

ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ, II *

Е. И. Рабинович, Геттинген

III. ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР И ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

1. Связь между электронными и ротационными термами. 2. Векторная модель и собственные функции: а) Векторная модель. б) Собственные функции и свойства симметрии. с) Векторы импульсов в волновой механике. 3. Векторная модель и собственные функции отдельного электрона: а) Электрон в атоме. б) Электрон в молекуле. в) Соответствие между электронами в молекуле и электронами в атоме. 4. Взаимодействие между электронами. 5. Системы электронных термов.

1. СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОНАМИ И РОТАЦИОННЫМИ ТЕРМАМИ

В первой части этой статьи было установлено разделение систем термов многоатомных молекул на электронные, колебательные и вращательные термы; во второй части мы детальнее ознакомились с колебательной структурой полосатых спектров. Причины, вследствие которых мы начали рассмотрение именно с колебательных термов, состоят в следующем: 1) колебательная структура относительно проста (по крайней мере для двухатомных молекул), 2) исследование этой колебательной структуры непосредственно приводит к ряду заключений, важных для химии (например, позволяет вычислять теплоты диссоциации). При изучении колебательных термов нет надобности ближе входить в рассмотрение природы тех электронных состояний, к которым относятся отдельные последовательности колебательных термов. Впрочем, — за одним исключением: при рассмотрении относительной интенсивности переходов между различными состояниями колебаний мы пришли к так называемому принципу Франка-Кондона — правилу, связывающему вероятность определенного изменения состояния колебания с одновременным изменением электронного состояния. Однако для этой связи существенна из свойств электронного терма лишь электронная энергия как функция

* См. „Успехи физических наук“, XI, 4, 554, 1931 г.

расстояния ядер, т. е. потенциальная кривая состояний, которую мы можем рассматривать в каждом отдельном случае как заданную экспериментом. Зато мы можем совсем не интересоваться — для оценки вероятностей переходов — более детальной квантово-механической характеристикой соответствующих электронных состояний; их мультиплетности, свойства симметрии, квантовые числа отдельных электронов, — словом все свойства, образующие главное содержание раздела „Электронные термы“, при применении принципа Франка-Кондона могут оставаться неизвестными.

Значительно теснее связь между вращением и электронной структурой. Вращение есть такое движение составных частей молекулы, которое характеризуется определенным вращательным импульсом (моментом количества движения). Но к тому же типу относится по большей части и движения электронов около ядер. Как известно из теории атомных спектров, каждый электрон, входящий в состав атома, характеризуется двумя моментами количества движения: орбитальным моментом l и моментом „спина“ s (момент количества движения для вращения вокруг собственной оси). Квантовые числа l и s определяют эти моменты в квантовых единицах $\frac{h}{2\pi}$. Между всеми моментами отдельных составных частей атома или молекулы существуют связи (обусловленные, например, магнитными силами, вызываемыми движением электрических зарядов). Эти взаимодействия ведут к тому, что отдельные моменты перестают сохранять неизменное направление в пространстве и начинают прецессировать около направления результирующего момента.

У молекул в образовании полного момента количества движения, помимо орбитального момента и момента спина электронов, принимает еще участие момент вращения молекулы как целого. Правда, существует один особенно простой случай, когда все моменты (орбитальный момент и спин) отдельных элементов взаимно уничтожаются и дают результирующую равную нулю. В этом случае электронная оболочка в целом не обладает ни орбитальным моментом, ни моментом спина; поэтому вращение в этом случае, — по крайней мере в первом приближении, — вообще не зависит от электронных движений, и полный импульс вращения J тождествен с импульсом вращения молекулы как целого. Такой случай осуществляется у многих молекул в их невозбужденных основных состояниях; подобные состояния, лишённые импульса, у атомов обозначают символом $^1S_0$, у молекул — символом $^1\Sigma$ (сингулет сигма). Однако этот случай все же является частным; для объяснения ротационной структуры полосатых спектров в общем случае мы

должны принимать во внимание моменты электронных состояний. Это обстоятельство предписывает для нас порядок дальнейшего изложения: сначала необходимо рассмотреть электронные термы и лишь только затем — в части IV — ротационные термы.

2. Векторная модель и собственные функции

Теория электронных термов двуатомной молекулы тесно примыкает к теории атомных термов. В последующем мы предполагаем у читателя известные сведения из области теории атомных спектров; тем не менее основы этой теории мы коротко напомним.

Как известно, существуют два метода рассмотрения электронных состояний атома: качественный наглядный метод построения „векторной модели“ и менее наглядный, но количественный метод квантовой и волновой механики. Метод векторной модели особенно удобен для определения числа возможных состояний атомной системы; строгое же квантово-механическое рассмотрение необходимо особенно тогда, когда требуется знать вероятность переходов из одного состояния в другое.

а) Векторная модель. Представление о векторной модели возникло из первоначальной формы квантовой теории строения атома Бора-Зоммерфельда; однако оказалось, что эта часть старой теории сохраняет свое значение даже и при новой квантово-механической теории. Теория Бора исходила из того, что движения составных частей атома можно находить по методам классической механики; таким путем получаются, например, эллипсы в качестве путей электронов в поле притяжения ядра. Это — во многих случаях весьма сложное движение разлагается затем на ряд простых периодических движений (например, обращение по круговой орбите и движение плоскости орбиты относительно некоторой неподвижной оси) и каждое из составляющих движений отдельно „квантуется“, т. е. выставляется требование, чтобы определенная характерная для движения константа („величина действия“), измеренная в квантовых единицах h , могла принимать только целые значения. Таким путем из бесконечного многообразия классически возможных путей выбирался дискретный ряд „дозволенных“ орбит.

В простейших случаях простые периодические составляющие движения электрона являются линейными колебаниями или вращениями. Таким образом эллиптическое движение представляется, например, как наложение линейного колебания вдоль радиуса-вектора и вращения с тем же периодом. Колебанию отвечает радиальное квантовое

число n_r , вращению — азимутальное квантовое число n_φ . Между колебанием и вращением существует важное различие: колебание не создает магнитного момента, между тем как вращение, как и всякое обращение электрического заряда по замкнутой орбите, ведет к возникновению определенного магнитного момента. Это различие влечет за собою то следствие, что колебательная составляющая движения электрона не зависит от движения других электронов, между тем как все вращательные движения составных частей атома между собою связаны магнитными взаимодействиями и, кроме того, подвержены воздействию внешних магнитных полей. Вращение символизируется в механике вектором, перпендикулярным к плоскости, в которой происходит вращение, и по величине равным моменту количества движения. Обоим возможным направлениям вращения (по часовой стрелке и против часовой стрелки) отвечают два противоположных направления вектора момента, причем соответствие между направлением вращения и направлением этого вектора устанавливается определенным соглашением. При рассмотрении взаимодействий различных внутриатомных движений можно часто пренебрегать колебаниями, вращения символизировать векторами и говорить коротко о „взаимном влиянии векторов момента“. Так как характеристическая „величина действия“ для вращения есть интеграл от момента P_φ по всему циклу обращения, т. е.

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi$$

и так как эта величина должна быть равна целому кратному h , то сам момент p_φ должен быть целым кратным $\frac{h}{2\pi}$.

Если пользоваться величиной $\frac{h}{2\pi}$ как единицей момента, то можно говорить о моментах в 1, 2, 3... единиц. Вместе с тем существуют лишь импульсы вращения с абсолютными величинами 1, 2, 3... (только импульс вращения электрона около собственной оси — спин — может иметь полуцелые значения).

Момент количества движения будет постоянным лишь тогда, когда вращение свободно. Для построения векторной модели имеет решающее значение то, что, когда внешние влияния на вращение слабы, в первом приближении еще можно говорить о постоянном во времени векторе момента количества движения. Действие подобного слабого возмущения состоит лишь в том, что плоскость вращения, — а вместе с нею и вектор момента, — начинают медленно прецесси-

ровать. Если возмущение вызвано внешним полем, то осью прецессии служит направление поля; если же речь идет о взаимодействии двух вращений со свободными осями, то оба вектора прецессируют около направления их результирующей. Истинной константой движения теперь уже является не первоначальный момент, но, в случае действия внешнего поля, — компонента этого момента в направлении поля (все остальные компоненты в среднем по времени взаимно уничтожаются); в случае же взаимодействия двух вращений такой константой является результирующая обоих моментов. Теория квантов требует, чтобы и эти новые векторы в свою очередь могли принимать только целые значения. Однако до тех пор, пока взаимодействия слабы, старые квантовые числа, как сказано, сохраняют еще, по крайней мере приближенно, свое значение. По мере того как возмущение становится все сильнее, прецессия становится все быстрее и, наконец, мы приходим к предельному случаю, когда первоначальные моменты совершенно теряют свою независимость и квантовать можно, собственно, только их результирующую (или же ее компоненты в определенном направлении). Если, помимо рассмотренного, появляется еще второе возмущение меньшего порядка величины, то с „результирующей первого порядка“ повторяется то же, что было с первоначальными векторами, — образование квантованной компоненты или новой квантованной результирующей. Вместе с тем, возможность построения векторной модели атома или молекулы поконит на градации взаимодействий. В большинстве случаев возможно рассматривать известные вращения как „почти свободные“ и определять их векторы моментов; затем принимаются во внимание определенные взаимодействия, и их влияние описывается путем образования квантованной результирующей; затем принимают во внимание действия второго порядка, которые влекут за собой прецессию результирующей первого порядка и образование результирующей второго порядка, и т. д. до тех пор, пока мы не придем к полному моменту количества движения рассматриваемой системы (или — к компоненте этого момента в направлении поля), которая, наконец, будет постоянной и строго квантованной. Не всегда требуемая градация взаимодействий существует и на самом деле; иногда приходится иметь дело с несколькими силами одинакового порядка величины; при построении векторной модели приходится от случая к случаю работать с различными идеализациями.

Состояние электронной системы атома или молекулы характеризуется в векторной модели системой целых (отчасти также и половинных) чисел, которые измеряют отдельные моменты и их результирующие в квантовых еди-

ницах $\frac{h}{2\pi}$. К этому присоединяются еще „радиальные“ квантовые числа отдельных электронов*; практически, однако, вместо радиального квантового числа электрона указывается его главное квантовое число n , которое в новой теории равно увеличенной на единицу сумме азимутального и радиального квантовых чисел. Причина, вследствие которой отдается предпочтение квантовому числу n , состоит в том, что энергия связи электрона в некоторых простых случаях (например в случае H-атома) является простой функцией определенного таким образом главного квантового числа.

Значение векторной модели состоит в том, что она позволяет сразу указать число возможных состояний системы, — состояний, которые при данных „первичных“ моментах могут возникнуть в результате взаимодействия или под влиянием внешней силы. Эта задача сводится к чисто геометрическому вопросу о возможном количестве целочисленных компонент вектора заданной величины или о возможном количестве целочисленных результирующих двух или нескольких целочисленных векторов (или также — о возможных видах разложения вектора на целочисленные компоненты). Так, например, два электрона с орбитальными моментами $l_1 = l_2 = 2$ могут дать пять различных результирующих орбитальных импульсов $L = 0, 1, 2, 3, 4$; момент $J = 1$ может во внешнем поле дать три целочисленные компоненты в направлении поля $M = -1, 0, 1$. Каждой дозированной структуре векторной модели (каждой возможной комбинации квантовых чисел) отвечает свое особое возможное состояние (терм) системы.

