

В.М.Ковба, В.И.Пупышев

Двухатомные молекулы: спектры и молекулярные постоянные

Содержание

Введение	1
1. Некоторые понятия квантовой механики.....	2
2. Эволюция состояний и переходы.....	4
3. Классическая модель молекулы.....	6
4. Квантово-механическая модель молекулы.....	7
5. Классификация состояний атомов.....	9
6. Классификация электронных состояний двухатомных молекул....	10
7. Колебательно-вращательные состояния двухатомных молекул....	12
8. Электронно-колебательно-вращательная энергия двухатомной..... молекулы.....	15
9. Молекулярные постоянные.....	19
10. Переходы между состояниями и правила отбора.....	19
11. Вращательные спектры двухатомных молекул.....	24
12. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул.....	25
13. Электронно-колебательно-вращательный спектр иода.....	27
14. Определение энергии диссоциации двухатомной молекулы.....	30
Заключение.....	34

Введение

При изучении теории двухатомных молекул в курсе Строение Молекул, на практикуме и на семинарах постоянно возникает необходимость обращаться к различным учебным пособиям, справочникам и монографиям. Некоторые тонкие вопросы, необходимые для работы в практикуме, а также при использовании справочной литературы в курсе физической химии, найти в учебной литературе трудно. Чтобы в какой-то мере ликвидировать эти пробелы, единообразно описать энергетические уровни двухатомных молекул без разрыва теории и практики, а также затронуть традиционно трудные для обсуждения на зачетах и коллоквиумах вопросы, и написан предлагаемый текст.

Наиболее важный материал набран крупным шрифтом, а вспомогательный – мелким. Особо выделены важнейшие формулы и обозначения.

Приводимые рисунки построены авторами по данным из цитированных оригинальных работ и справочников, а в ряде случаев – рассчитаны заново. В работе над поиском материала для иллюстраций, их подготовкой, а также подготовкой текста и структурой изложения материала большую помощь авторам оказали М.В.Полякова, Е.А.Пазюк, В.А.Батаев, Н.Ф.Степанов.

1. Некоторые понятия квантовой механики

При изучении молекулярных систем приходится использовать конструкции квантовой механики. Напомним некоторые из её основных представлений.

Состояние физической системы в квантовой механике задается волновой функцией. Волновая функция системы из K частиц зависит от набора $3K$ декартовых координат, требуемых для классического описания системы, и спиновых переменных всех частиц. Для частицы с номером j такой набор переменных обозначим как ξ_j . Волновая функция нормирована, т.е. удовлетворяет условию

$$\int |\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_K)|^2 d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_K = 1 \quad (1.1)$$

(интегрирование ведется по всей области изменения всех переменных). Квадрат модуля волновой функции $|\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_K)|^2$ задаёт плотность вероятности найти систему с таким расположением частиц, когда набор координат первой частицы – ξ_1 , второй – ξ_2 и т.д.

Физическая величина A задается эрмитовым (самосопряженным) оператором \mathbf{A} , действующим на волновые функции. Для системы в состоянии, задаваемом волновой функцией Ψ , среднее значение (т.е. математическое ожидание) физической величины $\langle A \rangle$ находится как интеграл

$$\langle A \rangle = \int \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_K)^* \mathbf{A} \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_K) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_K \quad (1.2).$$

Можно вычислить среднеквадратичное отклонение $\sigma_A(\Psi)$ результатов измерений величины A от среднего значения в состоянии с волновой функцией Ψ (или дисперсию). Важно, что физическая величина имеет точно определенное значение (т.е. дисперсия равна нулю) тогда и только тогда, когда Ψ – собственная функция оператора \mathbf{A} , то есть

$$\mathbf{A} \Psi = A \Psi, \quad (1.3)$$

причем среднее значение величины A в этом случае равно A , т.е. собственному значению оператора \mathbf{A} . При одновременном изучении нескольких величин, например, A и B , надо принимать во внимание *соотношение неопределенностей*,

$$\sigma_A(\Psi) \sigma_B(\Psi) \geq |\langle \mathbf{A}\mathbf{B} - \mathbf{B}\mathbf{A} \rangle| \quad (1.4),$$

которое можно вывести из основных определений и неравенства Коши–Буняковского. В частности, физические величины A и B могут одновременно принимать в одних и тех же состояниях точные значения (т.е. значения с нулевой дисперсией), тогда и только тогда, когда операторы \mathbf{A} и \mathbf{B} перестановочны (коммутируют): $\mathbf{A}\mathbf{B} = \mathbf{B}\mathbf{A}$. Коммутирующие операторы имеют общий набор собственных функций, задающих состояния, в которых точно определены значения соответствующих величин.

Примеры операторов физических величин Оператор координаты, например, x_1 – это оператор умножения волновой функции на x_1 . Соответственно, оператор потенциала – это оператор умножения волновой функции на потенциальную функцию $U(z_1, \dots, z_K)$.

Оператор импульса, соответствующего ("сопряженного") координате x_1 – это оператор дифференцирования $\mathbf{p}_{x_1} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_1}$, где \hbar – постоянная Планка. Поэтому оператор кинетической энергии частицы массы m (в трехмерном пространстве) это

$$\frac{\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (1.5)$$

(иногда оператор Лапласа Δ обозначается как ∇^2).

Оператор момента импульса частицы \mathbf{M} , векторного произведения радиус-вектора частицы и импульса частицы, называемого также угловым моментом, – это векторный оператор с компонентами $\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y, \mathbf{M}_z$, задаваемыми формулами:

$$\mathbf{M}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \mathbf{M}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \mathbf{M}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (1.6).$$

Такие три оператора не коммутируют, но можно задать оператор квадрата момента $\mathbf{M}^2 = \mathbf{M}_x^2 + \mathbf{M}_y^2 + \mathbf{M}_z^2$, который коммутирует со всеми операторами $\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y, \mathbf{M}_z$. Например, для операторов \mathbf{M}^2 и \mathbf{M}_z можно указать общий набор собственных функций.

Нам понадобятся ниже лишь собственные значения этих операторов. Собственные значения \mathbf{M}^2 задаются неотрицательным числом ℓ и записываются как $\hbar^2 \ell(\ell+1)$. Собственные значения \mathbf{M}_z – это числа $\hbar m$, причем m (здесь m – квантовое число, в отличие от Ур.(1.5), где m – масса частицы) может принимать значения $-\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$ (всего $2\ell+1$ значение). Для углового момента частицы ℓ принимает только целочисленные значения $0, 1, 2, \dots$. Числа ℓ и m хорошо известны в теории спектра атома водорода.

В теории молекул встречаются разнообразные операторы углового момента: операторы суммарного углового момента всех электронов системы \mathbf{L} , операторы суммарного углового момента всех ядер молекулы \mathbf{L}_R . Во всех случаях эти или подобные им операторы соотносят с соответствующими операторами квадрата момента и проекции момента на ось z , а соответствующие собственные значения задаются формулами, аналогичными формулам для собственных значений \mathbf{M}^2 и \mathbf{M}_z , но, конечно, с другими числами, выступающими в роли ℓ и m : для момента \mathbf{L} используют числа L и L_z , для \mathbf{L}_R – L_R и L_{Rz} (или R и r).

Аналогичным образом характеризуется спин (пропорциональный собственному магнитному моменту) электронов или ядер. Векторный оператор суммарного электронного спина \mathbf{S} имеет компоненты $\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z$ с точно такими же перестановочными свойствами, как и операторы углового момента (подобные тройки операторов обычно называют словом "момент"). Поэтому спиновые свойства молекулы можно рассматривать с помощью перестановочных операторов \mathbf{S}_z и $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_x^2 + \mathbf{S}_y^2 + \mathbf{S}_z^2$, собственные значения которых даются формулами $\hbar \Sigma$ и $\hbar^2 S(S+1)$. При этом числа S неотрицательны, а Σ могут принимать значения от $-S$ до $+S$, изменяясь на 1 (всего $2S+1$ значение). Важное отличие операторов спина от операторов углового момента в том, что квантовые числа углового момента могут быть только целыми, а в случае спина аналогичные квантовые числа принимают либо только целые, либо только полуцелые значения (так для одного электрона, у которого $S=1/2$, Σ может принимать значения $-1/2$ и $+1/2$).

При наличии спин-орбитального взаимодействия операторы спина и углового момента не имеют очень большого смысла порознь. В этом случае надо использовать операторы суммарного электронного момента $\mathbf{L} + \mathbf{S}$. Рассматривая поведение молекулы при поворотах её как целого, рассматривают операторы полного момента $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathbf{L}_R + \mathbf{I}$, где \mathbf{I} – суммарный оператор спина ядер (иногда этот оператор не учитывают, так как изменения спина ядра дают очень малые изменения в энергии). Полный момент описывают числами J и J_z .

Через приведенные операторы можно выразить все нужные в теории молекул физические величины. Например, оператор дипольного момента \mathbf{d} – это векторный оператор с компонентами: $\mathbf{d}_x = \sum_{j=1}^K e_j x_j$, $\mathbf{d}_y = \sum_{j=1}^K e_j y_j$, $\mathbf{d}_z = \sum_{j=1}^K e_j z_j$ (здесь e_j – заряд частицы с номером j).

Оператор кинетической энергии вращения ядер двухатомной (или линейной многоатомной) молекулы можно записать как $T_{\text{rot}} = \frac{L_R^2}{2I}$, где I – момент инерции относительно центра масс (для двухатомной молекулы, образованной ядрами с массами m_a и m_b , расположенными на расстоянии R друг от друга $I = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} R^2 = \mu R^2$; величина $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$ называется приведенной массой).

2. Эволюция состояний и переходы

Основное уравнение квантовой механики – *временное уравнение Шредингера*, описывающее изменение волновых функций во времени:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi \quad (2.1).$$

Здесь \mathbf{H} – оператор Гамильтона (его часто называют *гамильтонианом*) системы, соответствующий энергии. Этот оператор строится по известной из классической механики функции Гамильтона и в молекулярных задачах обычно просто равен сумме операторов кинетической и потенциальной энергии. Как правило, гамильтониан не зависит от времени явным образом, а в этом случае решение временного уравнения Шредингера сводится к решению *стационарного уравнения Шредингера*

$$\mathbf{H} \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2.2).$$

Очевидно, это просто уравнение на собственные значения оператора Гамильтона. Символ n обозначает набор квантовых чисел, нумерующих различные собственные функции гамильтониана Ψ_n , называемые часто волновыми функциями *стационарных состояний*, а E_n – энергии стационарных состояний. Отметим, что набор энергий стационарных состояний молекулы и кратности вырождения уровней позволяют оценить методами статистической термодинамики термодинамические свойства вещества, образованного не взаимодействующими молекулами.

Физические величины, операторы которых не зависят от времени явным образом и коммутируют с гамильтонианом, имеют средние значения, не изменяющиеся во времени, т.е. соответствуют привычным законам сохранения в классической механике. В частности, если гамильтониан не зависит от времени, сохраняется энергия системы.

Если на молекулу с гамильтонианом \mathbf{H} начинает действовать внешнее поле, то гамильтониан следует изменить: к нему добавится оператор \mathbf{V} энергии взаимодействия частиц молекулы с полем. Поэтому молекула, находившаяся при отсутствии поля в стационарном состоянии с функцией Ψ_n , в присутствии внешнего поля начинает существенно изменяться. Если поле выключить через какое-то время, система снова будет описываться гамильтонианом \mathbf{H} , но окажется уже в нестационарном состоянии, волновая функция которого – решение временного уравнения Шредингера – имеет вид

$\sum_j c_j \Psi_j e^{-iE_j t/\hbar}$. Для такого состояния вероятность обнаружить систему в состоянии с энергией E_j , согласно принципам квантовой механики, равна $|c_j|^2$. Эта вероятность называется вероятностью перехода системы из состояния n в состояние j под действием внешнего поля.

С помощью теории возмущений можно выразить эту вероятность через матричные элементы оператора V , т.е. интегралы вида

$$\langle \Psi_j | V | \Psi_n \rangle = \int \Psi_j^* V \Psi_n d\xi_1 \dots d\xi_k \quad (2.3).$$

Если по каким-то причинам такие интегралы для пары состояний j и n оказываются равны нулю, то говорят, что переход *запрещен* (его вероятность равна нулю). Иногда удается найти *правила отбора*, показывающие, при каких соотношениях квантовых чисел для начального и конечного состояний перехода можно утверждать, что этот интеграл равен нулю, а при каких – нет. Однако и для разрешенных правилами отбора переходов вероятности переходов могут оказаться очень малыми из-за каких-то особенностей строения волновых функций. Состояния j и n , между которыми происходит переход, называют *комбинирующими* состояниями, а переход из состояния n в состояние j обозначают символом $j \leftarrow n$ (отметьте направление стрелки).

