+1$),

$$\nu_{J''} = \nu_0 - 2BJ''$$

(P-ветвь, $J'' = J' - 1$).

R ветвь идет, таким образом, от „нулевого места" ν_0 к большим частотам, т. е. к более коротким волнам, P-ветвь—к меньшим частотам, следовательно, к длинным волнам. Линии обеих ветвей расположены эквидистантно на расстояниях $2B$ *см*$^{-1}$ друг от друга. Если Q-ветвь отсутствует, то посредине полосы между первой линией R-ветви и первой линией P-ветви имеется пробел.

Для наглядного представления структуры полосы очень удобный способ дается диаграммой Фортра. Частоты линий откладываются в такой диаграмме как абсциссы, а ротационные квантовые числа как ординаты. Согласно условию, для упорядочения употребляются всегда ротационные квантовые числа нижнего состояния J'' (а на верхнего J'). Для рассмотренной выше вращательно-колебательной полосы диаграмма имеет вид, показанный на рис. 6. В нижней части рисунка представлен самый спектр (в том же масштабе частот).

Если электронный терм является П- или Δ-термом, то для ротационных термов имеет место уравнение (10) или (11) вместо (8). Однако для частот линий после объединения в ν_0 всех независящих от вращения членов получается опять (15), но для J запрещены все значения, меньшие $J=\Omega$ (в „случае a"); в „случае b" в (15) J всюду заменяется на K, а для K разрешены значения, начиная с $K=\Lambda$. В середине полосы теперь выпадают многие линии. Если мы имеем, например, терм П, то вращательно-колебательная полоса имеет два пробела, по одному с каждой стороны Q-ветви (рис. 7), в случае Δ-терма имеются две выпадающих линии, по обе стороны ν_0 и т. д.

Тот же вид, что и вращательно-колебательные полосы, должны иметь электронные полосы, в которых расстояние между ядрами одинаково в обоих сочетающихся электронных состояниях. Это, однако, редко случается на практике; обыкновенно каждому электронному терму соответствует своя собственная сила связи и, следовательно, свое собственное междуядерное расстояние. Следствием этого изменения момента инерции при электронном перескоке, является характерная кривизна ветви в диаграмме Фортра.

Примем, например, что верхнее возбужденное состояние обладает более слабой связью и, тем самым, большим междуядерным расстоянием. Таким образом B' меньше, чем B''. Формула Q-ветви тогда:

$$\nu_{J''}^{Q}=\nu_0+(B''-B')(J''+{}^1/_2)^2, \tag{16a}$$

где ν_0 означает сумму электронного и колебательного перескоков. Аналогичным образом для R-ветви имеем:

$$\nu_{J''}^{R}=\nu_0+(B''-B')(J''+{}^1/_2)^2+2B'(J+1) \tag{16b}$$

и для P-ветви:

$$\nu_{J''}^{R}=\nu_0+(B''-B')(J''+{}^1/_2)^2-2B'J''. \tag{16c}$$

Таким образом вместо прямых в диаграмме появляются параболы. При малых вращениях ветви идут в вышеуказанных направлениях: R-ветвь в сторону коротких, P-ветвь в сторону длинных волн, Q-ветвь „вертикально вверх". До тех пор пока квадратичный член в (16) имеет значение наряду с линейными — все три ветви искривляются. Особенно поразительно влияние квадратичного члена для P-ветви; если положительный квадратичный член достигает абсолютной величины отрицательного линейного, P-ветвь поворачивается и идет так же, как и R-ветвь в сторону коротких волн (рис. 8). Как видно на нижней части рисунка, поворот P-ветви ведет к скоплению линий на „канте" AB. Полоса имеет в этом случае резкую границу с длинноволновой („красной") стороны, а линии с „фиолетовой"

стороны постепенно делаются все реже и слабее. Такие полосы называют „оттененными в фиолетовую сторону". Если расстояние между ядрами в верхнем состоянии меньше, чем в нижнем, то аналогичным образом получается кант с фиолетовой стороны в R-ветви, и полоса оказывается „оттененной в красную сторону". Вследствие образования кантов линии трех ветвей перепутываются; чтобы разделить полосы на ветви, нужно применить к эмпирически измеренным линиям определенные „комбинационные условия", которые получаются из уравнений (16) посредством образования разностей и, таким образом, определить их принадлежность и номер.