б) Собственные функции и свойства симметрии. Новая квантовая механика отказывается вообще от пространственно-временного описания движения составных частей атома или молекулы. Вместо того чтобы задаваться вопросами о форме орбит и временном течении движений по этим орбитам, новая квантовая механика ограничивается рассмотрением вопроса о вероятности того, что каждая отдельная частица (при определении ее местопребывания) в любой момент времени находится в определенном месте. Если частицы в той или иной степени между собой связаны, то результаты, к которым приводит новая квантовая механика, сводятся к установлению вероятности того, что вся система будет находиться в известной конфигурации. Эта вероятность в волно-механической фор-

* В электрическом поле (наложенном на вне или обусловленном присутствием другого ядра молекулы) подвергается воздействию и „колебательная часть“ движения электрона; вместо радиального квантового числа n_r появляется „эллипсоидальное“ квантовое число n_p .

мулировке теории определяется из „волнового уравнения“ (уравнения Шредингера), а именно — вероятность характеризуется квадратом местной амплитуды „волны материи“, описываемой этим уравнением (совершенно так же, как интенсивность оптической волны определяется квадратом ее амплитуды). В случае систем, неизменяющихся во времени (атомы в их стационарных состояниях), волна должна быть стоячей и амплитуда зависит только от координат q_1, q_2 , но не от времени t . Функцию $\Psi(q_1, q_2, q_3, \dots)$, описывающую распределение амплитуд в стационарном состоянии называют собственной функцией этого состояния. Она может быть действительной или комплексной. В последнем случае вероятность, — которая всегда должна быть действительной, — определяется не через Ψ^2 , но через $\Psi\bar{\Psi}$, где $\bar{\Psi}$ — функция комплексно сопряженная Ψ . Если $\Psi = a + bi$, то $\bar{\Psi} = a - bi$ и $\Psi\bar{\Psi} = a^2 + b^2$.

При рассмотрении систем с несколькими степенями свободы волновое уравнение пытаются „разделить“, т. е. представить функцию $\Psi(q_1, q_2, q_3, \dots)$ в виде произведения $\Psi_{q_1} \cdot \Psi_{q_2} \cdot \Psi_{q_3} \dots$, причем каждая из этих функций $\Psi_{q_1} \dots$ зависит только от одной переменной. Эта операция представляет известную аналогию с разложением сложного движения на периодические составляющие движения, — операцией, применявшейся в старой квантовой теории. Успех операции разделения означает, что вероятность найти частицу с координатой q_1 сама по себе не зависит от остальных координат этой и других частиц (теорема умножения вероятностей).

Полное разделение не всегда возможно. Иногда удается „отделить“ только одну определенную частицу или только часть координат одной частицы. В других случаях разделение осуществимо лишь приближенно, — это отвечает тем случаям, в которых в старой теории периодическое движение возмущается слабыми силами, так что периодичность и квантование сохраняются лишь в первом приближении.

Мы допустим прежде всего, что собственная функция для одной частицы полностью разделяется; ибо только для трех координат собственная функция может быть наглядно представлена в трехмерном пространстве. С целью такого представления обычно указывают пространственное распределение узлов, т. е. точек, линий или поверхностей, в которых собственная функция обращается в нуль. Далее, если собственная функция $\Psi(q_1, q_2, q_3)$ разделяется на три функции $\Psi_{q_1}, \Psi_{q_2}, \Psi_{q_3}$, то каждая из них имеет свои узлы, которые, однако, будут так же и узлами первоначальной собственной функции; ибо исчезновение одного фактора равнозначно с исчезновением произведения. Пусть, напри-

мер, положение частицы задается тремя пространственными полярными координатами r, ϑ, φ (рис. 1). (Выбор системы координат, в которой лучше всего удастся разделение, от случая к случаю подсказывается самой симметрией задачи; если поле имеет шаровую симметрию, то полярные координаты являются наиболее подходящими.) Собственная функция $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$ расщепляется на три функции $\Psi_r, \Psi_\vartheta, \Psi_\varphi$. Узлы „радиальной“ функции Ψ_r должны отвечать определенным значениям $r = \text{const}$, т. е. это будут концентрические сферы. Узлы функции Ψ_ϑ будут конусы $\vartheta = \text{const}$ с вершиной в начале координат (ср. рис. 6); узлы функции Ψ_φ суть полуплоскости $\varphi = \text{const}$, ограниченные осью $\vartheta = 0$. Для того чтобы установить характеристические свойства собственных функций, мы можем сначала ограни-

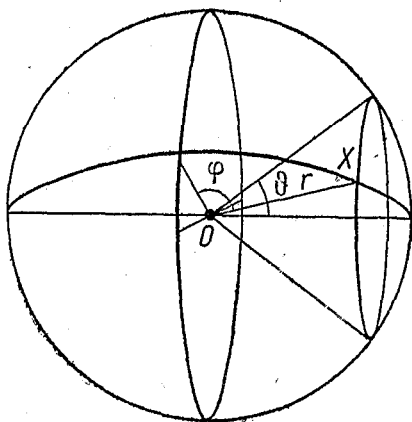


Рис. 1. $\vartheta = 0$ до π ; $\varphi = 2\pi$.

читься одной из трех функций. Мы выберем с этой целью функцию Ψ_φ , так как изменение φ отвечает простому вращению около неподвижной оси $\vartheta = 0$, т. е. типу движения, который, как указано выше, имеет особенно важное значение для строения атома и молекулы.

Узловые полуплоскости функции Ψ_φ разделяют пространство на области, которые имеют вид долек апельсина; на поверхности каждого шара $r = \text{const}$ эти полуплоскости создают сетку следов наподобие меридианов на поверхности

земного шара. Число и распределение узловых полуплоскостей зависит от специальной формы собственной функции. Однако, во всяком случае, для того чтобы функция Ψ_φ могла иметь физическое значение собственной функции, необходимо потребовать, чтобы Ψ_φ имела период 2π ; ибо, когда φ увеличивается на 2π , мы приходим в ту же точку, а собственная функция должна быть однозначной. Примерами функций, удовлетворяющих этому требованию, могут служить функции $\sin n\varphi, \cos n\varphi$, а так же все их линейные комбинации $A \sin n\varphi + B \cos n\varphi$, где n — любое целое число, A и B — действительные или комплексные коэффициенты. Функция $\Psi_\varphi = \cos n\varphi$ имеет, например, форму, представленную на рис 2; для каждого целого n она имеет период 2π ; число узловых полуплоскостей составляет $2n$, причем они попарно дополняют друг друга до целых бесконечных плоскостей, число которых, таким образом, будет n . На

рис. 2а $\cos n\varphi$ нанесен как функция φ ; на рис. 2б дана (всюду положительная) величина Ψ_φ^2 , которая, по волновой механике, характеризует вероятность. На рис. 2с та же величина Ψ_φ^2 нанесена на круге, причем ее различные значения символизируются различной толщиной черной полосы; здесь узловые плоскости видны в сечении, тогда как на рис. 6 они еще раз представлены в перспективном виде.

При переходе через узел функция $\cos n\varphi$ меняет свой знак; если, как на рис. 2с II, слева она положительна, то справа она будет отрицательна и наоборот. Если φ увеличивается на π , то функция сохраняет свое абсолютное зна-

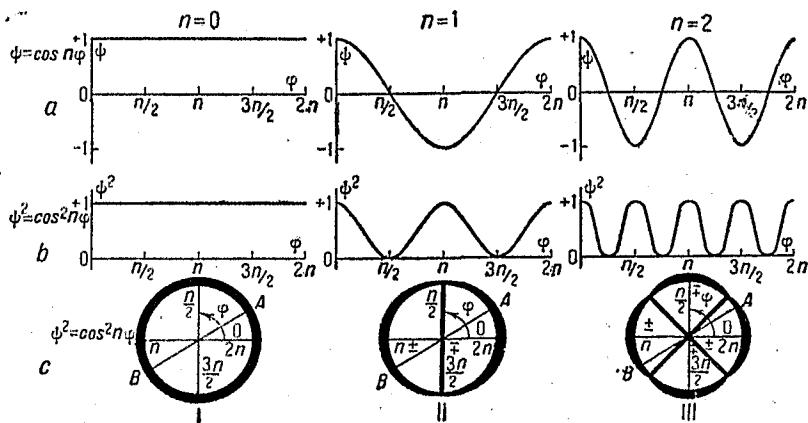


Рис. 2. Функция $\cos n\varphi$.

чение, что же касается знака, то он сохраняется или меняется на обратный, смотря по тому, четное или нечетное число узловых плоскостей проходит при увеличении аргумента на π . Это число — четное при четном n и нечетное — при нечетном n . Мы встречаемся здесь с первым из свойств симметрии функций, — свойств, играющих большую роль в теории строения атомов и молекул. Собственные функции Ψ_φ также обладают этим свойством симметрии, хотя эти собственные функции несколько сложнее, нежели простая функция $\cos n\varphi$. Упомянутое свойство симметрии состоит в следующем: при отражении в начале координат (легко убедиться, что к такому отражению сводится увеличение аргумента на π) они не изменяют своей абсолютной величины и меняют или сохраняют свой знак в зависимости от того, четным или нечетным будет некоторое характеристическое целое число, входящее в состав функции. Собственные функции атомных или молекулярных электронов, которые не изменяются при отражении в начале ко-

ординат, называются „четными“; функции, которые при этом меняют свой знак — „нечетными“. В случае молекул кроме симметрии в отношении электронов существует еще симметрия в отношении ядер. Впоследствии мы еще обратимся к этой проблеме симметрии.

с) Связь между импульсами вращения и собственными функциями. В пункте а) мы указывали, что в старой теории квантов ряд дозволенных состояний вращения частицы характеризовался рядом квантовых импульсов вращения (рис. 3):

$$J = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (n = 0, 1, 2...).$$

На рис. 2 у нас представлен ряд функций Ψ_φ , которые в свою очередь характеризуются рядом целых чисел; мы указывали, далее, что эти функции имеют большое сходство с теми, которые встречаются в волновой механике при описании электронного распределения относительно неподвижной оси вращения. Для того чтобы иметь право также и в волновой механике оперировать простыми средствами вектор-

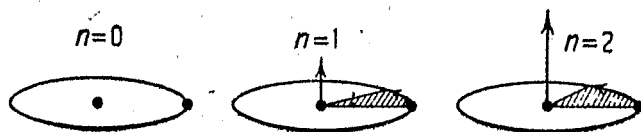


Рис. 3.

ной модели, следует показать, что ряду собственных функций с возрастающим характеристическим числом n действительно отвечают моменты $n \cdot \frac{h}{2\pi}$. Стационарное состояние в волновой механике характеризуется полной неопределенностью положения электрона в атоме. Существует известное число шансов найти электрон в любом месте пространства (хотя вероятность этого очень сильно изменяется от места к месту). Согласно „соотношению неопределенности“ Гейзенберга, полной неопределенности координаты положения отвечает точная определенность соответствующего импульса. Если координатой положения является угол φ , то соответствующей координатой импульса будет импульс вращения p_φ . Этот импульс, следовательно, в каждом стационарном состоянии должен иметь точно определенную величину. Эту величину можно определить из собственных функций и притом по формуле, которая совершенно аналогична гидродинамическому уравнению для определения импульса вращения жидкости при заданном распределении плотности. (Как известно по Шредингеру,

многие задачи строения атома можно трактовать как если бы $\Psi \bar{\Psi}$ было не распределением вероятности, но действительным распределением „размазанного“ электрона; электрон образует при таком распределении нечто вроде жидкого облака с местной плотностью $\Psi \bar{\Psi}$, к которому можно прямо применять гидродинамические уравнения.)