При переходе системы из состояния n в состояние j энергия системы изменяется на $\Delta E_{jn} = E_j - E_n$. Эта энергия либо поглощается, либо испускается внешним полем. Для электромагнитного поля с частотой ω энергия задается формулой Планка: $E = \hbar\omega$. Для наиболее вероятных в неинтенсивных электромагнитных полях процессов переход квантовой системы из состояния n в состояние j происходит с поглощением или испусканием: $E_j - E_n = \hbar\omega_{jn}$. Таким образом, поглощаемое или испускаемое излучение имеет частоту ω_{jn} , позволяющую найти разность энергий ΔE_{jn} состояний системы. На этом основаны спектроскопические методы исследования молекул.

Важное замечание: существуют два способа задать частоту излучения. Соответствующие значения частоты (обозначим их как ω и ϖ) различаются множителем 2π : $\omega = 2\pi\varpi$, а формула Планка тогда имеет две формы: $E = \hbar\omega = 2\pi\hbar\varpi$. Величина $h = 2\pi\hbar$ тоже называется постоянной Планка, и исторически возникла раньше, чем \hbar . Однако, в большинстве формул квантовой механики h встречается в форме $h/2\pi$, и хотя в старой квантовой механике чаще использовалось h , в современных книгах применяется в основном \hbar .

Электромагнитные волны характеризуются *длиной волны* λ (в вакууме), *частотой* ω или ϖ , и так называемым *волновым числом* ν – числом длин волн, укладываемымся на отрезке в 1 см (поэтому естественная единица для волновых чисел – "обратный сантиметр", см^{-1}). Эта характеристика возникла при изучении интерференционных явлений и очень удобна.

Длины волн измеряют в нанометрах ($1\text{нм} = 10^{-9}$ м, другое название – миллимикрон) или микрометрах ($1\text{мкм} = 10^{-6}$ м, микрон), а также ангстремах ($1\text{Å} = 0.1\text{нм} = 10^{-10}$ м). Для сравнения: первый борковский радиус, единица длины в атомной системе единиц, равна $0.529177\text{Å} = 0.0529177\text{нм}$.

Если длина волны выражена в см, волновое число дается соотношением $\nu = 1/\lambda$. Из теории электромагнитных волн известно, что произведение $\lambda\bar{\nu}$ равно скорости света c : $c = \lambda\bar{\nu} = \lambda\omega/2\pi$. Поэтому $\bar{\nu} = c/\lambda = c\nu$ и, задавая волновое число ν , мы задаем частоту. Волновое число 1см^{-1} соответствует частоте

$$2.9979 \times 10^{10}\text{Гц} = 2.9979 \times 10^4\text{МГц} = 29.979 \times \text{ГГц}.$$

При использовании волновых чисел соотношение для частоты перехода превращается в $E_j - E_n = 2\pi\hbar\omega_{jn} = h\bar{\nu}_{jn} = hc\nu_{jn}$, или $\nu_{jn} = (E_j - E_n)/hc = T_j - T_n$, где $T_n = E_n/hc$ – так называемый *терм* состояния n (от слова term, составляющая, слагаемое). Фактически *терм* состояния n – это *энергия* состояния n , выраженная в см^{-1} . То, что волновые числа в спектре всегда являются разностями чисел из какого-то фиксированного набора (набора *спектральных термов*) – это комбинационный принцип Ритца, известный в спектроскопии еще до создания квантовой теории.

Замечание 1. При работе не в вакууме, а в воздухе или иной среде, при пересчете длины волны в волновые числа и наоборот в приведенных выше соотношениях надо использовать скорость света в среде, отличающуюся от скорости света c в вакууме: скорость света в среде равна c/n , где n – показатель преломления среды ($n > 1$), меняющийся с изменением плотности среды.

Замечание 2. Поскольку волновое число пропорционально частоте и энергии кванта (через формулу Планка), часто считают, что 1см^{-1} – это (внесистемная) *единица энергии*, равная энергии кванта с длиной волны 1 см. В этом случае:

$$1\text{см}^{-1} = 1.986 \times 10^{-25}\text{кДж} = 0.00012398\text{эВ} = 0.011962\text{кДж/моль}.$$

Интенсивность излучения задается числом квантов с определенной частотой, т.е. *энергией*, переносимой излучением. Чаще всего интенсивность приводят в относительных единицах (например, по соотношению энергий, излучаемых источником излучения и системой).

Распределение интенсивностей переходов в спектре молекул связано, кроме всего прочего, и со статистическим распределением молекул в газе при данной температуре T , определяемым формулой Больцмана, согласно которой число молекул в состоянии с энергией E пропорционально $g(E)e^{-\frac{E}{kT}}$, где $g(E)$ – кратность вырождения уровня энергии E (число независимых стационарных состояний системы с одной и той же энергией E). Если с уровня энергии E излучается (поглощается) квант с частотой ω , то интенсивность линии с этой частотой пропорциональна $\hbar\omega g(E)e^{-\frac{E}{kT}}$. Разумеется, в этих формулах надо использовать одинаковые единицы измерения энергии для E и kT . Отметим, что при увеличении температуры на 1.4388 градуса Кельвина кинетическая энергия молекулы в газе увеличивается на энергию, которую имеет квант с длиной волны 1 см, т.е. излучение с волновым числом 1см^{-1} ; в этом смысле $1\text{см}^{-1} = 1.4388\text{К}$.

3. Классическая модель молекулы

Если придерживаться классических представлений, то молекула образована атомами, масса которых сосредоточена в ядрах. Электроны обеспечивают образование химической

связи. В целом можно представить молекулу как систему материальных точек, имеющих какую-то равновесную геометрическую конфигурацию ("шарики на пружинках"). Молекула может сдвигаться в пространстве как целое (с сохранением относительного расположения ядер), вращаться как целое, или совершать колебательные движения. Соответственно, энергия молекулы – сумма поступательной энергии центра масс и внутренней энергии молекулы (т.е. суммы электронной, вращательной и колебательной энергий молекулы).

По классическим представлениям испускание или поглощение излучения связано с *ускоренным* изменением дипольного момента (при равномерном движении заряженных частиц энергия не излучается). Если дипольный момент отсутствует, например, из-за симметрии, как в случае молекулы H_2 , то при вращении ни излучения, ни поглощения энергии не будет. Если при колебаниях молекулы дипольный момент не меняется (пример: молекула водорода), то и при колебательном движении ни поглощения, ни испускания излучения происходить не будет. Аналогичным образом нет поглощения или излучения при равномерном поступательном движении центра масс молекулы (дипольный момент, если и меняется, то равномерно). Эта простая картина очень неплохо воспроизводится и в квантовой модели молекулы, но дополняется важными деталями.

4. Квантово-механическая модель молекулы

В соответствии с квантовой механикой молекула – это система из ядер и электронов. Поскольку можно ожидать, что под действием сил взаимодействия ядер и электронов более тяжелые ядра (протон в 1836.152 раз тяжелее электрона) будут двигаться намного медленнее, чем легкие электроны, энергия молекулы при фиксированном положении радиус-векторов ядер будет практически такой же, как и при учете движений ядер. Это позволяет использовать приближение Борна-Оппенгеймера (его часто называют *адиабатическим* приближением) и рассматривать движение электронов и ядер с помощью разных уравнений Шредингера.

Состояние электронов описывается *электронным* уравнением Шредингера

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.1),$$

в котором \mathbf{r} – электронные, а \mathbf{R} – ядерные переменные. Если из оператора энергии молекулы исключить слагаемые, связанные с кинетической энергией ядер, то энергия системы N электронов в поле M ядер задается гамильтонианом:

$$H_e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \gamma \frac{Z_a e}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j}^N \gamma \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{a < b}^M \gamma \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (4.2)$$

где $\gamma = 1/4\pi\epsilon_0$ (в системе СИ), Z_a – заряд ядра с номером a , e – модуль заряда электрона, \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -ого электрона, а Δ_i – соответствующий координатам i -ого электрона оператор Лапласа (задающий кинетическую энергию). Дифференцирование в

электронном гамильтониане затрагивает только электронные переменные, ядерные переменные играют при таком подходе роль характеристики внешнего поля, в котором находятся электроны. Таким образом, электронный оператор Гамильтона \mathbf{H}_e и электронная волновая функция Ψ_n зависят от радиус-векторов всех M ядер $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ лишь как от параметров.

Собственные значения $E_n(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ электронного гамильтониана, так называемые *электронные энергии* или *adiaбатические потенциалы*, определяют различные электронные состояния (нумеруемые здесь индексом n) и задают "энергию взаимодействия атомов" в классической картине.

Электронная энергия не меняется при смещении или повороте всей системы ядер как целого (так как потенциал электронного гамильтониана зависит лишь от относительных расстояний между ядрами и электронами и не меняется при одновременном сдвиге и повороте радиус-векторов всех частиц). Поэтому для нелинейной M -ядерной молекулы $E_n(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ зависит не от $3M$ переменных, как можно было бы подумать, а лишь от $3M-6$ (имеются три независимых сдвига молекулы как целого и три независимых типа поворотов). В случае линейной системы ядер таких движений молекулы, при которых электронная энергия не меняется, всего лишь 5 (пропадает вращение прямой вокруг своей оси). Например, для двухатомной молекулы $2 \times 3 - 5 = 1$, то есть электронная энергия зависит ровно от одной переменной – межъядерного расстояния $|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$.

В общем случае можно изобразить электронную энергию как поверхность в $3M-6$ - (или $3M-5$ -) мерном пространстве и связать минимумы этой поверхности с равновесными ядерными конфигурациями изомеров, седловидные точки – с переходными состояниями реакций изомеризации, а точки, отвечающие увеличению некоторых межъядерных расстояний до бесконечности – с процессами диссоциации (распада) молекулы на фрагменты. Подобные представления – основа всех химических конструкций.

У молекулы может быть много разных электронных состояний, каждому из которых соответствует своя потенциальная поверхность (см. рис.1) . На этом основана фотохимия: химические процессы в разных электронных состояниях идут, вообще говоря, по разным механизмам.

Для устойчивых состояний двухатомной молекулы АВ качественный вид электронной энергии $E_n(R)$ очень прост (см. рис.1). При $R \rightarrow \infty$ электронная энергия стремится к сумме энергий $E_A + E_B$, атомов (или ионов) в тех электронных состояниях, на которые молекула распадается при диссоциации (говорят, что электронное состояние *коррелирует* с соответствующей парой атомных состояний). Для разных электронных состояний эти предельные значения могут быть различны, но могут и совпадать (см.

рис.1). При $R \rightarrow 0$, как видно из формы электронного гамильтониана, энергия взаимодействия электрона с ядрами превратится просто в энергию притяжения электрона к одному ядру с зарядом $Z_A + Z_B$ (поэтому предел $R \rightarrow 0$ называют пределом объединенного атома). Если бы не было ядер-ядерного отталкивания, которое растет в силу закона Кулона пропорционально $1/R$, электронная энергия оставалась бы конечной в пределе малых R .

Между указанными предельными случаями неограниченного роста с уменьшением R и выхода на предельное значение $E_A + E_B$ при больших R может появиться минимум функции $E_n(R)$. Он достигается при *равновесном* межъядерном расстоянии R_e (это – типичная ситуация, как на рис.1, но бывают и более сложные ситуации, которые мы не обсуждаем здесь).