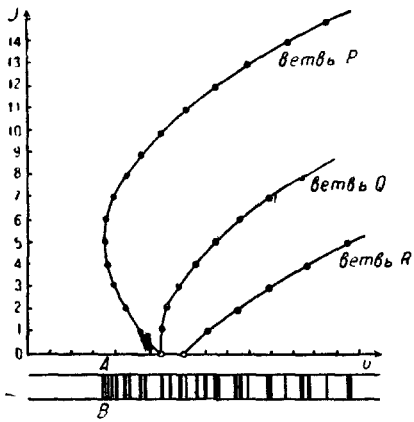

Рис. 8. Структура полосы $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ (без раскрепления Λ) при $B' > B''$. (Линии Q (0) и R (0) выпадают, так как последовательность термов вращения низшего состояния $^1\Pi$ начинается с $J = 1$.)

Поскольку полоса содержит только три ветви, ее упорядочение с помощью таких „комбинационных условий" не представляет затруднений. Но часто возникают значительные осложнения, вызываемые двумя обстоятельствами. Во-первых, мультиплетностью. В молекулах, которые не являются ни слишком легкими, ни слишком тяжелыми, мультиплетное расщепление электронных термов представляет величину как раз такого порядка, как и ротационные термы. Если скомбинировать друг с другом два таких мультиплетных терма, то получится последовательность полос, включенных друг в друга. Так, например, комбинация двух $^2\Pi$-термов, из которых каждый содержит компоненты $^2\Pi\,{}^1/_2$ и $^2\Pi\,{}^3/_2$, дает 4 полосы:

$$^2\Pi\,{}^1/_2 \rightarrow {}^2\Pi\,{}^1/_2$$
$$^2\Pi\,{}^3/_2 \rightarrow {}^2\Pi\,{}^1/_2,$$
$$^2\Pi\,{}^1/_2 \rightarrow {}^2\Pi\,{}^3/_2 \text{ и } {}^2\Pi\,{}^3/_2 \rightarrow {}^2\Pi\,{}^3/_2$$

Это уже дает 12 ветвей полос, проходящих друг через друга.

К этому присоединяется еще вырождение электронных термов. Как было уже неоднократно упомянуто, все термы с $\Lambda \neq 0$ являются двойными, так как они состоят из одного положительного и одного отрицательного терма одинаковой энергии. С увеличением вращения вырождение устраняется. Ветви полос расщепляются при этом на два „рукава" („Arme"), которые расходятся все больше по мере возрастания значений J. Таким образом, учитывая это расщепление (которое, как было указано на стр. 857, представляет собой сопутствующее явление

при „α—отщеплении“), мы скажем, что $^2\Pi - {}^2\Pi$ полоса имеет не 12, а 24 ветви! При таких условиях систематизация и нумерация линий требует некоторого терпения и труда.

Как видно из сказанного, число ветвей и в еще большей степени число линий, выпадающих в начале отдельных ветвей, дает ясные указания относительно природы соответствующих электронных термов; если исследуется ротационная структура полосы, то всегда можно указать, имеем ли мы $\Pi \to \Sigma$, $\Pi \to \Pi$ или какую-нибудь другую определенную комбинацию термов.

В заключение скажем несколько слов относительно распределения интенсивности внутри ветвей полос. Если не принимать во внимание аномалий интенсивности (колеблющиеся интенсивности, так называемые места возмущения, явления предиссоциации, обрыв полос вследствие диссоциации), то можно сказать, что интенсивности в основном определяются больцмановским температурным распределением в молекуле между различными ротационными состояниями. При температурном равновесии J-й ротационный терм с энергией E_J присутствует в относительной концентрации

$$P_J = A\,(2J+1)\,e^{\frac{E_I}{kT}}, \tag{17}$$

где A обозначает характерную для электронного и колебательного термов постоянную, а $(2J+1)$ есть „статистический вес“ ротационных термов. Вследствие наличия фактора $(2J+1)$ максимум распределения лежит не у терма с низшей энергией (как это имеет место в электронных и колебательных термах), а при определенном, отличном от нуля значении J, которое увеличивается с повышением температуры. В соответствии с этим в ветвях полос первые линии не являются самыми сильными *, максимум интенсивности лежит скорее при определенных ротационных квантовых числах. По местоположению максимума интенсивности может быть определена температура излучающего газа. Но, во всяком случае, было установлено, что такой метод определения температур должен применяться с осторожностью, так как различные молекулы в одном и том же разряде в зависимости от обстоятельств, обладают весьма различными „температурами“.

---

* Следует иметь в виду, что относительная интенсивность линий зависит не только от разделения (17) на ротационные термы, но, кроме того, также и от относительной долговечности этих термов, которая, в свою очередь, является функцией J. Полные формулы интенсивности (так называемые формулы Хонля-Лондона) весьма сложны и различны в зависимости от импульса вращения электронов соответствующих термов и от рассматриваемой ветви.