Формула для импульса вращения гласит:

$$p_{\varphi} = -\frac{\hbar}{4\pi i} \left(\bar{\Psi} \frac{d\Psi}{d\varphi} - \Psi \frac{d\bar{\Psi}}{d\varphi} \right). \quad (1)$$

Из (1) видно, что импульс обращается в нуль, если собственная функция действительна ($\Psi = \bar{\Psi}$). Таким образом рассмотренным выше простым тригонометрическим функциям не отвечает никакой момент, отличный от нуля. Причина состоит в том, что при распределении, представляемом действительной собственной функцией, направление вращения никаким способом не выделено, что является необходимым для появления импульса вращения. Но такое выделение устанавливается, коль скоро собственная функция является комплексной. На самом деле собственные функции плоского вращения имеют комплексную форму (2, 3). Обойм сопряженным комплексным функциям (2) и (3)

$$\Psi_{\varphi} = e^{+in\varphi} = \cos n\varphi + i \sin n\varphi, \quad (2)$$

$$\bar{\Psi}_{\varphi} = e^{-in\varphi} = \cos n\varphi - i \sin n\varphi \quad (3)$$

отвечают противоположные направления вращения. Если вставить (2) или (3) в (1), то получается:

$$p_{\varphi} = \frac{n\hbar}{2\pi}. \quad (4)$$

Таким образом, на самом деле, n -й собственной функции (2, 3) отвечает вектор импульса вращения величины n .

Несколько отличный результат получается, когда рассматривается не распределение относительно неподвижной в пространстве оси, но направление оси оставляется неопределенным (т. е. при переходе от двухмерного случая к трехмерному). В этом случае получаются более сложные собственные функции и, подставляя их в (1), находим, что момент, отвечающий n -й собственной функции, выражается:

$$P_{\varphi} = \sqrt{n(n+1)} \frac{\hbar}{2\pi} \quad (5)$$

(переход от плоской задачи к пространственной в волновой механике часто ведет к тому, что вместо n^2 появляется выражение вида $n(n+1)$). Таким образом в волновой механике абсолютные значения импульса вращения не-

сколько отличны от таковых в теории Бора-Зоммерфельда. Однако, для построения векторной модели разница между n и $\sqrt{n(n+1)}$ не существенна. Вектор длиной $\sqrt{n(n+1)}$ может, например, также, как и вектор n , образовывать $2n+1$ различных „квантованных“ компонент; два вектора $\sqrt{n_1(n_1+1)}$ и $\sqrt{n_2(n_2+1)}$ могут образовывать столько же различных результирующих вида $\sqrt{n(n+1)}$, сколько и векторы n_1 и n_2 результирующих вида n . Поэтому, при построении векторной модели, можно и в дальнейшем всюду пользоваться удобными целочисленными векторами старой теории, хотя бы речь шла о вращении около свободных в пространстве, а не фиксированных осей.

Следует принять во внимание, что собственные функции вращения формы (2) отличаются от представленных на рис. 2 простых функций $\cos n\varphi$ тем, что эти собственные функции на самом деле не имеют узлов в точном смысле слова. Ибо комплексная функция может обращаться в нуль лишь при условии, что ее действительная и мнимая часть отдельно равны нулю; но косинус и синус никогда не обращаются в нуль одновременно. Вероятность же $\Psi\bar{\Psi}$, отвечающая функциям (2), на самом деле всюду постоянна:

$$\begin{aligned}\Psi\bar{\Psi} &= (\cos n\varphi + i \sin n\varphi)(\cos n\varphi - i \sin n\varphi) = \\ &= \cos^2 n\varphi + \sin^2 n\varphi = 1.\end{aligned}\quad (6)$$

Однако графики рис. 2 могут служить также и для иллюстрации функций (2), поскольку эти графики представляют распределение узлов отдельно для действительной и мнимой частей собственной функции. В этом, несколько неточном смысле, справедлив и для функций (2) часто применяющийся в волновой механике закон, согласно которому квантовое число собственной функции равно числу ее узловых поверхностей.

Иллюстрированное на примере рис. 2 соотношение между квантовым числом n и свойством симметрии — „четный или нечетный“ сохраняется и для комплексных функций (2); ибо при увеличении φ на π обе части функции — действительная и мнимая — сохраняют или меняют свой знак, смотря по тому, четными или нечетным числом является n .

3. Векторная модель и собственные функции отдельного электрона

а) Атомный электрон. Рассмотрим сначала отдельный электрон в поле с шаровой симметрией. Строго наши рассуждения будут применимы только к H-атому, но при-

ближенно они справедливы и для любого электрона в атомной связи, поскольку влияние остальных электронов можно свести к „экранированию“ заряда ядра на некоторую постоянную величину. При этом предположений возможно „выделить“ собственную функцию отдельного электрона из собственной функции всего атома.

Векторная модель одного электрона в сферически симметричном поле состоит из момента количества движения его орбитального движения около ядра (коротко „орбитальный момент“), который обозначают через l и момента количества движения для вращения около собственной оси (коротко — „спин“), который обычно обозначается через s . Согласно гипотезе Гаудсмита и Юленбека квантовое число s всегда равно $\frac{1}{2}$. Магнитное взаимодействие обоих векторов ведет к образованию квантованной результирующей — полного момента электрона j , который равен векторной сумме l и s . Соответствующее „квантовое число полного момента“ j очевидно может принимать только значения $l + \frac{1}{2}$ и $l - \frac{1}{2}$. Таким образом каждому значению l одного электрона (за исключением $l = 0$) отвечают два состояния, различающиеся значениями полного импульса j .

Если поместить атом во внешнее электрическое или магнитное поле, то (ср. стр. 97) начинается прецессия вектора j относительно направления поля с образованием квантованной компоненты m в направлении поля. Очевидно для m возможны $2j + 1$ различных значений: $j, j - 1, j - 2, \dots, (j - 1), -j$. Отсюда следует, что каждое атомное состояние, характеризуемое определенными значениями l и j , в слабом внешнем поле расщепляется на $2j + 1$ различных состояний; для двух значений j , возможных при данном l , а именно $l + \frac{1}{2}$ и $l - \frac{1}{2}$, в совокупности получается $2(2l + 1)$ различных состояний. Если поле становится все сильнее, то связь между векторами l и s испытывает все большее возмущение. В предельном случае, когда влияние поля значительно превосходит магнитные взаимодействия между l и s , векторная модель образуется в несколько иной последовательности: векторы l и s образуют каждый сам по себе квантованные компоненты в направлении поля m_l и m_s , и только в последнем приближении m_l и m_s складываются в полный импульс m в направлении поля. Для m_l возможны $2l + 1$ различных состояний между $+l$ и $-l$, для m_s возможны два значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, что дает опять, как и в случае слабого поля, $2(2l + 1)$ различных состояний.

Рис. 4 и 5 иллюстрируют векторную модель для двух крайних случаев слабого и сильного поля.

Собственная функция электрона в сферически симметричном поле может быть разложена на три функции полярных координат r, ϑ, φ :

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \Psi_r \cdot \Psi_\vartheta \cdot \Psi_\varphi. \quad (7)$$

На рис. 6 представлены узловые поверхности этих трех функций. Соответствующие квантовые числа мы обозначаем через $n_r, n_\vartheta, n_\varphi = \lambda$; обозначение λ мы применяем в связи с обозначениями, принятыми в спектроскопии полосатых спектров. В рассмотрение точной формы функций $\Psi_r, \Psi_\vartheta, \Psi_\varphi$ мы здесь не входим (ср. стр. 109); мы заметим только, что

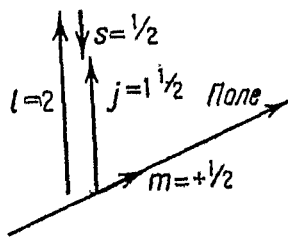


Рис. 4. Пример векторной модели в слабом поле $l=2$,
 $j=1\frac{1}{2}$, $m=+\frac{1}{2}$.

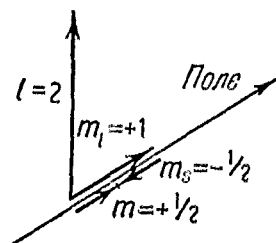


Рис. 5. Пример векторной модели в сильном поле $l=2$, $m_l=1$,
 $m_s=-\frac{1}{2}$.

квантовое число n_r равно числу узловых сфер функции Ψ_r . Квантовое число n_ϑ равно числу узловых конусов функции Ψ_ϑ . Заметим, что узловые конусы $\vartheta = \text{const}$ встречаются попарно, дополняя друг друга до двойного конуса. Если n_ϑ — нечетное, узловой конус вырождается в узловую плоскость $\vartheta = \frac{\pi}{2}$. Что же касается квантового числа λ , то, как это разъяснено на стр. 111, оно стоит в связи с числом узловых плоскостей действительной и мнимой частей функции Ψ_φ .

До тех пор пока отсутствует внешнее поле, только выбор начала координат предписывается положением ядра; выбор направления $\vartheta = 0$ остается совершенно произвольным. Если от функции $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$ отделить радиальную функцию Ψ_r , то остается угловая функция $\Psi(\vartheta, \varphi)$. Ее дальнейшее разделение на Ψ_ϑ и Ψ_φ ведет к различным результатам, смотря по тому, какое направление выбрать для оси $\vartheta = 0$. Все эти разложения имеют то общее, что для них сумма $l = \lambda + n_\vartheta$ имеет постоянное значение; или, другими словами, что полное число узло-

вых поверхностей θ и φ остается постоянными. Числа λ и n_θ сами по себе могут принимать все значения между 0 и l . Так как нет никаких оснований к тому, чтобы отдать предпочтение какому-либо из этих возможных разложений, то следует себе представить, что действительное состояние атома является суперпозицией всех характеризуемых различными разложениями состояний. Энергия и импульс вращения зависят только от суммы l , но не от отдельных слагаемых n_θ и λ . Когда же наложено поле, одно из прежде равноправных разложений оказывается выделенным; при исчезающе слабом поле это выделение еще не влечет за собой практически никаких энергетических

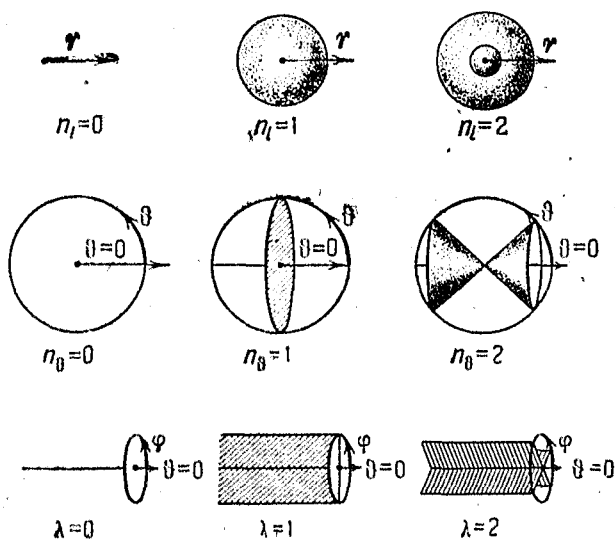


Рис. 6.