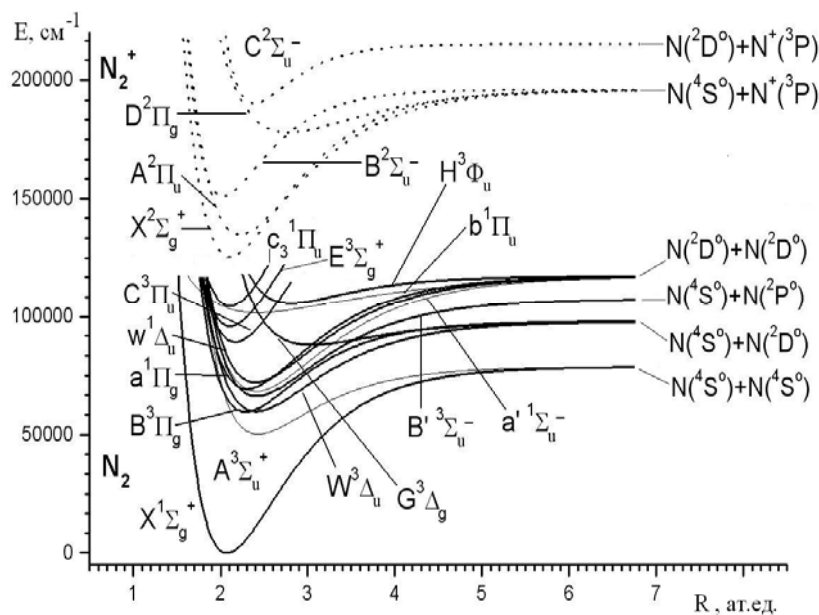


Рис.1. Потенциальные кривые $E(R)$ некоторых электронных состояний молекул N_2 и N_2^+ . Справа указаны диссоциационные пределы. [Построено по данным Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул, часть 2. М.Мир. 1984].

5.Классификация состояний атомов

Электронные состояния атомов нумеруют с помощью квантового числа L , задающего квадрат суммарного углового момента электронов. В отсутствии внешних полей все направления равноправны, и состояния с разными проекциями момента на ось z (напомним, что таких состояний ровно $2L+1$) имеют одинаковую энергию. В результате энергетические уровни $2L+1$ -кратно вырождены. Обычно значения L задают буквами, как в атоме водорода, где состояния обозначаются как $s, p, d...$ при значениях квантового числа ℓ , описывающих угловой момент

электрона, 0, 1, 2, ... соответственно. Как принято в квантовой механике, для состояний многоэлектронных систем используются заглавные буквы: состояниям с $L = 0, 1, 2, \dots$ соответствуют символы S, P, D, ... латинского алфавита.

Примечание: первые символы s, p, d, f... для состояний атома водорода были выбраны "по именам" линий спектра атома водорода (sharp, principal, diffuse, fundamental), но далее символы следуют в алфавитном порядке.

Атом обладает очень высокой сферической симметрией и классификация состояний по угловому моменту – это классификация по типам симметрии относительно всевозможных поворотов. Кроме поворотов группа симметрии атома включает инверсию. При инверсии волновая функция может либо сохранять, либо менять знак, т.е. состояния обладают определенной *четностью*. Четность указывают не всегда, причем раньше её указывали нижними индексами g или u (от немецких слов gerade и ungerade), а потом стали использовать верхние индексы "o" (от английского слова odd) для указания *только* нечетных состояний. В верхнем левом углу символа состояния указывают спиновую *мультиплетность* – число $2S+1$. Принято называть состояния с заданной мультиплетностью $2S+1$ синглетными ($S = 0, 2S+1 = 1$), триплетными ($S = 1, 2S+1 = 3$), квинтетными ($S = 2, 2S+1 = 5$) и т.д. (при четном числе электронов в атоме и, следовательно, целом значении S) и дублетными ($S = 1/2, 2S+1 = 2$), квартетными ($S = 3/2, 2S+1 = 4$), секстетными ($S = 5/2, 2S+1 = 6$), ... (при нечетном числе электронов). Состояние атома с данными L и S вырождено $(2S+1) \times (2L+1)$ раз.

Например, низшие по энергии состояния атома азота – это $4S^o, 2D^o, 2P^o, 4P, 2P, \dots$. Символ состояния $2D^o$, например, произносится так: "нечетное дублетное D-состояние". Это состояние имеет кратность вырождения $2 \times (2 \times 2 + 1) = 10$, а четное квартетное P-состояние ($4P$) – $4 \times 3 = 12$.

При заметном спин-орбитальном взаимодействии имеет смысл лишь суммарный электронный момент $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Число J , нумерующее собственные значения квадрата суммарного момента указывают обычно справа внизу символа состояния. Такое состояние вырождено $2J+1$ раз. Для тяжелых атомов иногда указывают только J (цифрой) и четность состояния.

Индексы i и g , используемые иногда в символах состояний, указывают на заполнение валентной оболочки больше, или меньше чем на половину. Здесь мы не будем обсуждать грубое описание электронных состояний с помощью известных со школы электронных конфигураций атомов, т.к. одну и ту же конфигурацию, например, $1s^2 2s^2 2p^2$ имеют принципиально разные электронные состояния $3P_0, 3P_1, 3P_2, 1D_2, 1S_0$ (приведены в порядке возрастания энергии, определяемом иногда правилами Гунда) атома С. Электронные термы этих состояний составляют соответственно 0, 16.40, 43.40, 10192.63, 21648,01 см^{-1} (терм низшего по энергии, *основного* состояния по традиции принимается равным нулю). Напомним также, что задание волновой функции электронной конфигурацией имеет смысл лишь в контексте приближенных методов типа Хартри–Фока или функционала плотности.

6. Классификация электронных состояний двухатомных молекул

Двухатомная молекула обладает довольно высокой симметрией. Два ядра лежат на оси z и задают аксиально-симметричный потенциал, в котором движутся электроны. Группа симметрии ядерной конфигурации включает операции поворотов вокруг оси

симметрии C_∞ и отражения в любых плоскостях симметрии σ_v , содержащих эту ось. Такая группа симметрии – $C_{\infty v}$ – соответствует гетероядерным молекулам. В случае гомоядерных молекул имеется ещё центр инверсии i , а также другие элементы симметрии, вызванные наличием i : любые оси симметрии второго порядка, проходящие через центр и перпендикулярные оси z , а также плоскость симметрии σ_h , перпендикулярная оси z . Эти молекулы относятся к группе симметрии $D_{\infty h}$.

Осевая симметрия позволяет классифицировать электронные состояния с помощью оператора проекции суммарного электронного углового момента L_z . Собственные значения этого оператора задаются числами $\hbar L_z$ ($L_z = 0, \pm 1, \dots$) и, с классической точки зрения, описывают вращение электронов вокруг оси z . Поскольку вращению по- и против часовой стрелки должна отвечать одинаковая энергия, энергии состояний с одинаковыми значениями $\Lambda = |L_z|$, но разными знаками L_z , должны совпадать, т.е. эти состояния двукратно вырождены (если не принимается во внимание спин-орбитальное взаимодействие).

Электронные состояния двухатомных молекул классифицируются по значениям квантовых чисел Λ и чисел, описывающих квадрат спина (S) и проекцию спина на ось z (Σ). При этом используют буквенные обозначения, похожие на обозначения состояний с разным угловым моментом для атомов. Если описывают симметрию волновых функций одноэлектронных состояний (т.е. орбиталей) с $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$, используют буквы греческого алфавита: $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$. Для многоэлектронных систем используются заглавные буквы: $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

Примечание: Соответствие $s - \sigma, p - \pi, d - \delta, f - \Phi$ очевидно, но далее символы следуют в соответствии с греческим алфавитом: при $\Lambda = 4$, например, орбитали имеют тип ψ , а многоэлектронные функции – Ψ .

В случае Σ -состояний возможно различие в волновых функции относительно отражения в плоскости σ_v : волновые функции состояний типа Σ^+ не изменяются, а в случае состояний Σ^- меняют знак на противоположный (для орбиталей в трехмерном пространстве эту четность не указывают, так как нельзя построить ненулевую орбиталь σ^- типа). При $\Lambda > 0$ операции отражения σ_v соответствует уже рассмотренное изменение направления вращения.

Для гомоядерных систем надо еще указать, меняет или не меняет знак функция при инверсии. Нечетные и четные функции обозначают нижними правыми индексами u или g соответственно. В верхнем левом углу символа состояния указывают спиновую мультиплетность – число $2S+1$.

Основное, самое нижнее по энергии электронное состояние обозначается буквой X , следующие по энергии – заглавными буквами латинского алфавита A, B, C, \dots , если

состояния имеют ту же мультиплетность $2S+1$, что и основное, или малыми буквами a, b, c, \dots , если они отличаются по спину; иногда используют штрихи при буквенных символах.

Отметим, что в этой номенклатуре есть и исторически сложившиеся исключения. Дело в том, что нумерация электронных состояний "по имени" складывалась в том порядке, в котором эти состояния открывались (чаще всего в этих случаях используются символы состояния со штрихами).

Примеры:

Основное электронное состояние молекулы CO – X^1Y^+ , далее в порядке возрастания энергии следуют состояния $a^3\Pi, a^3\Sigma^+, d^3\Delta, e^3\Sigma^-, A^1\Pi, I^1\Sigma^-, D^1\Delta, \dots$

Основное электронное состояние молекулы N_2 – $X^1\Sigma_g^+$, далее следуют состояния $A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-, \dots$ Некоторые из них приведены на рис.1.

Основное электронное состояние молекулы O_2 – $X^3\Sigma_g^-$, далее следуют состояния $a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+, c^1\Sigma_u^-, A^3\Delta_u, A^3Y_u^+, B^3Y_u^-$.

Как уже отмечалось, состояния с Λ , отличным от нуля, дважды вырождены. Кроме того, есть $2S+1$ - кратное вырождение состояний с разными проекциями спина на ось молекулы. Поэтому общий статистический вес электронного состояния равен спиновой мультиплетности $(2S+1)$ для состояний типа Σ , и $2 \times (2S+1)$ для состояний $\Pi, \Delta, \Phi, \Psi \dots$

Например, в состоянии $^2\Pi$ (молекула NO в основном состоянии) одинаковую энергию имеют $2 \times 2 = 4$ состояния.

Вырождение состояний с разными проекциями спина происходит, лишь, если в молекуле отсутствует или очень мало *спин-орбитальное* взаимодействие. Если оно велико, (что типично для молекул с тяжелыми ядрами), то электронное состояние молекулы характеризуется не только числом Λ , но и числом Ω , равным модулю проекции суммарного электронного момента импульса на ось: $\Omega = |L_z + \Sigma|$. Например, для состояний типа $^2\Pi$ возможные значения Ω могут быть равны $3/2$ (при $L_z = 1, \Sigma = +1/2$, или при $L_z = -1, \Sigma = -1/2$) и $1/2$ (при $L_z = 1, \Sigma = -1/2$ или при $L_z = -1, \Sigma = +1/2$). Такие состояния обозначают дополнительным символом Ω в правом нижнем углу (или в скобках). Например, вместо четырех одинаковых по энергии состояний типа $^2\Pi$ при учете спин-орбитального взаимодействия получаются два вырожденных состояния, описываемых символом $^2\Pi_{3/2}$ и еще два вырожденных состояния, описываемых как $^2\Pi_{1/2}$.

7. Колебательно-вращательные состояния двухатомных молекул

Среднее значение электронного гамильтониана в электронном состоянии Ψ_n – это электронная энергия E_n . Она то и играет роль потенциальной энергии при изучении движений ядер с помощью *ядерного* уравнения Шредингера. Для двухатомной молекулы это уравнение можно записать так:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2m_b} \Delta_b + E_n(|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|) \right] \psi_{n,k}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) = \varepsilon_{n,k} \psi_{n,k}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b). \quad (7.1)$$

Здесь $\psi_{n,k}$ – ядерная волновая функция, $\varepsilon_{n,k}$ – энергетические уровни молекулы, а символы n и k использованы для указания состояний электронов (n) и состояний ядер (k).

Ядерное уравнение Шредингера описывает поведение двух ядер под действием потенциала E_n , зависящего лишь от взаимного расположения ядер в пространстве. Из курса физики известно, что подобные "задачи двух тел" можно решить, используя радиус-вектор центра масс и вектор

относительного положения ядер: $\mathbf{R}_{\text{cm}} = \frac{m_a \mathbf{R}_a + m_b \mathbf{R}_b}{m_a + m_b}$, $\mathbf{R} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b$. В этом случае ядерный

гамильтониан оказывается суммой двух гамильтонианов, один из которых – кинетическая энергия центра масс, зависящая лишь от координат центра масс. Этот оператор описывает свободное движение центра масс молекулы (соответствующая волновая функция – это $e^{\pm i(\mathbf{k}, \mathbf{R}_{\text{cm}})}$, где \mathbf{k} – волновой вектор, показывающий направление импульса центра масс, а энергия поступательного движения центра масс равна $\frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2(m_a + m_b)}$). Второй гамильтониан зависит только от переменных

относительного движения \mathbf{R} ; информация о строении молекулы в основном содержится именно в этом гамильтониане. Поскольку переменные разделяются, функция стационарного состояний будет произведением волновых функций свободного движения центра масс и функции относительного движения частиц, зависящей лишь от \mathbf{R} , так что, изучая переходы в молекуле, мы будем рассматривать только изменения этой функции. В классической модели это построение отвечает разбиению энергии молекулы на поступательную и внутреннюю.