следствий. При возрастании поля становится заметной прецессия l около направления поля, и дополнительная энергия этой прецессии зависит от того, какому значению λ отвечает выделенное разложение.

Не только энергия и импульс, но также и свойство симметрии „четный или нечетный“ зависит только от суммы $n_\theta + \lambda$, ибо все узловые поверхности функций Ψ_θ и Ψ_φ проходят через начало координат, и их приходится пересечь для того, чтобы из какой-либо точки A (рис. 2) достигнуть точки B , являющейся зеркальным отражением A . Электроны с четными значениями l ($l=0, 2, 4, 6, \dots$) имеют поэтому четные собственные функции, электроны с нечетными l — нечетные собственные функции.

б) Электрон в молекуле. Совершенно так же, как

предыдущие рассуждения были строго применимы только к H-атому, так и последующие — строго применимы к иону H_2^+ . Однако в качестве грубого приближения ими можно пользоваться и для электронов в других двуатомных молекулах.

Векторная модель „отделенного“ (в смысле операции разделения дифференциального уравнения) электрона сильно напоминает векторную модель атомного электрона во внешнем поле. Вследствие замены одного ядра двумя, в молекуле возникает преимущественное направление („ось молекулы“), которое играет ту же роль, что и направление внешнего поля. И действительно, вдоль этой оси молекулы действует значительная электрическая сила.

Пока оба ядра еще очень близки друг к другу, проходящая через них ось молекулы выделяет только одну собственную функцию $\Psi(\theta, \varphi)$ и предопределяет значения n_z и λ ; однако электронная энергия и момент количества движения остаются практически теми же, что и в „объединенном“ атоме (т. е. атоме, образованном совпадением обоих ядер), и квантовые числа l и n сохраняют свое значение. Если, наоборот, раздвинуть ядра несколько дальше, то момент l под влиянием усиливающегося осевого электрического поля начинает все быстрее прецессировать около направления оси молекулы. С другой стороны, n и l теряют свое первоначальное значение, ибо система лишается шаровой симметрии, и она уже не может разделяться в сферических полярных координатах, лежащих в основе определения n и l . Следствием прецессии около оси молекулы является образование квантованной компоненты λ момента l ; вместе с тем само l все более теряет свое значение момента количества движения. Зато компонента λ и при значительном удалении ядер друг от друга сохраняет свое значение момента количества движения относительно оси молекулы. Если и относительно электрона в молекуле говорят об „орбитальном моменте“ l , то такое выражение неточно, и оно означает: „орбитальный момент, каким бы обладал электрон, если бы его ядра были приведены в совпадение“.

Квантовые числа 0, 1, 2... в атомной спектроскопии обыкновенно обозначаются буквами s, p, d, f . Аналогично, в молекуле квантовые числа λ заменяются соответствующими греческими буквами σ, π, δ ... Если хотят указать оба квантовых числа l и λ , то говорят о s_z, p_z, d_z ... электронах. Иногда нужно знать только свойства симметрии, но не точную величину l ; тогда обозначают электрон, например, так: σ_g (gerade — четный) или σ_u (ungerade — нечетный). К числу σ_g -электронов относятся s_z, d_z, g_z ... электроны; к σ_u -электронам относятся p_z, f_z ... электроны. Так как λ

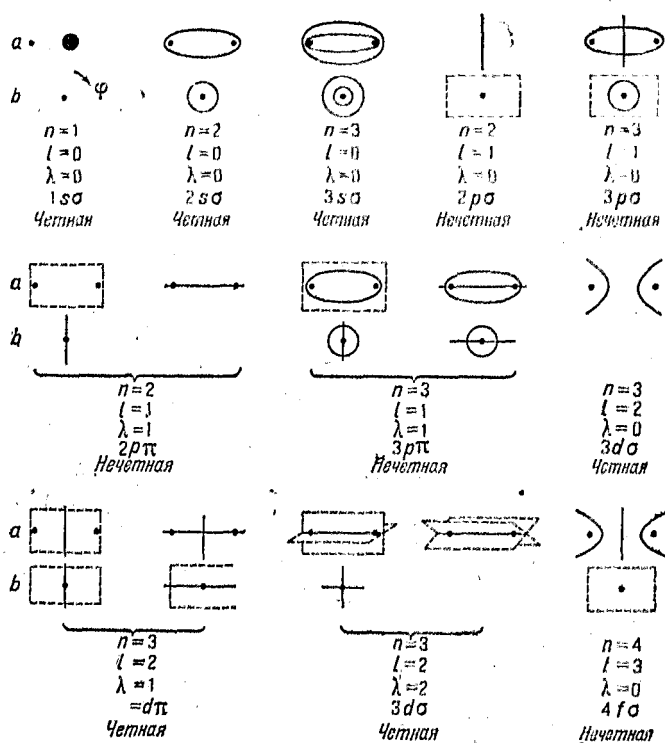
есть проекция l на ось молекулы, то должно соблюдаться неравенство $\lambda < l$; следовательно, не может быть $s\pi$, $p\delta$ -электронов.

Мы еще ничего не сказали об импульсе спина s . Действие осевого электрического поля молекулы на l настолько значительно, что оно разрушает связь между l и s и уничтожает значение квантового числа j . На самый спин s осевое поле молекулы оказывает воздействие; однако связь между s и осью очень слаба. Если нет никаких других возмущающих сил, то спин $s = \frac{1}{2}$ образует квантованную проекцию $\sigma = +\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$ в направлении оси; наконец, оба импульса λ и s соединяются в одну результирующую ω — полный импульс вращения молекулярного электрона относительно оси молекулы.

При помощи определенных таким образом квантовых чисел мы можем предпринять разделение молекулярных электронов на группы или „оболочки“. По правилу Паули, в замкнутой системе не могут существовать два электрона с одинаковыми четырьмя квантовыми числами. Какие именно четыре квантовых числа применять для исчисления „вместимости“ отдельных электронных оболочек, — это вопрос условий связи. В атоме нас интересует заполнение „оболочек“ с $n = \text{const}$ и „групп“ с $n = \text{const}$ и $l = \text{const}$. В молекуле мы задаемся вопросом о максимальном числе электронов с данными значениями n , l и λ , — например, о заполнении групп $1s\pi$, $2p\pi$ и т. д. В качестве четвертого квантового числа мы можем выбрать σ . Всякой комбинации n , l , λ отвечают еще два различных возможных значения σ : $+\frac{1}{2}$ (l и σ направлены одинаково) и $-\frac{1}{2}$ (l и σ направлены противоположно). Для групп с $\lambda \neq 0$, кроме того, следует принимать во внимание два значения $\pm\lambda$, которые, хотя и энергетически равны, однако должны быть сосчитаны отдельно. Таким образом при $\lambda \neq 0$ в каждой $n\lambda$ -группе существует 4 места, для $\lambda = 0$ только 2. Итак, в молекуле существуют только группы по два и по четыре электрона.

Теперь мы переходим к волно-механическому описанию. Координаты, в которых волновое уравнение электрона в поле двух неподвижных центров может быть разделено, получаются путем естественного обобщения из сферических полярных координат, при помощи которых трактуется случай совпадающих ядер. Шары $r = \text{const}$ при раздвижении ядер заменяются эллипсоидами $\rho = r_1 + r_2 = \text{const}$, в фокусах которых находятся ядра; вместо конусов $\vartheta = \text{const}$ получаются гиперболоиды $\nu = r_1 - r_2 = \text{const}$, причем в фокусах этих гиперболоидов опять-таки находятся ядра;

наконец, координата φ сохраняет свое значение азимута относительно некоторой оси, только направление этой оси будет уже не произвольным, но оно определяется направлением линии, соединяющей ядра. Вместе с тем и квантовое число λ сохраняет свое значение; но место квантового числа n_r занимает „эллипсоидальное“ квантовое число n_r , которое равно числу узловых эллипсоидов функции Ψ_r . Аналогично, квантовое число n_θ превращается в „гипербо-



a — разрез вдоль оси, соединяющей ядра, b — разрез перпендикулярно к оси.

Рис. 7. Узловые поверхности молекулярного электрона (по Вейцелю).

лоидальное“ квантовое число n_r , которое равно числу узловых гиперболюидов функции Ψ_0 . Сумму $n_r + n_\theta$ можно и дальше обозначать через l ; так как, однако, из двух координат φ и $\nu = r_1 - r_2$ только одна, именно φ , есть чисто угловая координата, изменение которой означает вращение, то понятно, что, как уже было указано, — квантовому числу l , строго говоря, уже не будет отвечать никакой постоянной импульс вращения; о последнем можно говорить с

тою же степенью приближения, с какою гиперболоиды $v = \text{const}$ могут быть заменены двойными конусами $\vartheta = \text{const}$.

На рис. 7, по Вейцелю представлены узлы функций Ψ_r , Ψ_φ и Ψ_ρ в сечении перпендикулярно и параллельно оси молекулы для некоторых простейших комбинаций квантовых чисел. Для функции Ψ_ρ справедливо сказанное на стр. 264 она не имеет узлов сама по себе, — узлы имеют ее действительная и мнимая части отдельно. Распределение вероятности $\Psi\Psi^*$ при каждом λ не зависит от угла φ [см. уравнение (6)]; т. е. молекула обладает совершенной симметрией вращения относительно оси молекулы.

Мы рассмотрим теперь свойства симметрии собственных функций по отношению к отражению в начале координат. В общем случае, — когда ядра не одинаковы, — собственная функция остается по величине неизменной при одновременном отражении ядер и электронов в начале координат. Так как определение „четный или нечетный“, по аналогии с атомами, также и у молекул относится к отражению одних только электронов, то для свойства симметрии, относящегося к отражению всех частиц, вводится понятие о положительных и отрицательных собственных функциях. Положительными называются собственные функции, которые при таком отражении сохраняют свой знак, отрицательными такие, которые свой знак меняют. При одинаковых ядрах также и отражение ядер

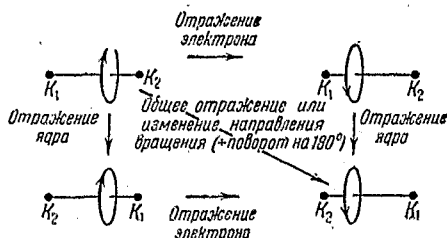


Рис. 8.

и электронов отдельно должно оставлять неизменной абсолютную величину собственных функций. Смотря по тому, сохраняется или меняется знак при этой операции, различают четные и нечетные функции (отражение электронов), а в отношении ядер — симметрические или антисимметрические функции (отражение ядер).

Для иллюстрации свойств симметрии служит рис. 8. Можно различить следующие соотношения: 1) Отражение ядер равносильно обмену ядер; отсюда название „симметричный“ и „антисимметричный“: симметричной в отношении двух переменных называют функцию, которая при их перестановке остается неизменной (например: $a+b$) и антисимметричной — функцию, которая при этом меняет свой знак (например: $a-b$). 2) Отражение всех частиц равносильно перемене всех направлений вращения на обратные (часы в зеркале!). Из 2 видно, что, например, функция $\sin \varphi$ — отрицательна, функция $\cos \varphi$ — положительна. В самом деле, при замене

положительного направления вращения на обратное φ заменяется через $2\pi - \varphi$, но

$$\sin \varphi = -\sin (2\pi - \varphi), \quad \cos \varphi = \cos (2\pi - \varphi).$$

Свойство „четный или нечетный“ совершенно независимо от свойства „положительный или отрицательный“. Так, например, функция $\sin n\varphi$ для всякого n отрицательна, но она попеременно четная или нечетная, смотря по тому, четным или нечетным целым числом является n . Как можно убедиться из рис. 7 свойство функции быть четной или нечетной зависит только от того, нечетной или четной является сумма $n\frac{\pi}{2} + \lambda = L$. Функция Ψ_r не играет при этом никакой роли (совершенно так же, как функция Ψ_r в атоме), так как при переходе из какой-либо точки в ее зеркальное изображение приходится два раза пересекать узловые поверхности этой функции. Так как узловые гиперboloиды функции Ψ_r — двуполостные, то при определении свойства симметрии „четный или нечетный“ нужно обращать внимание не только на число λ , но также и на то, имеется ли нет посредине между двумя ядрами вырожденный в плоскость гиперboloид $r_1 - r_2 = 0$ (рис. 6, середина).

Напротив, свойство „симметричный или антисимметричный“, в отношении ядер, однозначно определяется свойствами „четный или нечетный“ и „положительный или отрицательный“, ибо последовательное отражение ядер и электронов должно вести к тому же результату, что и их одновременное отражение. Например, для того чтобы нечетная функция была положительной, она должна также при обмене ядер испытывать перемену знака, т. е. быть антисимметричной и т. д. Таким образом получаются следующие соотношения:

$$\left. \begin{array}{l} \text{четный и симметричный} \dots\dots\dots \\ \text{нечетный и антисимметричный} \dots\dots\dots \end{array} \right\} = \text{положительный}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{четный и антисимметричный} \dots\dots\dots \\ \text{нечетный и симметричный} \dots\dots\dots \end{array} \right\} = \text{отрицательный}$$

Например, положительная функция $\cos n\varphi$ при четном n четная и симметричная, при нечетном n — нечетная и антисимметричная.

Свойство быть четной или нечетной можно приписать любой собственной функции (для молекул с одинаковыми ядрами). Иначе дело обстоит со свойством симметрии — „положительный или отрицательный“. Это различие может быть обусловлено, например, вращением всей молекулы (ср. часть IV). В невращающемся состоянии направление вращения может быть определено только электронной структурой. Электрон, являющийся σ -электроном (или любое количество таких электронов), в этом смысле никак не

может быть выделен, ибо ему, вообще, не отвечает никакое направление вращения около оси молекулы. Если имеется отдельный электрон с $\lambda \neq 0$ ($\pi, \delta \dots$), то хотя молекула и обладает импульсом вращения, однако оба противоположные направления этого импульса энергетически равны, и потому могут рассматриваться и как равновероятные. Истинный терм представляется как бы наложением обоих состояний с противоположными импульсами вращения; его можно также описать как „вырожденное“ состояние, которое состоит из двух энергетически совпадающих термов — положительного и отрицательного. Только тогда, когда появляется возмущение, вызываемое, например, вращением, которое различным образом влияет на оба совпадающие терма, наступает расщепление на положительный и отрицательный термы. Специальный случай, когда такое возмущение наступает и без вращения, наблюдается при двух или нескольких электронах с $\lambda \neq 0$, импульсы которых взаимно уничтожаются, так что $\lambda_1 + \lambda_2 + \dots = 0$.

У термов, для которых свойство „положительный“ или „отрицательный“ неопределенно, свойство „симметричный или антисимметричный“, конечно, равнозначно со свойством „четный или нечетный“.

с) Соответствие между молекулярными и атомными электронами. Энергия атомного электрона однозначно определяется его квантовыми числами и зарядом ядра. В случае молекулярного электрона присоединяется еще в качестве параметра расстояние ядер. Между тем как система термов атома графически представляется системой прямых, в случае графического изображения электронных термов молекулы надо принимать во внимание еще изменение этого терма с расстоянием ядер; на место обычной диаграммы термов появляются системы кривых, примером которых может служить рис. 15. Здесь абсциссами являются расстояния ядер (от нуля практически до бесконечности), ординатами — значения термов. Каждая кривая справа сливается с термом „разделенных атомов“.

При построении кривых термов появляются некоторые трудности. Кривые во всем своем течении должны представлять один и тот же терм. Однако не всегда бывает просто распознать, что два отрезка потенциальной кривой принадлежат одному терму. Действительно, мы знаем, что квантовые числа не имеют строгого значения, но при учете взаимодействий представляют приближения. При переходе от случая близких к случаю далеких ядер целесообразно изменить приближение; известные квантовые числа теряют свое значение, на их место появляются другие. Это можно тотчас обнаружить, если сравнить оба крайних случая соединенных и разделенных ядер; в обоих случаях состояния

описываются атомными квантовыми числами n и l , n , однако не всякое состояние, которое при разделенных ядрах имеет квантовые числа n и l , переходит в состояние с такими же квантовыми числами соединенного атома, ибо иногда при этом приходится встречаться с запретом, налагаемым так называемым правилом Паули. Представим себе, например, два атома гелия, каждый с двумя $1s$ -электронами ($n=1$, $l=0$). Если привести ядра к совпадению, то все четыре электрона не могут оставаться $1s$ -электронами; ибо, по правилу Паули, группа электронов $1s$ (так называемая K -оболочка) в атоме может содержать не больше двух электронов. По мере сближения атомов первоначальные квантовые числа n и l разделенных атомов теряют свое значение; вместо них появляются молекулярные квантовые числа с тем, чтобы при дальнейшем приближении уступить место квантовым числам соединенного атома.

Для того чтобы отыскать правильное соответствие молекулярных электронов с атомными электронами, можно идти экспериментальным или теоретическим путем. Экспериментально — можно строить способом, описанным во второй части этой статьи, потенциальные кривые на основании ряда колебательных квантов. Теоретически — можно выставить определенные правила соответствия, которые требуют сохранения известных свойств, несмотря на изменения условий связи. Следует иметь в виду, что теоретическое и экспериментальное соответствие не всегда имеет место. Теоретическое соответствие относится к „адиабатическому“ процессу, т. е. к бесконечно медленному изменению расстояний ядер при постоянном отведении (или подведении) освобождающейся (или потребной) энергии. Но диссоциация вследствие колебаний не является таким адиабатическим процессом. Во всяком случае, пока потенциальные кривые различных состояний проходят далеко друг от друга, соответствие однозначно, и колебания следуют адиабатической потенциальной кривой. Иначе обстоит дело, если две кривые соприкасаются или даже пересекаются. Тогда существует несколько состояний, которые при одинаковом расстоянии ядер обладают одинаковой или почти одинаковой энергией, и, по основным принципам волновой механики, существует всегда вероятность взаимного превращения таких состояний. Представим себе случай „пересечения“ двух потенциальных кривых (рис. 9); на рис. 10 область пересечения представлена еще раз в большем масштабе. Будем приближаться к области возмущений, например, вдоль кривой HG . При достаточном приближении к кривой DC молекула начинает колебаться между двумя состояниями. С точки зрения волновой механики такой периодический переход из одного состояния в

другое представляет собою результат биений между двумя волновыми процессами, которые сопоставляются данным двум состояниям. Волно-механическое вычисление показывает, что эти биения понижают энергию нижнего состояния HG , а энергию верхнего состояния — еще повышают; кривые перестают пересекаться, но расходятся, и в результате ветвь HG переходит в EF , ветвь DC — в ветвь BA , как это и показано пунктирными кривыми. Но для того чтобы это расхождение произошло, переход через область возмущений должен совершаться достаточно медленно, ибо биения могут образоваться только тогда, когда молекула пребывает в области $BCFG$ время, которое велико по сравнению с периодом биений. Пунктирное соответствие имеет место таким образом для теоретического, „adiaбатического“ процесса, но не обязательно — для экспериментально реализуемого процесса возбуждения колебаний. Если, например,

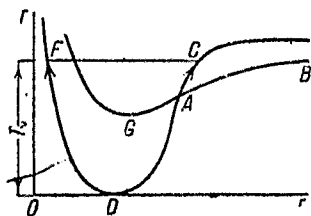


Рис. 9.

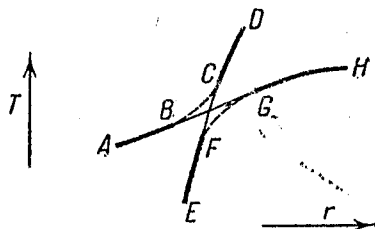


Рис. 10. Пересечение потенциальных кривых.

молекула с энергией колебаний T выполняет колебания $CADF$ (рис. 9), то прохождение через точку A может происходить значительно быстрее, чем это необходимо для образования биений и для перехода на кривую BAG .

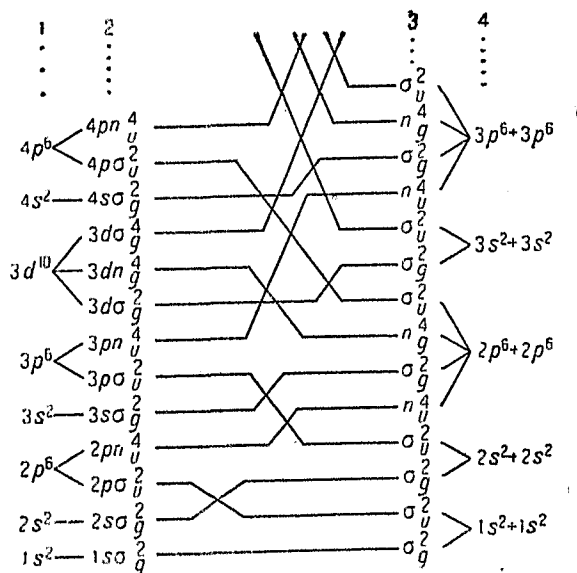
Чем больше вероятность взаимного превращения обоих состояний молекулы в области возмущений, тем меньше период биений и тем сильнее уклоняются друг от друга адиабатические кривые; при этом тем больше вероятность того, что колебания следуют „adiaбатическому“ пути. В предельном случае сильного расхождения теоретическое и экспериментальное сопоставление совпадают. В промежуточной области адиабатическое сопоставление еще однозначно, но экспериментальное может быть многозначным, поскольку период биений имеет порядок величины времени прохождения, так что имеется приблизительно одинаковая вероятность того, что молекула после прохождения окажется либо на одной, либо на другой кривой. В предельном случае весьма медленных биений расхождение адиабатических кривых едва заметно, и устанавливаемое соответствие приводит к пересечению потенциальных кривых.