После отделения переменных центра масс ядерное уравнение Шредингера (7.1) будет иметь вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + E_n(|\mathbf{R}|) \right] \psi_{n,k}(\mathbf{R}) = \varepsilon_{n,k} \psi_{n,k}(\mathbf{R}) \quad (7.2),$$

где $\mathbf{R} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b$, μ – приведенная масса: $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$. В сферических координатах (R, θ, φ)

оператор Гамильтона в ядерном уравнении запишется как:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\mathbf{L}_R^2}{2\mu R^2} \quad (7.3).$$

Первое слагаемое здесь отвечает кинетической энергии для радиальных (колебательных) движений, а второе имеет вид кинетической энергии вращения. μR^2 – это момент инерции ядер относительно центра масс, а \mathbf{L}_R^2 – зависящий лишь от полярных углов оператор квадрата углового момента ядер. Если использовать метод разделения переменных и представить волновую функцию $\psi(\mathbf{R})$ в виде произведения функции $\chi(R)$, зависящей только от R , и функции $Y(\theta, \varphi)$, зависящей лишь от полярных углов (эти функции известны из квантовой механики как сферические гармоники), то нетрудно выписать уравнение для функции $\chi(R)$.

К сожалению, в таком понятном рассуждении есть существенный недостаток. В отсутствие внешних полей должен сохраняться полный момент \mathbf{J} всей молекулы как целого, а не только угловой момент ядер. Даже если не учитывать дающий очень малый вклад в энергию ядерный спин, то надо было бы полагать, что сохраняется не \mathbf{L}_R , а $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathbf{L}_R$. Тем не менее, мы заменим оператор квадрата момента в ядерном уравнении на оператор \mathbf{J}^2 (например, ссылаясь на то, что массы ядер намного больше, чем у электронов, а электроны улетают от ядер не слишком далеко. Кроме того, если проделать весьма громоздкие выкладки, приводимое ниже уравнение для радиальной функции тоже получится, но со слегка модифицированным потенциалом).

Поскольку момент сохраняется, все состояния молекулы можно классифицировать по собственным значениям оператора квадрата полного момента \mathbf{J}^2 , а они равны $\hbar^2 J(J+1)$. Тогда ядерное уравнение (7.1), будет зависеть только от радиальной координаты (такое ядерное уравнение часто называют радиальным уравнением) и запишется, как:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_n(R) \right) \chi_{n,J,v}(R) = \varepsilon_{n,J,v} \chi_{n,J,v}(R) \quad (7.4).$$

Энергия молекулы $\varepsilon_{n,J,v}$ определяется номером электронного состояния n , вращательным квантовым числом J и номером колебательного состояния v .

Напомним, что одним и тем же квадратом момента обладают $2J+1$ состояний, различающихся проекцией J_z момента на ось z системы координат. Все эти состояния имеют одну и ту же энергию, то есть вырождены. Разумеется, разным значениям J_z соответствуют разные функции Y_{J,J_z} , зависящие от угловых переменных и описывающие вращение молекулы.

Радиальная функция отвечает условию нормировки $\int_0^\infty |\chi_{n,J,v}(R)|^2 R^2 dR = 1$ (множитель R^2 возник здесь из-за перехода к сферическим координатам). Поскольку в таком виде уравнение (7.4) для радиального движения выглядит несколько громоздко, его можно упростить, положив $\chi_{n,J,v}(R) = \frac{u_{n,J,v}(R)}{R}$. Очевидно, условие нормировки для функции $u(R)$ – это обычное условие $\int_0^\infty |u_{n,J,v}(R)|^2 dR = 1$, а уравнение для неё выглядит как уравнение Шредингера для одной частицы массы μ :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_n(R) \right) u_{n,J,v}(R) = \varepsilon_{n,J,v} u_{n,J,v}(R). \quad (7.5)$$

Это уравнение мы будем использовать для описания колебательно-вращательных движений молекулы.

Подведем итог сказанному. Волновую функцию молекулы можно приближенно представить произведением нескольких функций:

- а) электронной волновой функции $\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, получаемой из электронного уравнения Шредингера (4.1), зависящей от радиус-векторов электронов \mathbf{r}_j и их спиновых переменных, а так же, как от параметров, от радиус-векторов всех ядер \mathbf{R} ,
- б) волновой функции свободного движения центра масс молекулы - $e^{\pm i(\mathbf{k}, \mathbf{R}_{cm})}$,
- в) вращательной части волновой функции Y_{J,J_z} , зависящей лишь от угловых переменных, описывающих поворот молекулы как целого,
- г) колебательной волновой функции $u_{n,J,v}(R)$, удовлетворяющей уравнению (7.5).

При сделанных приближениях энергия молекулы – это сумма энергии свободного движения центра масс (поступательной энергии) и электронно-колебательно-вращательной энергии $\varepsilon_{n,J,v}$.

8. Электронно-колебательно-вращательная энергия двухатомной молекулы

Электронно-колебательно-вращательную энергию молекулы можно получить, решая уравнение (7.5). На рисунках 2, 3 приведены результаты численного решения такой задачи. (Следует отметить, что, решая ур.(7.5) мы определим не только электронно-колебательно-вращательную энергию, но и колебательную волновую функцию $u_{n,J,v}(R)$, соответствующую этому энергетическому состоянию молекулы.)

Для решения уравнения (7.5) необходимо знать функцию $E_n(R)$ (электронную энергию или потенциал ядерного уравнения), являющуюся решением электронного уравнения Шредингера (4.1). Она может быть задана просто поточечно, однако очень часто потенциал $E_n(R)$ аппроксимируют подходящей аналитической функцией.

Вблизи точки минимума ($R = R_e$) электронную энергию можно разложить в ряд, первые члены которого в квадратичном приближении будут иметь вид $E_n(R) \approx E_n(R_e) +$

$k_{ne}(R-R_e)^2/2$, где k_{ne} – вторая производная потенциала в точке R_e : $k_{ne} = \left. \frac{\partial^2 E_n(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_e}$. При

$J = 0$ уравнение (7.5) с таким потенциалом нетрудно решить, так как это просто задача о гармоническом осцилляторе:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_n(R_e) + \frac{k_{ne}(R-R_e)^2}{2} \right) u_{n,v}(R) = \varepsilon_{n,v} u_{n,v}(R) \quad (8.1)$$

Значения энергии в такой задаче определяется как: $\varepsilon_{nv} = E_n + \hbar\omega_e(v+1/2)$; где $\omega_e = \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$

– классическая частота колебаний тела массы μ на пружине с силовой постоянной k_e , v – номер колебательного уровня, E_n – электронная энергия данного электронного состояния при равновесном межъядерном расстоянии (R_e). Волновые функции $u_{n,v}(R-R_e)$ выражаются как произведение полинома Эрмита и функции вида $\exp(-\beta(R-R_e)^2)$ с некоторым коэффициентом β , т.е. быстро спадают при удалении от точки $R = R_e$. Если вернуться к первоначальной задаче с потенциалом $E_n(R)$, то с помощью сделанной оценки в гармоническом приближении можно методами теории возмущений вычислить значение энергии колебательного уровня с номером v более точно. При этом оказывается, что поправка к энергии оценивается рядом по степеням величины $(v+1/2)$. В итоге получается ряд, обозначения и выбор знаков коэффициентов (колебательных постоянных) которого – спектроскопическая традиция:

$$\varepsilon_{nv} = E_n + \hbar\omega_e(v+1/2) - \hbar\omega_e x_e(v+1/2)^2 + \hbar\omega_e y_e(v+1/2)^3 + \dots \quad (8.2)$$

Величина $\hbar \omega_e x_e (v+1/2)^2$ называется поправкой на ангармоничность, а коэффициент $\omega_e x_e$ – коэффициентом ангармоничности. Отметим, что согласно уравнению (8.2) с ростом колебательного квантового числа v расстояние между соседними уровнями энергии становится все меньше и меньше, тогда как в простом гармоническом приближении расстояние между колебательными уровнями остается величиной постоянной.

Для аппроксимации функции $E_n(R)$ часто используют потенциала Морзе:

$D(1 - e^{-\alpha(R-R_e)})^2$. Точное решение ур.(7.5) с таким потенциалом соответствует выражению (8.2), если оборвать ряд на квадратичном по $(v+1/2)$ слагаемом:

$$\varepsilon_{nv} = E_n^e + \hbar\omega_e (v + 1/2) - \hbar\omega_e x_e (v + 1/2)^2 \quad (8.3)$$

Тогда можно найти и явные выражения для гармонической частоты ω_e и коэффициента ангармоничности $\omega_e x_e$ через параметры потенциала α и D : $\omega_e = \alpha\sqrt{2D/\mu}$, $\omega_e x_e = \hbar\alpha^2 / 2\mu$.

В этом случае расстояние между колебательными уровнями энергии линейно зависит от v : $\varepsilon_{nv+1} - \varepsilon_{nv} = \hbar\omega_e - 2\hbar\omega_e x_e(v+1/2)$. По выполнению такого линейного соотношения часто судят о применимости модели Морзе. Отметим, что число колебательных состояний для потенциала Морзе конечно (в отличие от гармонического потенциала) - максимально возможное значение v можно найти из условия $\varepsilon_{nv+1} - \varepsilon_{nv} \geq 0$, т.е. $v \leq \omega_e/(2\omega_e x_e) - 1/2$.

Поведение радиальных функций $u_{n,0,v}(R)$ колебательных движений ядер (при $J = 0$) можно понять из рисунка 2. Как видно из рисунка, при малых значениях колебательного квантового числа v волновые функции очень похожи на волновые функции гармонического осциллятора. Для R , отвечающих области, в которой двигалась бы классическая частица, т.е. между точками, в которых энергия частицы равна потенциалу (их называют "точками поворота"), функции осциллируют. В классически запрещенных областях (где потенциал больше энергии) функции быстро спадают. Важно отметить, что даже при относительно небольших v колебательные волновые функции заметно отличны от нуля возле точек поворота. Это можно объяснить тем, что (по классическим представлениям) наиболее велика вероятность найти частицу в тех областях, где скорость её мала, то есть именно в окрестностях точек поворота. Описанное явление лучше видно на рисунке 3, изображающем распределение ядерной плотности в той же системе.

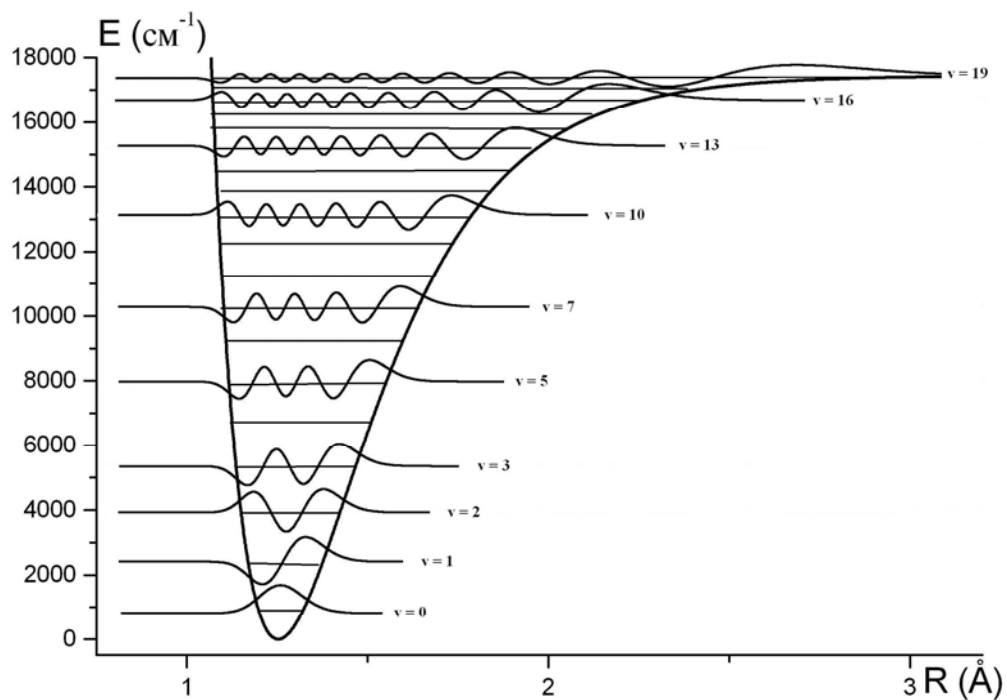


Рис.2 . Волновые функции некоторых колебательных состояний молекулы $C_2 (E^1\Sigma_g^+)$. Горизонтальные линии соответствуют колебательным уровням энергии. Они приняты за начало отсчета при изображении соответствующей данному v функции.