Можно с достоверностью принять пересечение кривых, когда по теоретическим основаниям переходы без излучения между обоими состояниями „запрещены“. Подобный запрет имеет место всегда, когда с переходом должны измениться свойства симметрии. Следовательно, если, например, электрон при большом расстоянии ядер обладает „четной“ собственной функцией, то при сближении ядер он не может превратиться в электрон с нечетной собственной функцией. Далее, должно быть соблюдено сохранение всех свойств терма, характеризующихся определенными квантовыми числами. Однако эти квантовые числа должны быть такими, которые при соответствующих расстояниях ядер имеют достаточно строгое значение. Сюда относится прежде всего импульс вращения относительно оси молекулы p_φ , т. е. квантовое число λ ; из графических изображений рис. 7 можно усмотреть, что существование и распределение узловых плоскостей функции Ψ_φ , которые отвечают квантовому числу λ и импульсу вращения p_φ , не зависят от расстояния ядер. Таким образом мы устанавливаем правило, согласно которому σ -электроны путем изменения ядер не могут быть превращены в π -или δ -электроны и т. д. Не так просто обстоит дело с другими квантовыми числами l, n , и с образованным из них главным квантовым числом n . На основании тех же схем рис. 7 можно видеть, что их узловые плоскости при изменении расстояний ядер не могут оставаться невозмущенными; например, при большом расстоянии ядер место узловых эллипсоидов, охватывающих оба ядра, занимают узловые сферы около каждого из ядер. „Молекулярные“ квантовые числа l, n , и n теряют в промежуточной области расстояния ядер свое значение и постепенно заменяются „атомными“ квантовыми числами. Если сближение двух потенциальных кривых происходит в области, где молекулярные или атомные квантовые числа еще хорошо определены, требование их сохранения ведет к пересечению. Однако до тех пор, пока в нашем распоряжении не будет значительно большее количество экспериментального материала по сравнению с тем, каким мы располагаем в настоящее время, — разобраться в этих соотношениях довольно трудно. Поэтому мы приводим на рис. 11 сопоставление, которое сконструировано Герцбергом, исходя из предположения, что только симметрия и квантовое число λ дают повод к пересечению и что в остальных кривых расходятся, т. е., что нижние состояния при близких ядрах отвечают также нижним состояниям при далеких ядрах, поскольку это позволяет симметрия и квантовое число λ . У Меллика и Вейцеля можно найти таблицы соответствия, при построении которых требовалось также сохранение других

квантовых чисел и которые поэтому обладают гораздо большим числом пересечений, нежели рис. 11. Повидимому, однако, для теории химической связи, для которой мы имеем в виду использовать рис. 11, разница между таблицами Герцберга и Мелликена-Вейцеля не существенна.

Слева на рис. 11 приведены электронные оболочки в „соединенном“ атоме; верхние указатели отвечают возможностям заполнения по правилу Паули. Следующий столбец дает расщепление оболочек при незначительном разделении ядер (s -электрон дает только $s\sigma$, p -электрон — $p\sigma$ и $p\pi$ и т. д.). Энергетическая последовательность такая же, какая наблюдается при эффекте Штарка: энергия тем больше, чем сильнее прецессия

около оси молекулы, т. е., — чем больше λ . Четвертый столбец, расположенный справа, дает энергетическую последовательность электронных оболочек в разделенных атомах; она та же, что и в первом столбце, но только возможность заполнения вдвое больше, нежели в соединенном атоме. Третий столбец указывает расщепление этих оболочек при начинающемся взаимодействии между



1. Соединенные ядра. 2. Близкие ядра. 3. Далекие ядра.
4. Разделенные ядра.

Рис. 11.

атомами. И в этом случае так же, как и при переходе от первого ко второму столбцу, s -электроны могут образовывать только σ -электроны, p -электроны, σ - и π -электроны и т. д. Но кроме того, существует еще одна возможность изменения: при сближении ядер узловая плоскость в середине между обоими ядрами может образоваться или не может образоваться. В этом можно убедиться, рассматривая при помощи рис. 7 обратный процесс — диссоциацию. Когда два ядра, между которыми в середине имеется узловая плоскость, расходятся, то узловая плоскость в середине остается, и при полной диссоциации теряет свое значение, так как узловые плоскости в бесконечности не считаются (на

бесконечном расстоянии исчезают все собственные функции). Таким образом собственные функции 1 и 4 или 3 и 5 и т. д. (рис. 7) при диссоциации должны сделаться тождественными. Наоборот, из каждой собственной функции разделенных ядер должна возникнуть одна собственная функция со средней узловой плоскостью и одна — без этой плоскости. Обе собственные функции различаются одной узловой плоскостью. Следовательно, если одна из них четная, другая должна быть нечетной. Поэтому каждая группа электронов в столбце 3 встречается два раза: один раз индексом u и один раз индексом g . Следует иметь в виду, что возникновение нечетной функции молекулы из четной функции атома (или наоборот), например, возникновение $2p\pi$ -электрона ($l=1$, т. е. нечетное) из $1s$ -электрона ($l=0$, т. е. четное), не противоречит закону сохранения симметрии. У разделенных атомов свойства симметрии относятся к отражению в отдельных ядрах, у молекул — к отражению в центре тяжести обоих ядер; эти свойства не имеют между собой ничего общего. Но в первом, втором и третьем столбцах начало координат остается одним и тем же, и потому внутри этих трех столбцов симметрия должна сохраняться.

Энергетическая последовательность электронных групп в третьем столбце (например, сначала π_u , затем σ_g , π_g и, наконец, σ_u для электронов, возникающих из группы $2p$) была выведена Гундом путем теоретических соображений. Впрочем, для нашей цели эта последовательность не особенно существенна.

После того как второй и третий столбцы установлены, остается произвести их согласование, соединяя между собой соответственные электроны линиями на основании правил, указанных выше. А именно, самое нижнее состояние σ_g справа отвечает самому нижнему состоянию σ_u слева, самое нижнее состояние σ_u слева — самому нижнему состоянию того же типа справа и т. д. Впрочем, на рис. 11 сделана попытка указать также и приблизительное положение пересечений, т. е. указывается, на основании различного рода соображений, происходит ли оно при больших или при малых расстояниях ядер.

Из рис. 11 видно, что одни линии соединения идут снизу вверх (или, по крайней мере, горизонтально), другие — сверху вниз. Путем сравнения с рис. 7 можно видеть, что вверх идут те кривые, которые ведут к термам с узловой плоскостью в середине между ядрами.

Герцбергом и Гундом было высказано предположение, что те электроны, которые при сближении ядер на рис. 11 „поднимаются вверх“, на самом деле повышают свою энергию и потому создают отталкивание („расслабляющие электроны“), между тем как остальные электроны („связываю-

щие электроны“) при образовании молекул понижают свою энергию и потому действуют связующим образом *. Когда два атома между собою сближаются, то между ними возникает два типа взаимодействий. Во-первых, связь первого электрона в поле двух ядер, очевидно, становится прочнее, нежели в поле одного ядра; это дает уменьшение энергии с приближением, т. е. притяжение. С другой стороны, — одноименно заряженные ядра друг друга отталкивают; истинная потенциальная кривая является наложением притягательного и отталкивательного потенциала. Когда притяжение сильно, оно дает минимум на определенном расстоянии ядер и только при еще более сильном приближении перевешивает отталкивание; когда же притяжение слабо, — атомы практически отталкиваются на любом расстоянии. Легко видеть, что притяжение будет слабее всего тогда, когда электрон не может попасть в область посередине между двумя ядрами, где он больше всего получает от взаимодействия с ядрами. Но это будет в том случае, когда посередине между ядрами как раз лежит узловая плоскость. Это рассуждение показывает, что электроны с такой узловой плоскостью, расположенной посередине, повидимому и будут „расслабляющими“.

Можно попытаться найти простое соотношение между числом валентных связей и числом связующих и расслабляющих электронов. Можно утверждать, хотя и наверное с грубым приближением, что каждый связующий электрон освобождает при связывании приблизительно одинаковое количество энергии, а каждый расслабляющий электрон повышает энергию молекулы, примерно, на одинаковое количество. Число валентностей атома в таком случае измерялось бы разностью между числом связующих и расслабляющих электронов, которые этот атом приносит в соединение. Если, например, соединяются два Н-атома в основном состоянии, то каждый из них содержит по одному $1s$ -электрону. Оба эти электрона в молекуле могут стать 1σ -электронами, т. е. действовать связующе. Поэтому Н-атомы могут считаться одновалентными, их связь осуществляется одной „связующей парой электронов“. Излагаемая теория примыкает к представлению о связи „парами электронов“, развиваемой Льюисом, а также Гейтлером и Лондоном. Однако согласно рис. 11 существует также возможность, что один или оба $1s$ -электроны сделаются $p\sigma$ -электронами; в таком случае получается отталкивание, и молекула не образуется. Таким образом наряду с потенциальной кривой, которая отвечает образованию стабильной

* Еще раньше аналогичные идеи были высказаны Мелликеном, однако они не могли быть с достаточным успехом осуществлены.

молекулы H_2 , существует еще кривая отталкивания. Но совершенно тот же результат был получен уже раньше Гейтлером и Лондоном на основании волновой механики.*

Гейтлер и Лондон установили, что обе возможные комбинации H -атомов связаны с различными ориентациями спина электронов; связь отвечает взаимному насыщению обоих s векторов ($s_1 + s_2 = 0$), отталкивание — их параллельному расположению $s_1 + s_2 = 1$. Обобщая этот результат, Лондон выдвинул утверждение, что связь парами электронов вообще сопряжена с антипараллельным расположением их векторов спина. Однако Гейтлер и Лондон вскоре убедились, что такое представление может быть проведено только в том случае, когда, по крайней мере, один атом находится в состоянии S . В теории связующих электронов не предусматривается такого обязательного насыщения спинов, хотя, с другой стороны, оказывается, что часто имеется налицо параллелизм обоих явлений. Таким путем объясняется, например, затруднение, возникающее в старой теории при объяснении связи молекулы O_2 : спектроскопия показывает, что основное состояние молекулы O_2 не отвечает полной компенсации векторов спина, но — результирующему спину величиною $S = 1$ (основной терм молекулы O_2 есть ${}^3\Sigma$, а не ${}^1\Sigma$, как можно было бы ожидать по теории Гейтлера-Лондона). По новой теории низшим состоянием молекулы будет то, которому отвечает максимальное возможное число связующих электронов. Когда имеется несколько таких термов, то они располагаются в том же порядке, в каком располагаются атомные термы при одном и том же расположении электронов: ниже всего находятся термы с наибольшей мультиплетностью. Но по Лондону низшим состоянием молекулы должно бы быть состояние с наименьшей мультиплетностью. Согласование между обеими теориями, очевидно, возможно только тогда, когда максимальное число связующих электронов совместимо лишь с наименьшей мультиплетностью. Но это имеет место в том случае, когда все связующие электроны суть σ -электроны, или тогда, когда существует по четыре π -или σ -электронов; подобные группы электронов образуют замкнутую оболочку, которая по правилу Паули возможна лишь в состоянии ${}^1\Sigma$ с компенсированными векторами спина. Когда же среди связую-

* На первый взгляд может показаться, как будто бы на основании рис. 11 должны получиться путем комбинации двух H -атомов не два, а три состояния, а именно ss^2 , sz , ps и ps^2 . Как будет показано на стр. 286 на самом деле существует даже четыре терма, так как распределение ss ps могло бы отвечать двум различным состояниям. Однако из этих 4 термов только два могут быть отнесены к комбинации $H(1s) + H(1s)$, тогда как два остальные дают продукты диссоциации: H^+ ион и H^- ($1s^2$). Подобная несимметричная диссоциация, очевидно, не противоречит рис. 11.

щих электронов два являются π -или σ -электронами (как это и бывает в случае O_2), то образованная из них молекулярная оболочка еще не насыщена и поэтому может обладать одинаково направленными спинами. Но одинаковое направление спинов дает триплетный терм, который, согласно упомянутым выше правилам, лежит ниже, нежели синглетный терм, отвечающий той же конфигурации электронов.

Наряду с устранением затруднений в случае O_2 (и других молекул, составные части которых не находятся в состоянии S) представление о связующих и расслабляющих электронах позволяет еще делать новые заключения в случае несимметричных молекул. Правда, это представление первоначально было выведено для одинаковых ядер, но оно должно иметь место и для не слишком различающихся ядер. Согласно этому представлению существование связующей пары электронов не является совершенно необходимым условием для возникновения связи; более того, для этой цели достаточно и одного единственного электрона. Таким образом имеется возможность для связи между „лишенным валентности“ и одновалентным атомом, например, между Mg и F . По Лондону в этом случае невозможна истинная связь, так как атом имеет спин, равный нулю — основной терм ^1S . Согласно рис. 11 в этом случае имеется 9 расслабляющих и 12 связующих электронов, следовательно, имеется возможность довольно прочной связи, что и отвечает спектроскопическому опыту, который доказывает существование устойчивой молекулы MgF (молекула MgF в газообразном состоянии устойчива в отношении свободных атомов Mg и F ; этот факт не стоит ни в какой связи с устойчивостью или неустойчивостью химического соединения этого состава). Правда, простой подсчет указывает, например, что и при комбинациях $F + Ne$ или $H + Ne$ должен иметься избыток связующих электронов. Однако ясно, что допущение об энергетической равноценности всех связующих и расслабляющих электронов уже при одинаковых ядрах представляет собою лишь грубое приближение, а для различных ядер оно, вообще, не имеет места. Значение этих представлений состоит лишь в том, что оно впервые открывает возможность к объяснению экспериментально известной связи между лишенными и не лишенными валентности атомами.

„Односторонняя связь“ может комбинироваться в молекуле с „симметричной связью“ парами электронов. Рассмотрим, например, молекулу CO . Атом C может приносить два связующих электрона, которые обуславливают двойную связь с соответствующими электронами атома O путем образования двух пар электронов. Однако остаются еще два электрона атома O , которые согласно рис. 11 также могут действовать связующе. (Двенадцать электронов атома C вме-

сте с двенадцатью первыми электронами атома О заполняют пять низших групп в третьем столбце рис. 11, включая группу π_u^4 ; остающиеся два $2p$ -электрона атома О могут, таким образом, стать связующими электронами σ_g .) Вместе с тем связь в СО состоит из одной обыкновенной двойной связи и одной дополнительной односторонней связи, при помощи двух электронов О. С этим хорошо согласуется высокая энергия связи молекулы СО (около 230 ккал), которая значительно превосходит энергию простых двойных связей в C_2 (около 160 ккал) и O_2 (117 ккал).

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОНАМИ; МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕРМЫ

а) Векторная модель и свойства симметрии при нескольких электронах. До сих пор мы рассматривали идеальный случай, при котором все электроны молекулы могут быть разделены; состояние каждого электрона описывается его квантовыми числами — n, l, λ, ω , состояние молекулы — указанием распределения электронов по различным оболочкам. Однако в действительности в молекуле, как и в атоме, имеют место взаимодействия между отдельными электронами; их векторы моментов и собственные функции вследствие связи создают общий вектор момента и собственную функцию всей молекулы.

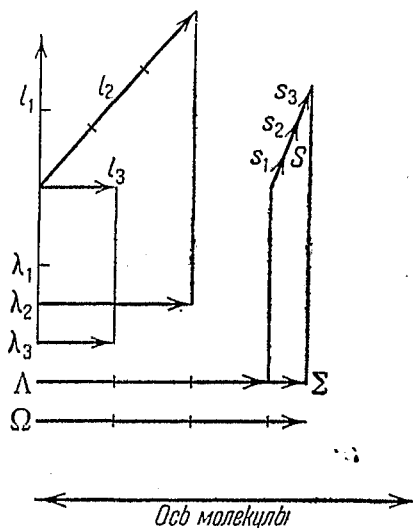
Относительная величина различных взаимодействий ведет к построению следующей векторной модели для невращающейся молекулы (при не слишком высоком молекулярном весе).

Импульсы вращения l и s отдельных электронов сохраняют в первом приближении свое значение. Связь между импульсами l и s отдельного электрона, как уже упомянуто выше, нарушается силами, которые ориентируют l относительно молекулярной оси и ведут к образованию λ . Векторы s связаны с осью слабо; сильнее их взаимодействие между собой, которое ведет к возникновению квантованной результирующей S , т. е. полного момента молекулы. Вместе с тем индивидуальное квантовое число ω теряет свое значение: Отдельные значения λ складываются в полный орбитальный момент Λ относительно оси. Далее, выступает магнитное взаимодействие S и Λ , так как Λ связано с осью молекулы, то это взаимодействие ведет к образованию квантованной компоненты спина в направлении оси Σ . Λ и Σ вместе образуют полный момент молекулы относительно оси Ω . Пример подобной векторной схемы дан на рис. 12.

Состояние (терм) невращающейся двуатомной молекулы характеризуется, таким образом, квантовыми числами n, l и λ отдельных электронов и квантовыми числами S, Λ и Ω

совокупности всех электронов. При этом так же, как и в случае атомов, так называемые замкнутые электронные оболочки при построении векторной модели и при определении термов могут быть оставлены без рассмотрения, так как внутри этих оболочек все векторы взаимно компенсируются. Следовательно, при определении многообразия термов в оптических спектрах играют роль только те электроны, которые находятся за пределами последней замкнутой оболочки (валентные электроны).

Состояния, которые отвечают различным возможным значениям Ω при данном распределении электронов по оболочкам (n, l, λ) и данном квантовом числе Λ , называют компонентами мультиплетного терма. Число этих компонентов есть $(2S + 1)$, ибо оно равно числу допустимых проекций Σ вектора S на ось молекулы. Если $\Lambda = 0$, то невозможна магнитная связь с S и образование квантованной компоненты спина Σ может быть осуществлено только очень слабым энергетически, не идущим в расчет, непосредственным воздействием оси молекулы на спин. Поэтому все $2S + 1$ компонент совпадают. Величину $R = 2S + 1$ называют, как и в случае атомов, мультиплетностью терма; ее записывают в виде указателя слева сверху при символе терма, тогда как число Ω записывается в виде указателя справа внизу. Квантовые числа Λ заменяют большими греческими буквами $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ ($\Lambda = 0, 1, 2, \dots$). Кроме того, присоединяют еще указатели для обозначения свойств симметрии терма — четный или нечетный, положительный или отрицательный. Таким путем возникают символы термов, имеющие, например, следующий вид ${}^3\Pi_{1,1}^+$ „триплет—пи—один—нечетный—положительный“ и т. д. Компоненты мультиплета у легких молекул лежат очень тесно и расходятся при возрастании молекулярного веса так же, как это имеет место у атомов (причина — в возрастающей энергии взаимодействия L и S). Конечно, к



$$l_1 = 2, l_2 = 3, l_3 = 1, \\ \lambda_1 = 0, \lambda_2 = 2, \lambda_3 = 1, \lambda = 3, \\ S = s_1 + s_2 + s_3 = 1\frac{1}{2}, \Sigma = \frac{1}{2}, \\ \Omega = 3\frac{1}{2}.$$

Рис. 12. Пример векторной модели молекулы с 3 электронами.

затем слева сверху при символе терма, тогда как число Ω записывается в виде указателя справа внизу. Квантовые числа Λ заменяют большими греческими буквами $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ ($\Lambda = 0, 1, 2, \dots$). Кроме того, присоединяют еще указатели для обозначения свойств симметрии терма — четный или нечетный, положительный или отрицательный. Таким путем возникают символы термов, имеющие, например, следующий вид ${}^3\Pi_{1,1}^+$ „триплет—пи—один—нечетный—положительный“ и т. д. Компоненты мультиплета у легких молекул лежат очень тесно и расходятся при возрастании молекулярного веса так же, как это имеет место у атомов (причина — в возрастающей энергии взаимодействия L и S). Конечно, к

символу термина можно присоединять также указания на квантовые числа отдельных электронов, например:

$$1s^2 2s^2 2p^2 2p\pi^4 3s^2 3p^2. {}^1\Sigma_{0g}^+$$

Эта формула представляет основное состояние молекулы N_2 . Однако при пользовании такими формулами нужно иметь в виду уже ранее указанные обстоятельства: характеристика квантовыми числами n, l объединенного атома является сколько-нибудь целесообразным приближением только для внешних электронов, непосредственно принимающих участие в связи. К числу таковых в случае N_2 , повидимому, относятся только шесть электронов $2p\pi^4 3s^2$, которые возникают из $2p$ -электронов разделенных атомов (ср. рис. 11). Остальные восемь электронов заведомо находятся в состоянии, которое ближе всего может быть охарактеризовано как принадлежность к группам $1s$ и $2s$ разделенных атомов. Ленард Джонс предложил поэтому разделять электроны в молекуле на две группы: на „атомные электроны“, которые могут быть отнесены к одному из двух атомов, и на „молекулярные электроны“, принадлежащие молекуле в целом. Однако это разделение является в значительной степени произвольным; соответствующие символы, как, например,

$$(1s^2 + 1s^2) (2s^2 + 2s^2) 2p\pi^4 3s^2 \cdot {}^1\Sigma$$

(для основного состояния N_2) не очень удобны.

Совершенно так же, как собственные функции отдельных электронов, и собственная функция всего термина может обладать свойством и симметрии „четный или нечетный“ или „симметричный или антисимметричный“ по отношению к ядрам (при одинаковых ядрах) или „положительный или отрицательный“ (при разных ядрах). Ясно, что терм может быть нечетным только тогда, когда он содержит нечетное число нечетных электронов; в этом можно убедиться, если производить последовательно отражение электронов в начале координат.

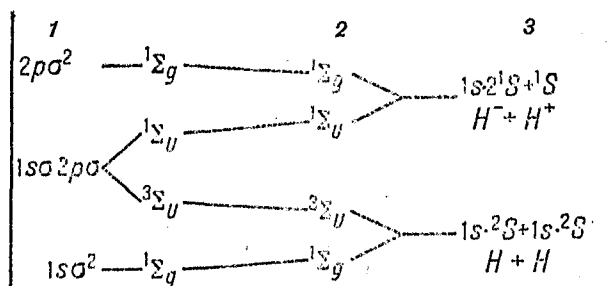
Аналогично тому, как, соответственно рис. 11, каждый молекулярный электрон может быть сопоставлен с определенным атомным электроном, каждый молекулярный терм должен возникнуть из комбинации двух определенных атомных термов (с той же оговоркой относительно однозначности сопоставления). Конечно, оба сопоставления — отдельных электронов и полного термина не могут друг другу противоречить, но должны взаимно дополнять друг друга.

Для установления молекулярных термов имеют место следующие общие правила, установленные, главным образом, Вигнером и Витмером.

- 1) Спин S : если один атом обладает полным спином S_1 ,

а второй полным спином S_2 , то при приближении этих атомов между этими спинами возникает связь, в результате которой получается результирующий полный спин молекулы, для которого возможны все квантованные значения между $S_1 + S_2$ и $S_1 - S_2$. При дальнейшем приближении условия связи изменяются так, что разложение S на S_1 и S_2 уже не является возможным, однако, имеет место закон, согласно которому полный спин S сохраняется, даже если бы для этого оказалось необходимым пересечение потенциальных кривых.

2) Орбитальный момент относительно оси молекулы. Каждый атом образует при приближении другого атома квантованную компоненту Λ_1 или Λ_2 полного орбитального момента L_1 или L_2 в направлении оси, соединяющей ядра. При дальнейшем приближении квантовые числа L_1 и L_2



1. Молекула. 2. Далекое ядра. 3. Разделенные ядра

Рис. 13.

вследствие возрастающей связи отдельных электронов с молекулярной осью теряют свое значение, однако квантовое число $\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2$ сохраняется.