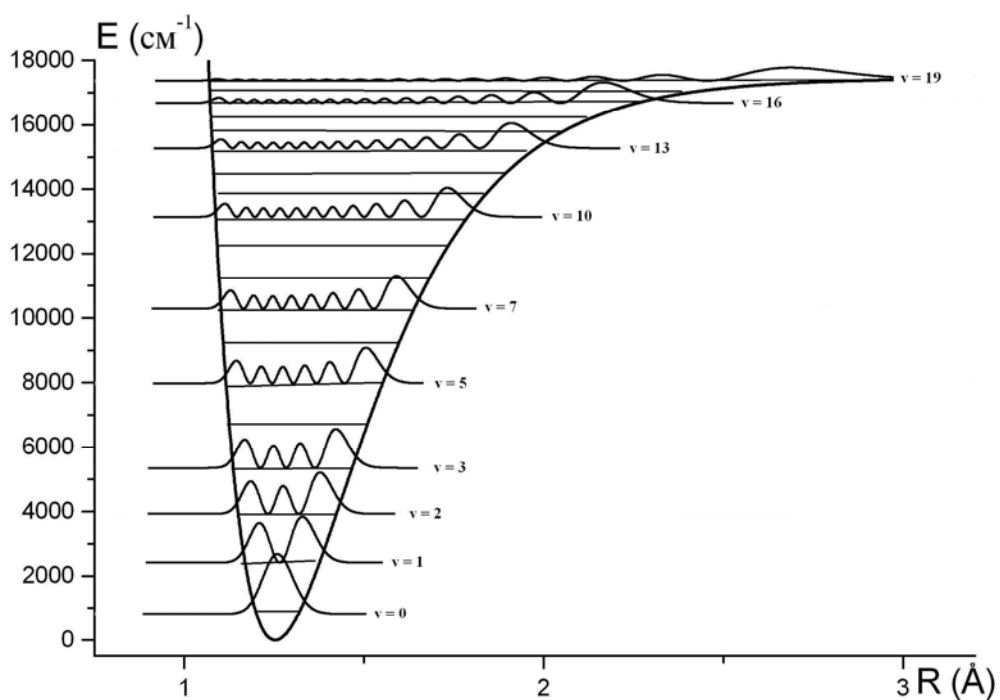


Рис.3 . Квадраты волновых функций $u_{n,0,v}(R)$ для некоторых колебательных состояний молекулы $C_2 (E^1\Sigma_g^+)$. (см. также рис.4)

Заметив, что волновые функции гармонического осциллятора локализованы возле равновесного расстояния, мы можем применить теорию возмущений и для учета энергии вращения. Применение теории возмущений даст поправки к энергии в виде ряда по степеням $J(J+1)$. Например, в первом порядке теории возмущений надо просто

рассмотреть среднее значение оператора $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$ на функциях $u_{nv}(R-R_e)$

гармонического осциллятора. Разложив оцениваемый потенциал в ряд по степеням $(R-R_e)$, находим, что при некоторых коэффициентах c_2, c_3, \dots , поправка к энергии имеет вид:

$$\begin{aligned} \int \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} u_{nv}(R-R_e)^2 dR &= \\ &= \int \left[\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_e^2} - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{\mu R_e^3} (R-R_e) + (R-R_e)^2 c_2 + \dots \right] u_{nv}(R-R_e)^2 dR = \\ &= \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_e^2} + 0 + (v+1/2)c_3 + \dots \end{aligned} \quad (8.4)$$

При оценке первого члена использована нормированность на 1 функций гармонического осциллятора. Второе слагаемое равно нулю из-за нечетности подинтегральной функции относительно точки R_e . Третье слагаемое пропорционально среднему значению $(R-R_e)^2$ на функциях гармонического осциллятора, что и приводит к появлению вкладов во вращательную энергию, зависящих от $(v+1/2)$. Основной вклад во вращательную энергию дает значение квадрата момента (т.е. $\hbar^2 J(J+1)$) деленное на момент инерции равновесной конфигурации (μR_e^2).

Это рассуждение проведено лишь для того, чтобы стало ясно - в общем случае можно представить энергию в форме:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{nv} = E_n^e + \hbar\omega_e(v+1/2) - \hbar\omega_e x_e(v+1/2)^2 + \hbar\omega_e y_e(v+1/2)^3 + \dots \\ + B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + \dots, \end{aligned} \quad (8.5)$$

где $B_v, D_v, H_v \dots$ являются рядами по степеням $(v+1/2)$.

Выписанное выражение для энергии позволяет, как и в классической модели молекулы, представить внутреннюю энергию как сумму электронной (E_n^e), колебательной и вращательной энергии: $E = E_e + E_{vib} + E_{rot}$. Состояние молекулы задается указанием электронного состояния (n ; обычно указывается символ электронного состояния, например, ${}^2\Pi$), колебательным (v) и вращательным (J) квантовыми числами. В самом грубом приближении (жесткий ротатор) можно пренебречь зависимостью B_v от v и вообще не рассматривать остальные вклады во вращательную энергию.

9. Молекулярные постоянные

В спектроскопии принято использовать понятие *термы состояний*. В связи с чем, вводят электронный, колебательный и вращательный термы T_e, G_v, F_J , отличающиеся от соответствующих вкладов в энергию лишь множителем $1/hc$. За начало отсчета энергии при оценке электронного терма всегда принимают энергию основного состояния, поэтому для основного электронного состояния электронный терм всегда равен нулю. Полный терм состояния равен сумме $T_e + G_v + F_J$.

Численные коэффициенты, характеризующие молекулярные термы, обычно приводят в таблицах *молекулярных постоянных*. Наиболее часто используемые молекулярные постоянные и выражения термов через них приведены ниже.

Терм состояния (n, v, J) : $T = T_e + G_v + F_J$
Колебательный терм : $G_v = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 + \omega_e z_e(v+1/2)^4 + \omega_e t_e(v+1/2)^5 + \dots$
Вращательный терм : $F_J = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + \dots$ где $B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2) + \gamma_e(v+1/2)^2 + \dots$, $D_v = D_e + \beta_e(v+1/2) + \dots$

Молекулярные постоянные $T_e, \omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, B_e, \alpha_e, \dots$ имеют ту же размерность, что и волновые числа (см^{-1}). Можно просто считать, что молекулярные постоянные дают выражение для энергии молекулы при использовании в роли единиц энергии см^{-1} , а термы состояний – это энергии состояний в единицах см^{-1} .

Иногда выражения для колебательно-вращательных термов записывают в виде ряда Данхема $T(v, J) = \sum_{i,j} Y_{ij} (v+1/2)^i [J(J+1)]^j$.

10. Переходы между состояниями и правила отбора

Укажем соотношения между квантовыми числами двух состояний, при выполнении которых вероятность соответствующих переходов не обращается в нуль, т.е. приведем некоторые *правила отбора*. Как уже отмечалось, вероятность перехода связана с матричным элементом оператора энергии взаимодействия молекулы с вызывающим переход воздействием (см. выражение (2.3)). Рассмотрим электромагнитное поле, для которого, в *простейшем (дипольном) приближении*, оператор взаимодействия задается скалярным произведением дипольного момента и напряженности электрического поля (переходы, связанные с электрическим дипольным моментом по интенсивности обычно намного больше, чем магнитные дипольные, электрические квадрупольные и другие переходы).

Переход между состояниями молекулы 1 и 2 с волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2 под действием поля с *резонансной* частотой $|E_1 - E_2|/\hbar$ может происходить, если хотя бы один

из матричных элементов оператора дипольного момента \mathbf{d} на функциях Ψ_1 и Ψ_2 отличен от нуля :

$$\langle \Psi_1 | \mathbf{d}_x | \Psi_2 \rangle = \int \Psi_1^* \mathbf{d}_x \Psi_2 d\xi_1 \dots d\xi_K \neq 0, \text{ либо } \langle \Psi_1 | \mathbf{d}_y | \Psi_2 \rangle \neq 0, \text{ либо } \langle \Psi_1 | \mathbf{d}_z | \Psi_2 \rangle \neq 0 \quad (10.1)$$

Волновые функции комбинирующих состояний Ψ_1 и Ψ_2 были представлены в простейшем приближении произведениями электронной, вращательной и колебательной функции (поступательное движение центра масс при изменении состояния молекулы можно, как уже отмечалось, игнорировать, см. раздел 7), например, для двухатомной молекулы:

$$\Psi_1 = \Psi_{n', J', J_z', v'} = \Phi_{n'} Y_{J', J_z'} u_{n', J', v'} / R, \quad \Psi_2 = \Psi_{n'', J'', J_z'', v''} = \Phi_{n''} Y_{J'', J_z''} u_{n'', J'', v''} / R. \quad (10.2)$$

(По спектроскопической традиции квантовые характеристики состояния с большей энергией обозначают со штрихом, а состояния с меньшей энергией – двумя штрихами, так что в обсуждаемом примере $E_1 > E_2$).

Электронные координаты входят только в электронные волновые функции, поэтому при расчете матричных элементов дипольного момента можно сначала проинтегрировать по электронным координатам и найти вектор \mathbf{D}_{12} дипольного момента перехода, усредненный по электронным движениям. Например, x-составляющая этого вектора равна:

$$D_{12}^x = \int \Phi_{n'}^* \mathbf{d}_x \Phi_{n''} d\mathbf{r}_1 d\sigma_1 \dots d\mathbf{r}_N d\sigma_N, \quad (10.3)$$

где \mathbf{r}_i – радиус-вектор, а σ_i – спиновая переменная для i-ого электрона.

Для дипольного момента обычно используют внесистемную единицу измерения

Дебай: 1 Дебай = 0.3934 ат.ед. = 10^{-18} ед. СГСЭ = 8.478×10^{-30} Кл·м.

Заметив, что оператор дипольного момента зависит лишь от радиус-векторов ядер и электронов, но не от спиновых переменных, находим, что для состояний с разным электронным спином, в силу ортогональности разных спиновых функций, $\mathbf{D}_{12} = 0$. Это сразу дает правило отбора $\Delta S = \Delta \Sigma = 0$. При заметном спин-орбитальном взаимодействии волновые функции уже не имеют определенного значения S и это правило уже не верно. Это типично для соединений тяжелых элементов, в которых правило отбора описывает $\Delta \Omega$ (см. ниже). Правила отбора при изменении электронного состояния затрагивают также симметрию относительно отражения σ_v (переходы между + \leftrightarrow - состояниями запрещены). В гомоядерных системах дополнительно запрещены переходы между состояниями одной четности ($g \leftrightarrow g$ и $u \leftrightarrow u$), т.е. разрешены лишь переходы типа $g \leftrightarrow u$.

Если при переходе электронное состояние не изменяется, то есть $n' = n''$, то вектор \mathbf{D}_{12} является средним значением дипольного момента в данном электронном состоянии и индексы 1 и 2 можно убрать. Этот вектор (в отличие, вообще говоря, от вектора дипольного момента перехода) должен быть направлен вдоль оси \mathbf{n} двухатомной молекулы: $\mathbf{D} = D(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) \mathbf{n}$, так что усредненный дипольный момент дается функцией дипольного момента $D(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b)$, зависящей для двухатомной молекулы функцией лишь от межъядерного расстояния: $D(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) = D(R)$. Очевидно, $D(R)$ не меняется при вращении молекулы, но вектор \mathbf{D} зависит от того, как повернута ось \mathbf{n} молекулы: $\mathbf{D} = D(R) \mathbf{n}$. Выписывая это выражение в полярных координатах получаем

$$\mathbf{D}_x = D(R) \sin\theta \cos\varphi, \quad \mathbf{D}_y = D(R) \sin\theta \sin\varphi, \quad \mathbf{D}_z = D(R) \cos\theta.$$

Аналогичные, но более сложные выражения можно написать и для дипольного момента перехода. Теперь очевидно, что матричный элемент оператора дипольного момента для каждой из координат x, y, z будет содержать два множителя: зависящий только от колебательной координаты R и только от угловых переменных, описывающих вращение молекулы.

Колебательная часть матричного элемента дипольного момента в рассмотренном выше случае заданного электронного состояния дается интегралом

$$D_{v'v''} = \int u_{n,v'}^*(R) D(R) u_{n,v''}(R) dR, \quad (10.4)$$

а вращательная часть – это интегралы вида (приведен лишь интеграл для x-компоненты вектора \mathbf{n})

$$S_{J',Jz',J'',Jz''} = \int Y_{J',Jz'}^*(\theta, \varphi) \sin \theta \cos \varphi Y_{J'',Jz''}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (10.5)$$

(множитель $\sin \theta$ возникает из якобиана перехода к сферическим координатам). Величины $S_{J',Jz',J'',Jz''}$ называют факторами Хёнля–Лондона (Hönl–London). В теории углового момента имеются простые формулы для их вычисления, что позволяет показать, что все факторы Хёнля–Лондона равны нулю, за исключением тех, которые описываются соотношениями

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1 \quad (10.6)$$

для переходов при фиксированном электронном состоянии. Эти же правила отбора для вращательных состояний выполнены и для переходов с изменением электронного состояния, причем в этом случае, если только переход происходит не между двумя Σ -состояниями, то разрешены также и переходы без изменения J ($\Delta J = 0$).

Правила отбора для колебательных переходов в рамках одного электронного состояния определяются не столь жестко, как в случае вращений, так как они определяются как зависимостью функции дипольного момента D от R (см. (10.4)), а она может быть сложной, так и формой колебательных волновых функций.

Обычно предполагается, что $D(R)$ вблизи R_e можно приблизить линейной функцией типа

$$D(R) = D(R_e) + D'(R - R_e) \quad (10.7)$$

(например, начальной частью ряда Тейлора, когда $D' = \left. \frac{\partial D(R)}{\partial R} \right|_{R=R_e}$). Рассмотрим сначала

гармоническое приближение. В этом случае при $v'' = v' = v$ в силу четности функции $|u_{n,v}|^2$

$$D_{vv} = \int D(R) |u_{n,v}(R)|^2 dR = D(R_e), \quad (10.8)$$

т.е. радиальный матричный элемент равен функции дипольного момента в положении равновесия. Если же $v'' \neq v'$, то

$$D_{v'v''} = \int u_{n,v'}^*(R) D(R) u_{n,v''}(R) dR = D' \int u_{n,v'}^*(R) R u_{n,v''}(R) dR. \quad (10.9)$$

В силу свойств полиномов Эрмита интеграл в этом выражении отличен от нуля, лишь если

$\Delta v = v' - v'' = \pm 1$. Разумеется, надо и чтобы $D' \neq 0$, т.е. чтобы функция дипольного момента изменялась при изменении R . В частности, для гомоядерных молекул легко видеть, что $D(R) = 0$ и вращательных или колебательно-вращательных переходов нет. Если бы при оценке интегралов $D_{v'v''}$ учитывались квадратичные по $(R - R_e)$ вклады в функцию дипольного момента, то оказались бы разрешенными и переходы с $\Delta v = \pm 2$, и т.д., но обычно переходы с большим по модулю значением Δv не слишком интенсивны.

Наконец, для разных электронных состояний множитель в выражении для вероятности перехода, определяемый колебательным движением, вообще говоря, не имеет простых оценок. Однако, очень часто срабатывает простой принцип. Интеграл типа

$$D_{n',v',n'',v''} = \int u_{n',v'}^*(R) D_{12}(R) u_{n'',v''}(R) dR, \quad (10.10)$$

где $D_{12}(R)$ – функция дипольного момента перехода, заметно отличен от нуля, лишь, если области, в которых волновые функции существенно отличны от нуля (области локализации ядерной плотности) совпадают для функций $u_{n',v'}(R)$ и $u_{n'',v''}(R)$. В противном случае подинтегральное выражение практически равно нулю. Заметим, что при $v = 0$ и малых значениях v колебательная волновая функция $u_{n,v}(R)$ локализована возле минимума потенциала (см. рис.2, 3). При бóльших значениях v области локализации соответствуют точкам поворота, в которых энергия частицы равна потенциалу. Поэтому электронно-колебательные переходы наиболее интенсивны, если области локализации большей части ядерной плотности комбинирующих состояний близки, то есть, если точки поворота (или минимум потенциала и точка поворота) расположены "вертикально", друг над другом. В этом заключается так называемый *принцип Франка–Кондона*, согласно которому можно определить наиболее вероятные электронно-колебательные переходы (см. рис. 5).

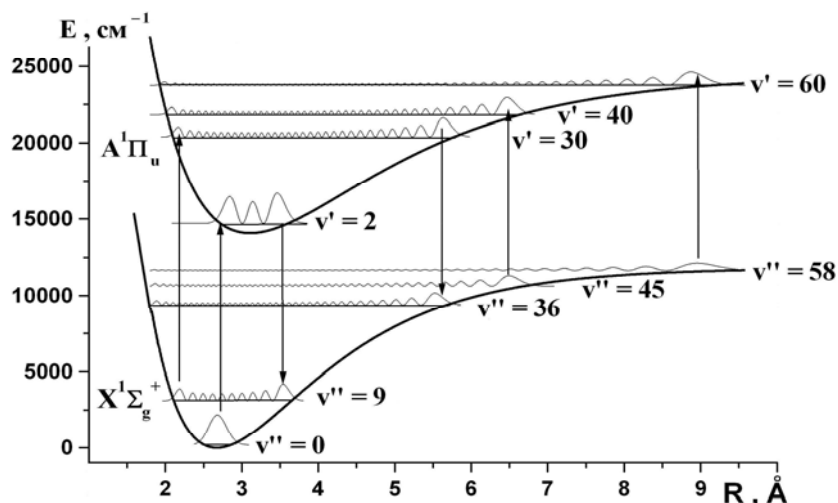


Рис.5. Потенциальные кривые и ядерная плотность некоторых состояний молекулы Li_2 , между которыми могут происходить относительно интенсивные электронно-колебательные переходы. Urbanskii K., Antonova S., Lyyra A.M., Ji B. J Chem.Phys.1998. v.109.№3.p.915

Суммируем основные правила отбора при поглощении или испускании в двухатомной молекуле в дипольном приближении.

Электронно-колебательно-вращательные переходы $(n'', J'', v'') \leftrightarrow (n', J', v')$

$\Delta S = 0$, $\Delta \Sigma = 0$, $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ (или $\Delta \Omega = 0, \pm 1$), причем среди Σ - Σ переходов запрещены

все, кроме $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ и $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$. В случае гомоядерных молекул разрешены лишь переходы с изменением чётности: $g \leftrightarrow u$.

Δv произвольны; относительные интенсивности определяются принципом

Франка–Кондона.

$\Delta J = 0, \pm 1$ (переход с $\Delta J = 0$ запрещен для $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ переходов).

Колебательно-вращательные переходы $(n, J'', v'') \leftrightarrow (n, J', v')$

$\Delta v = \pm 1$ (гармоническая модель), причем $\left. \frac{\partial D(R)}{\partial R} \right|_{R=R_e} \neq 0$;

[в ангармонических приближениях (например, в приближении Морзе) разрешены также переходы с $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, но они менее интенсивны].

$\Delta J = \pm 1$.

Вращательные переходы $(n, J'', v) \leftrightarrow (n, J', v)$

$\Delta J = \pm 1$, причем дипольный момент $D(R_e) \neq 0$.

Еще раз подчеркнем, что правила отбора по Δv не слишком строги. Например, в колебательных спектрах переходы с $\Delta v = \pm 1$ – самые интенсивные, но кроме этого ("основного тона" в терминологии акустики) имеются и переходы с $\Delta v = \pm 2$ (так называемые "первые обертоны"), интенсивность которых обычно меньше (в 10 раз), и еще менее интенсивные (в 100 раз) переходы с $\Delta v = \pm 3$ ("вторые обертоны") и т.д. Дело в том, что правила отбора зависят как от модели потенциала, так и от модели функции дипольного момента, которая может быть существенно нелинейной. Например, в работе Durand A., Loison J.C., Vigue J. J.Chem.Phys. 1997. v.106.№2. p.483 найдено, что функции дипольного момента для молекул LiH ($X^1\Sigma$), OH ($X^2\Pi$), ICl ($A^3\Pi$) можно описать функциями лишь достаточно сложной формы. Так для LiH

$$D(R) = 2.295(1 + 0.203(R - R_e) + 0.025(R - R_e)^2) \frac{1 + \exp[-1.368 \times 3.48]}{1 + \exp[1.368 \times (R - R_e - 3.48)]} \text{ ат.ед.}$$

Эта функция близка к линейной при $R \approx R_e = 3.015$ ат.ед., но быстро спадает до нуля (диссоциационный предел соответствует распаду на электронейтральные атомы).

Другой пример: молекула CO, для которой дипольный момент близок к 0 и при $R \approx R_e$, и при $R \rightarrow \infty$, то есть, проходит через максимальное значение. Вблизи равновесного расстояния электронный дипольный момент CO меняет знак, так что значения $D(R_e)$ и усредненные по колебаниям состояниям значения $\langle D(R) \rangle_v$ заметно различаются (даже по знаку) и очень чувствительны к методам их оценки. Усреднение по состояниям (с учетом заселенности состояний при разных температурах по Больцману) дает еще одну оценку, отличающуюся от упомянутых ранее. Этот пример показывает, что надо внимательно смотреть, из каких данных определен дипольный момент молекулы. Поведение функций дипольного момента перехода еще более разнообразно.

При *рассеянии* излучения $\hbar\omega + A \rightarrow A' + \hbar\omega'$, правила отбора изменяются. Если молекула из состояния 1 перешла в состояние 2, то в силу закона сохранения энергии

$E_2 - E_1 = \hbar(\omega - \omega')$. При этом излучение с частотой ω' может происходить не в том же направлении, что и исходное. Если состояние молекулы не изменилось, то $\omega' = \omega$ (релеевское рассеяние), причем наиболее интенсивно рассеяние на 90° . Если $\omega' \neq \omega$, то говорят о *комбинационном* рассеянии (а если вдобавок ω попадает в резонанс с некоторым переходом, то говорят о резонансном комбинационном рассеянии).

Происхождение комбинационного рассеяния можно описать простой классической моделью. Дипольный момент молекулы в электрическом поле напряженности \mathbf{E} можно описать формулой $\mathbf{d} = \mathbf{d}_0 + \boldsymbol{\alpha}\mathbf{E}$, где \mathbf{d}_0 – дипольный момент в отсутствие поля, а $\boldsymbol{\alpha}$ – матрица (тензор) поляризуемости. Если внутри молекулы идут периодические процессы, в результате которых

поляризуемость меняется с частотой ω_m , то $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega_m t)$ так что в поле, меняющемся с частотой ω_0 имеем $\mathbf{d} = \mathbf{d}_0 + [\alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega_m t)] \mathbf{E} \cos(\omega_0 t) = \mathbf{d}_0 + \alpha_0 \mathbf{E} \cos(\omega_0 t) + \alpha_1 \mathbf{E} \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_m t)$.

Поскольку $2 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_m t) = \cos([\omega_0 + \omega_m]t) + \cos([\omega_0 - \omega_m]t)$, дипольный момент как функция времени имеет компоненты, меняющиеся с частотами ω_0 , $\omega_0 + \omega_m$, и $\omega_0 - \omega_m$. Соответственно, происходит излучение света с частотой ω_0 , что и отвечает релеевскому рассеянию, а также света с составными, "комбинированными" частотами, отличающимися от ω_0 на $\pm \omega_m$, что и соответствует комбинационному рассеянию. Для того, чтобы комбинационное рассеяние было интенсивным, надо, чтобы ω_0 было намного больше, чем ω_m . Поскольку спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) была описана Раманом, и, одновременно, вместе с полной теорией, Мандельштамом и Ландсбергом, её называют также рамановской спектроскопией.

Правила отбора в КР-спектрах $\Delta v = 0, \pm 2$ (в гармоническом приближении) и $\Delta J = 0, \pm 2$. При этом важно, чтобы при колебаниях изменялась *поляризуемость* молекулы, а не дипольный момент.