На основании обоих правил можно, например, предсказать, что два атома в состоянии ${}^3P$ ($L_1 = L_2 = 1$; $S_1 = S_2 = 1$) могут давать термы Σ, Π, Δ в системе синглетов, триплетов и квинтетов.

3) Свойства симметрии. Все свойства симметрии при образовании молекулы должны сохраняться и могут поэтому давать повод к пересечению потенциальных кривых. Квантовые числа Λ и S вместе со свойствами симметрии называют расой терма. Мы принимаем, следовательно, что потенциальные кривые по возможности не пересекаются и что пересечение является необходимым только для сохранения расы терма.

Рассмотрим (рис. 13) очень простой пример, а именно случай двух ядер и двух $1s$ -электронов. При разделенных ядрах могут возникнуть два состояния $1s + 1s$

(например два нейтральных Н-атома) и $1s^2 +$ ядро (например $H^- + H^+$). Первое распределение дает комбинацию термов ${}^2S + {}^2S$, второе — комбинацию термов ${}^1S + {}^1S$. Согласно правилам 1 и 2 первая комбинация может дать молекулярные термы ${}^1\Sigma$ и ${}^3\Sigma$, вторая — только один терм ${}^1\Sigma$. С другой стороны, согласно стр. 278 из каждой комбинации может возникнуть один четный и один нечетный терм. Таким путем из столбца 3 рис. 13 получается столбец 2. Согласно рис. 11 из $1s$ -электронов в молекуле возникают $1s\sigma$ -или $2p\sigma$ -электроны. В столбце 1 выписаны все возможные по принципу Паули термы электронных распределений $1s\sigma^2$, $1s\sigma$, $2p\sigma$, $2p\sigma^2$. Энергетическая последовательность термов получается из общего правила, согласно которому термы с наибольшей мультиплетностью при прочих равных условиях лежат ниже. Из законов сохранения получаются затем группировки термов, отвечающие определенным линиям. В этом случае, как видно, вообще не возникает пересечений. Если, однако, принять во внимание, что в действительности между состояниями $H + H$ и $H^+ + H^-$ в столбце 3 лежат еще все состояния $H + H^*$ (нормальный + возбужденный атом), которые в свою очередь дают значительное количество молекулярных термов, — правда, в большей части лежащих выше молекулярных термов, приведенных в столбце 1, — то можно видеть, что в действительности кривые соответствия (за исключением самых нижних) должны давать значительное число пересечений.

5. СИСТЕМА ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОВ.

Теоретические результаты — особенно правило Вигнера и Витмера — позволяют предсказать очень большое количество возможных молекулярных термов уже при простейших комбинациях атома. Следует однако, к сожалению, констатировать, что, несмотря на огромную работу, затраченную на изучение полосатых спектров, до сих пор еще имеется мало экспериментального материала, который был бы пригоден для проверки и расширения этих результатов. В то время как для большинства свободных атомов известны десятки, а иногда и сотни электронных термов, для большинства исследованных молекул известны только два, три, совсем редко больше десяти термов (ср. табл. 1). В свою очередь только для незначительного числа этих термов настолько известен также ряд колебательных термов, чтобы можно было эмпирически построить потенциальные кривые и с определенностью знать, на какие атомные термы диссоциирует соответствующий молекулярный терм. Таким образом, весьма большому числу теоретически возможных термов отвечает значительно меньшее число эмпирически извест-

ных. При таких обстоятельствах распределение эмпирических термов в теоретическую схему всегда возможно, но оно бывает редко однозначным. Причина этого неблагоприятного положения состоит в том, что большое число теоретически возможных термов не отвечает устойчивым молекулярным состояниям, но отвечает кривым отталкивания. Переходы на такие кривые проявляются, правда, в спектре путем возникновения непрерывных областей абсорбции и эмиссии; однако, так как такие сплошные области не имеют никаких признаков, по которым можно было бы заключить о квантовых числах соответствующих состояний, их теоретическая интерпретация до сих пор была возможна лишь в редких случаях. Лишь для H_2 и галоидов известно кое-что относительно кривых абсорбции. В особенности по Уайнансу и Штюкельбергу известно, что сплошной спектр водорода отвечает переходу с более высоко лежащей устойчивой молекулярной кривой на кривую отталкивания $1s\sigma^2 2p^2\Sigma$, изображенную также на рис. 13.

Другая причина незначительности числа известных электронных расстояний состоит в том, что каждому отдельному электронному скачку в молекуле отвечает целая система полос с бесчисленным количеством отдельных ротационных линий. Энергия, которая может быть затрачена для возбуждения или излучения, всегда ограничена; но для того чтобы отдельные линии могли быть видимыми на всю систему полос в целом, должно быть затрачено очень большое количество энергии. По этой причине в спектре появляются только те системы полос, которые отвечают наиболее интенсивным (т. е. наиболее вероятным) электронным скачкам. Таким образом, мы находимся в отношении молекулярных спектров в таком же положении, в каком находились бы в отношении спектров атомных, если бы могли в них обнаруживать только наиболее сильные линии — например, только одну резонансную линию.

Несколько благоприятнее положение в случае наиболее легких молекул. Вследствие величины ротационных квантов каждая полоса состоит из небольшого числа линий. В соответствии с этим число систем полос в этом случае значительно больше. На рис. 14 и 15 представлена система полос H_2 . На рис. 14 приведены (по Ричардсону) лишь величины электронных термов для положения равновесия ядер и кроме того — главные квантовые числа оптического электрона (второй электрон остается все время в основном состоянии $1s\sigma$) и мультиплетности (слева система синглетов, справа — система триплетов). Обозначения термов большими буквами произвольны. На рис. 15 даны потенциальные кривые и их теоретическое истолкование по Гунду (для части термов рис. 14). Нанесенные термы дис-

социруют на два нормальных Н-атома или на один нормальный и один возбужденный атом в n -квантовом состоянии ($n=2, 3$ и 4).

Как известно, в случае атомов термы образуют серии, которые отвечают возрастанию главного квантового числа при сохранении всех других квантовых чисел, причем место схождения этих термов отвечает работе полного отделения оптического электрона—энергии ионизации. Из

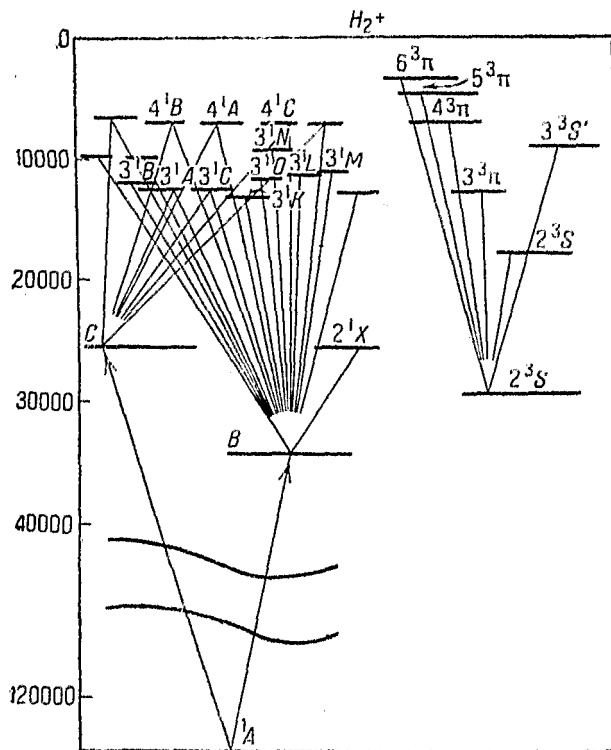


Рис. 14. Электронные термы молекулы H_2^+ .

рис. 14 видно, что и в случае H_2 имеются указания на такие серии, которые уже путем приблизительной экстраполяции позволяют определить ионизационный потенциал. Такие серии известны, однако, почти только в случаях H_2 и He_2 . Поэтому мы до сих пор, к сожалению, знаем очень мало об ионизационных потенциалах большинства молекул (значения, полученные методом электронных ударов, относительно малочисленны и кроме того, как раз в случае молекул, легко могут быть чрезмерно высокими).

Как определяют электронные термы и их квантовые числа? Из вычисленной или наблюдаемой частоты „нуле-

вого места" или нулевой полосы в системе полос получают „чистый электронный скачок“, т. е. разность двух электронных термов. Если известно ионизационное напряжение или положение основного терма, то можно отнести значение термов к одному из этих значений. Правда, это можно сделать не всегда; например, иногда имеются системы полос различной мультиплетности, и относительную высоту их термов указать невозможно, так как не существует переходов от одной системы к другой или же к общему нулевому уровню. Если известны потенциальные кривые и продукты распада, то это значение часто даст возможность установления абсолютной высоты термов (ср., например, рис. 15).

Возможные мультиплетности получаются из числа валентных электронов. В случае легких молекул мультиплетное расщепление доступно установлению только при помощи тончайших спектроскопических методов (таким путем, например, недавно была непосредственно подтверждена классификация системы термов H_2 на синглеты и триплеты). В случае молекул со средней массой мультиплетность можно легко обнаружить; наконец, в случае тяжелых молекул компоненты мультиплета расходятся настолько далеко, что установление их связи часто представляет трудности. Значение квантового числа Λ и свойство симметрии часто легче всего установить путем исследования ротационной структуры (см. следующую часть IV). Равным образом установление потенциальной кривой и продуктов распада часто может служить для вывода возможных значений Λ и свойств симметрии.

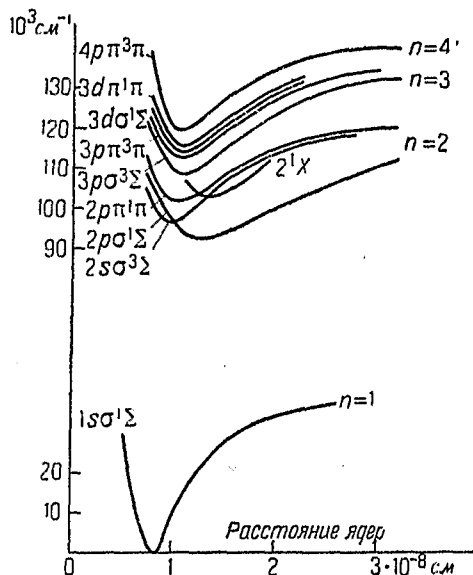


Рис. 15. Потенциальные кривые для части термов рис. 14.

ЛИТЕРАТУРА

Со времени появления первой части этого обзора опубликованы следующие сводные изложения, посвященные рассматриваемой области.

1. R. de L. Kronig, Band Spektra and Molecules and structure, Cambridge University Press, 1930.

2. A. E. Ruark, R. C. Urey, Atoms, Molecules and Quanta, 1930.

3. F. W. Kohlrusch, Rammeneffekt; der Sammlung Struktur der Materie; Berlin 1930.

4. G. Herzberg, Die Prädissoziation und verwandte Erscheinung, in Bd. X der „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“, S. 207 bis, 284; Berlin 1931.

5. „Molekülstruktur“ Leipziger Vorträge, 1931.

6. W. Weizel*, Bandenspekter., Bd. I, des Ergänzungswerkes zum Handbuch der Experimentalphysi, herausgegeben von M. Wien und C. Joos, Leipzig 1931.

* Книга содержит полный указатель литературы, в котором приняты во внимание все вновь появившиеся работы в области полосатых спектров.