11. Вращательные спектры двухатомных молекул

Вращательные спектры молекул соответствуют переходам из состояния с вращательным квантовым числом J'' в состояние J' с сохранением электронного и колебательного состояний. Терм состояния (n, J, v) дается формулой $T = T_e + G_v + F_J$, так что волновое число вращательного перехода определяется только значениями J'' и J' :

$\nu_{J'J''} = F_{J'} - F_{J''}$. При поглощении или испускании излучения при учете правил отбора надо считать, что либо $J' = J'' + 1$ (поглощение), либо $J' = J'' - 1$ (испускание). При комбинационном рассеянии $J' = J'' + 2$ (стоксовы линии) или $J' = J'' - 2$ (антистоксовы линии). Соответствующие спектры легко вычисляются. По традиции переходы с изменением J на $\Delta J = J' - J''$ обозначают буквами

$\Delta J: -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$
O P Q R S

Для вращательного спектра поглощения переход с уровня с данным J происходит под действием излучения с волновым числом

$$\nu_{J,J+1} = F_{J+1} - F_J = B_v(J+1)(J+2) - B_v J(J+1) = 2B_v(J+1). \quad (11.1)$$

Поэтому спектр состоит из набора линий (R-ветвь) с волновыми числами $2B_v, 4B_v, 6B_v$ и т.д., то есть, равноотстоящих линий с интервалом $2B_v$. Точно так же можно выписать и более точное выражение с учетом параметров центробежного искажения D_v , и т.д. (см. выражение для вращательного терма, раздел 9)

Характерное распределение интенсивностей линий в спектре связано со статистическим распределением молекул в газе. Наиболее интенсивные линии в спектре соответствуют примерно $J \approx \sqrt{kT/B_v}$, а при росте J быстро спадают. При подобных оценках надо использовать значения постоянной B_v в тех же единицах энергии, которые использованы для kT . Например, если B_v – вращательная постоянная в см^{-1} , а T – температура в Кельвинах, то максимум интенсивности поглощения отвечает $J \approx \sqrt{T/(1.4388B_v)}$.

Спектр комбинационного рассеяния характеризуется правилами отбора $\Delta J = 0$ (релеевское рассеяние) и $\Delta J = \pm 2$, в соответствии с которыми наблюдаются линии:

$$\nu_{J,J+2} = F_{J+2} - F_J = B_v(J+2)(J+3) - B_v J(J+1) = 6B_v + 4B_v J. \quad (11.2)$$

12. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул

Терм колебательно-вращательного состояния (J, v) при заданном электронном состоянии дается формулой

$$G_v + F_J = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 + B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + \dots, \quad (12.1)$$

в которой в простейшем приближении достаточно учесть лишь следующие слагаемые:

$$G_v + F_J = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + B_v J(J+1). \quad (12.2)$$

Наиболее интенсивные переходы соответствуют $\Delta v = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1$, переходы с $\Delta v = +1$ отвечают поглощению, а с $\Delta v = -1$ – испусканию. Колебательная составляющая терма обычно намного превосходит вращательную часть (см. (12.1)), поэтому для данного колебательного перехода возможно наблюдать ряд вращательных переходов (в этом случае говорят о вращательной структуре колебательной полосы). Например, для поглощения из состояния (J, v) возможны переходы в состояния $(J-1, v+1)$ (P-ветвь спектра) и в состояния $(J+1, v+1)$ (R-ветвь) (см. рис. 6).

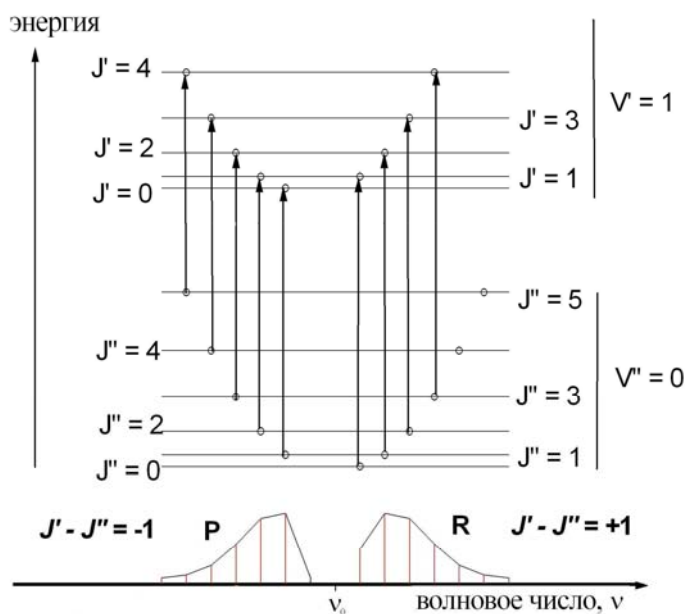


Рис. 6. Колебательно-вращательные уровни двухатомной молекулы, разрешенные колебательно-вращательные переходы между ними и вид колебательно-вращательного спектра поглощения.

Положение колебательно-вращательных переходов при поглощении определено соотношениями (штрихом отмечены характеристики более высоко лежащего, а двумя штрихами – более низко лежащего состояния, т.е. состояния с колебательным квантовым числом ν).

$$\begin{aligned} \nu_P(\nu+1 \leftarrow \nu)_J &= G'_{\nu+1} + F'_{J-1} - (G''_{\nu} + F''_J) = (G'_{\nu+1} - G''_{\nu}) + (F'_{J-1} - F''_J) \\ \nu_R(\nu+1 \leftarrow \nu)_J &= G'_{\nu+1} + F'_{J+1} - (G''_{\nu} + F''_J) = (G'_{\nu+1} - G''_{\nu}) + (F'_{J+1} - F''_J) \end{aligned} \quad (12.3)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \Delta G_{\nu+1/2} &\equiv G'_{\nu+1} - G''_{\nu} = \omega_e - 2\omega_e x_e (\nu+1) = \nu_0, \\ F'_{J-1} - F''_J &= B'_{\nu+1} J(J-1) - B''_{\nu} J(J+1) = -(B'_{\nu+1} + B''_{\nu})J + (B'_{\nu+1} - B''_{\nu})J^2, \\ F'_{J+1} - F''_J &= B'_{\nu+1} (J+1)(J+2) - B''_{\nu} J(J+1) = 2B'_{\nu+1} + (3B'_{\nu+1} - B''_{\nu})J + \\ &\quad + (B'_{\nu+1} - B''_{\nu})J^2, \end{aligned} \quad (12.4)$$

то

$$\begin{aligned} \nu_{P(J)} &= \nu_0 - (B'_{\nu+1} + B''_{\nu})J + (B'_{\nu+1} - B''_{\nu})J^2, \\ \nu_{R(J)} &= \nu_0 + 2B'_{\nu+1} + (3B'_{\nu+1} - B''_{\nu})J + (B'_{\nu+1} - B''_{\nu})J^2, \end{aligned} \quad (12.5)$$

В силу соотношения $B_{\nu} = B_e - \alpha_e(\nu+1/2)$ всегда выполнено $B''_{\nu} > B'_{\nu+1}$, поэтому по отношению к условному "началу полосы" ν_0 (иногда говорят о "центре полосы") Р и R-ветви спектра расположены по-разному. С ростом J волновые числа переходов в Р-ветви убывают, а в R-ветви сначала растут, а после достижения некоторого предельного значения – убывают, так как линейный и квадратичный по J члены входят в выражение (12.5) с разными знаками (возникает так называемый "кант" полосы, см. рис.8).

Отметим, что первая линия R-ветви соответствует $J = 0$, а нумерация линий Р-ветви начинается с $J = 1$. (см. рис. 6). Расстояние между соседними линиями и в R, и Р-ветвях составляет примерно $2B$ (если ограничиться в (12.5) линейными по J членами и считать, что $B'_{\nu+1} \approx B''_{\nu}$), но возле волнового числа ν_0 расстояние между первыми линиями Р и R ветвей равно $4B$, а $\nu_0 \approx (\nu_{P(1)} + \nu_{R(0)})/2$.

Интенсивности линий меняются характерным образом, проходя через максимум при значениях J , примерно так же зависящих от температуры, как и в случае чисто вращательного спектра. Это позволяет оценивать температуру по распределению интенсивностей в спектрах известных молекул, что активно используется, например, в физике плазмы и астрономии.

Как уже отмечалось, переходы с $\Delta\nu = 2$ тоже можно наблюдать. Соответствующее начало полосы отвечает значению $G_{\nu+2} - G_{\nu} = 2\omega_e - \omega_e x_e (4\nu + 6)$, что позволяет по данным о переходах с $\Delta\nu = 2$ и $\Delta\nu = 1$ определить ω_e и $\omega_e x_e$.

Поскольку в электронном уравнении Шредингера фигурируют только заряды ядер, но отсутствуют их массы, потенциальные кривые изотопозамещенных молекул совпадают. Поэтому совпадают и значения R_e и силовой постоянной при определении гармонической частоты колебания. Однако, приведенные массы изотопозамещенных молекул различаются. С помощью гармонической модели и в рамках модели

потенциальной кривой Морзе легко показать, что имеют место соотношения: если $\frac{\omega_e^i}{\omega_e} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = \rho$, то $\frac{\omega_e^i x_e^i}{\omega_e x_e} = \rho^2$, $\frac{B_e^i}{B_e} = \rho$. (молекулярные постоянные для одной из изотопозамещенных молекул отмечены индексом i)

В практикуме выполняется работа №1 и из анализа вращательной структуры полос $v = 1 \leftarrow v = 0$ и $v = 2 \leftarrow v = 0$ молекул CO, $H^{35,37}Cl$, $D^{35,37}Cl$, HBr, DBr, HI находятся значения начал полос, молекулярных постоянных. На примере молекул $H^{35,37}Cl/D^{35,37}Cl$ и HBr/DBr можно проверить справедливость выполнения изотопных соотношений, а также, выполнив весь комплекс заданий, предлагаемых в задаче, оценить энергию диссоциации.

13. Электронно-колебательно-вращательный спектр иода (I_2)

(переход $B^3\Pi_u(0_u^+) - X^1\Sigma_g^+$).

Дипольный момент гомоядерных молекул равен нулю, что не позволяет для них наблюдать вращательный или колебательно-вращательный спектр (см. раздел 10). Молекулярные постоянные гомоядерных молекул можно определить методами комбинационного рассеяния или с помощью электронно-колебательно-вращательных спектров.

Молекулы галогенов X_2 в низколежащих электронных состояниях диссоциируют на атомы. Основное электронное состояние атома имеет тип $^2P^0$, и должно было бы быть 6-тикратно вырождено (состояние атома с данными L и S вырождено $(2S+1) \times (2L+1)$ раз; $2 \times 3 = 6$), а возбужденное – типа 4P – лежит заметно выше по энергии и должно быть 12-тикратно вырождено ($4 \times 3 = 12$). Однако, это вырождение снимается спин-орбитальным взаимодействием, быстро растущим с ростом заряда ядра.

Таблица 1. Относительное расположение энергетических уровней атомов галогенов (в cm^{-1}).

состояние	кратность вырождения	F	Cl	Br	I
$^2P^0_{3/2}$	4	0	0	0	0
$^2P^0_{1/2}$	2	404.1	881.0	3685.0	7703.15
$^4P^0_{5/2}$	6	102405.7	71954.0	63429.8	54633.46

Поэтому три низших диссоциационных предела молекулы X_2 отвечают распаду на атомы $X(^2P_{3/2}) + X(^2P_{3/2})$, $X(^2P_{3/2}) + X(^2P_{1/2})$ и $X(^2P_{1/2}) + X(^2P_{1/2})$ (здесь и ниже мы опускаем несущественный для нас здесь символ нечетности состояния атома). К этим трем диссоциационным пределам сходятся $(4+2) \times (4+2) = 36$ потенциальные кривых

электронных состояний. К счастью, многие из них вырождены и список разных электронных состояний в нижнем диссоциационном пределе для всех молекул X_2 таков: по два состояния $^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$ - типов, а также состояния $^1\Sigma_u^-, ^3\Sigma_g^-, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^1\Delta_g, ^3\Pi_g, ^3\Pi_u, ^3\Delta_u$.

При большом спин-орбитальном взаимодействии символы электронных состояний с указанием спина и углового момента теряют смысл (важно лишь значение Ω) и мы будем упоминать их лишь для низших состояний. Основным электронным состоянием молекулы I_2 является $X^1\Sigma_g^+(0_g^+)$; к нижнему диссоциационному пределу сходятся также потенциальные кривые состояний $^3\Pi_u(2_u, 1_u, 0_u^-)$, $^1\Pi_u(1_u)$, а также состояний $3_u, 2_g, 1_g, 0_u^-$ и 0_g^+ (с учетом двукратной вырожденности состояний с $\Omega > 0$, – 16 энергетических уровней). К третьему пределу $^2P_{1/2} + ^2P_{1/2}$ сходятся потенциальные кривые состояний $0_u^-, 0_g^+$ и 1_u (4 уровня), а ко второму пределу, $^2P_{3/2} + ^2P_{1/2}$, сходятся потенциальные кривые состояний $0_g^+, 0_g^-, 0_u^+, 0_u^-, 2_g, 2_u$ и по две кривых типов 1_g и 1_u (16 уровней). Большая часть этих потенциальных кривых не имеет минимумов. Молекула иода существует как нераспадающаяся система лишь в небольшом числе состояний: X, A', A, B (см. рис.7). Чтобы не загромождать рисунок, на нем указаны символы не всех состояний.

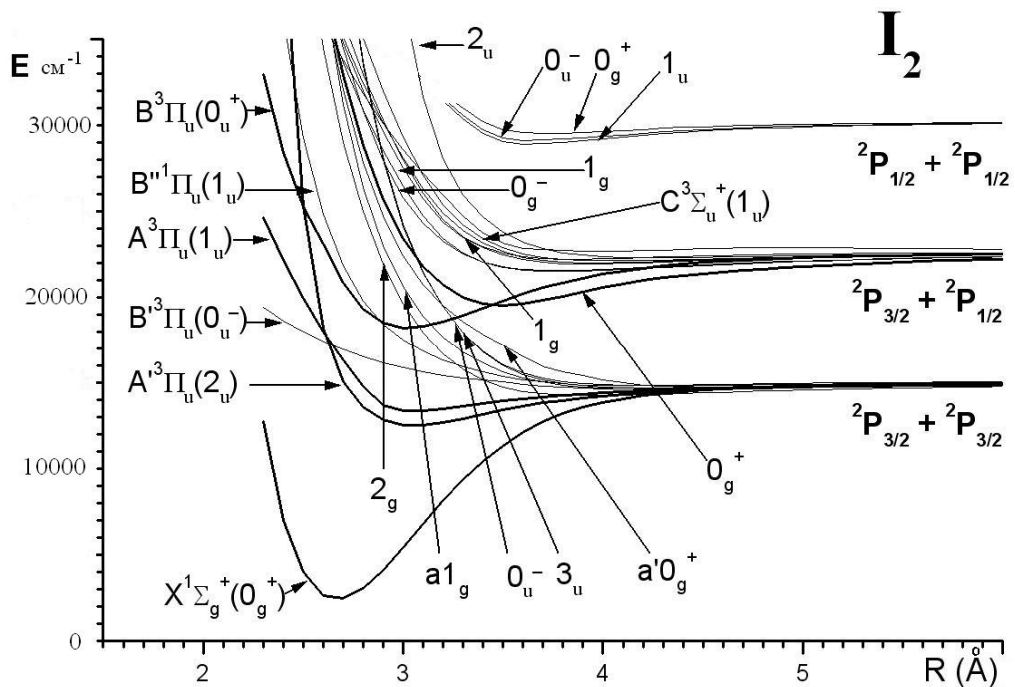


Рис.7. Потенциальные кривые электронных состояний молекулы I_2 , отвечающие трем нижним диссоциационным пределам типа $I(^2P) + I(^2P)$. [Построено по данным Teichteil С., Pelissier M. Chem.Phys. 1994.v.180. p.1, дополненным позднейшими экспериментальными данными].

В практикуме изучается переход $V \leftarrow X$ (если бы спин-орбитального взаимодействия не было, то такой переход был бы запрещен).

Распределение интенсивности в колебательной структуре электронного перехода определяется значениями факторов Франка-Кондона и заселенностью колебательных уровней исходного электронного состояния. В свою очередь каждая полоса (v', v'') колебательной структуры имеет вращательную структуру. Для электронного перехода между Π и Σ состояниями разрешены значения $\Delta J = -1, 0, +1$, порождающие в спектре P, Q и R ветви, описываемые формулами

$$\begin{aligned} \nu_{P(J)} &= \nu_{v'v''} - (B'_{v'} + B''_{v''})J + (B'_{v'} - B''_{v''})J^2, \\ \nu_{Q(J)} &= \nu_{v'v''} + (B'_{v'} - B''_{v''})J + (B'_{v'} + B''_{v''})J^2, \\ \nu_{R(J)} &= \nu_{v'v''} + 2B'_{v'} + (3B'_{v'} - B''_{v''})J + (B'_{v'} - B''_{v''})J^2, \end{aligned} \quad (13.1)$$

которые легко вывести, как это сделано в предыдущем разделе (см. (12.5)). Если в случае колебательно-вращательного спектра соотношение вращательных постоянных комбинирующих состояний было известно ($B'_{v'} < B''_{v''}$ при $v' > v''$, так как колебательные уровни v' и v'' принадлежат одному электронному состоянию), то в электронно-колебательно-вращательном спектре это соотношение определяется, прежде всего, относительным расположением минимумов R'_e и R''_e потенциальных кривых разных электронных состояний, т.е. B'_e и B''_e , и, кроме того, соотношением α'_e и α''_e . Поэтому $B'_{v'}$ может быть и больше, и меньше чем $B''_{v''}$.

Вращательную структуру полос можно изобразить с помощью *диаграммы Фортра*, на которой по оси абсцисс откладывается волновое число полосы, по оси ординат – значение J (см. рис. 8). При заметном различии вращательных постоянных значения $\nu(J)$ могут достигать максимального (или минимального) значения (за счет разных знаков у линейных и квадратичных по J членов, см. (13.1)). В спектре это выглядит как появление некоторого предела сходимости линий для ветви, так называемого *канта полос* (Q-конт, R-конт, P-конт). Линии спектра в данной ветви находятся лишь по одну сторону от канта, что выглядит как отклонение канта в красную (длинноволновую, отвечающую малым частотам) или фиолетовую (коротковолновую, соответствующую большим частотам) область волновых чисел и позволяет судить о соотношении значений $B'_{v'}$ и $B''_{v''}$.

При интерпретации колебательной структуры спектров можно использовать *таблицы Деландера*, в которых строки и столбцы нумеруются индексами v' и v'' , а в соответствующей графе приводится численное значение начала полосы $\nu_{v'v''}$ (или кант полосы). Из такой таблицы, рассчитывая первые и вторые разности чисел в строке или столбце, легко найти колебательные постоянные верхнего и нижнего электронных состояний.

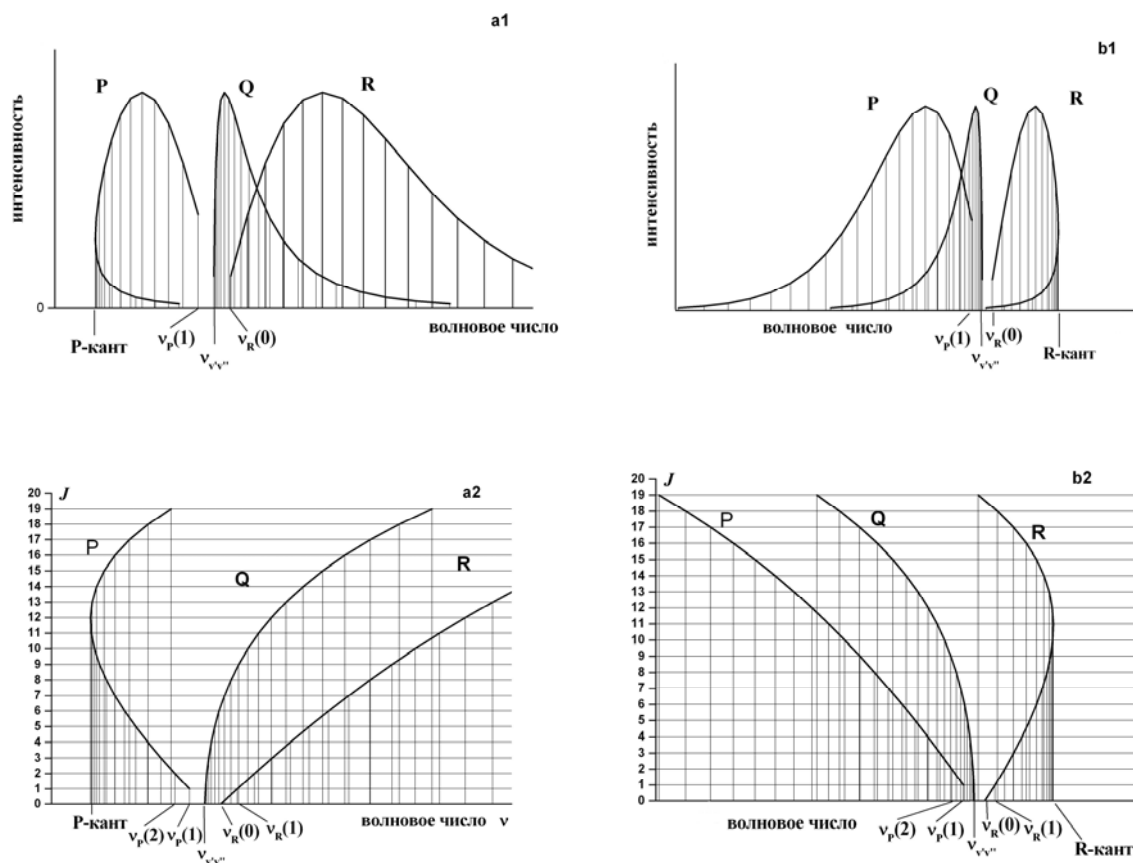


Рис. 8. Разные типы спектров (рис. a₁, b₁) и отвечающих им диаграмм Фортра (рис. a₂, b₂), иллюстрирующие вращательную структуру P,Q,R полос ($\Delta J = -1, 0, +1$ соответственно) электронно-колебательно-вращательных спектров. Случай а) реализуется при $B_{v'} < B_{v''}$; случай б) – при $B_{v'} > B_{v''}$. Аналогичным образом можно охарактеризовать вращательную структуру колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул. В этом случае $B_{v'} < B_{v''}$ (случай а), а Q-ветвь отсутствует.

14. Определение энергии диссоциации двухатомной молекулы

Для определения энергии диссоциации молекулы можно использовать разные, но взаимосвязанные по идее методы.

1. Метод границы дискретного спектра.

Чтобы оценить энергию диссоциации молекулы в заданном электронном состоянии, в принципе, надо было бы найти энергии перехода из низшего колебательного состояния ($v=0$) в такое состояние, которое лежит на границе дискретных и непрерывных колебательных энергетических уровней. Действительно, в этом случае имеется пороговое, граничное значение волновых чисел переходов $\nu_{гр}$, такое, что при $\nu < \nu_{гр}$ спектр состоит из отдельных линий, а при больших значениях энергии, при $\nu > \nu_{гр}$, энергия конечного состояния отвечает непрерывному изменению энергии и дискретная структура спектра исчезает.

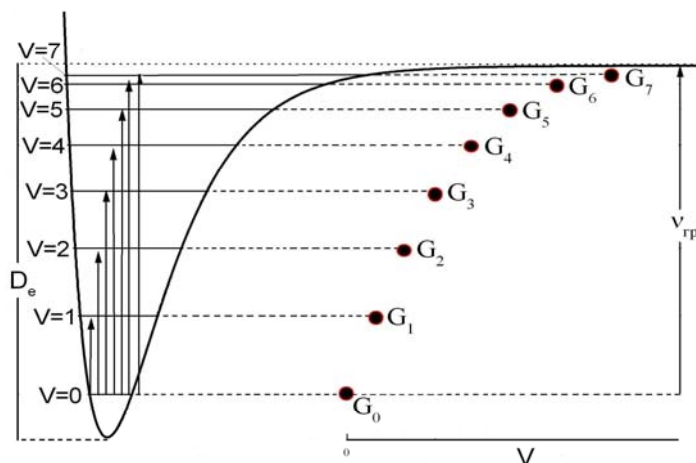


Рис. 9 . Энергия диссоциации, колебательные термы и $v_{гр}$.

К $v_{гр}$ можно приближаться со стороны меньших волновых чисел, т.е. можно искать тот предел, к которому стремятся волновые числа чисто колебательных переходов из состояния с $v=0$. Рисунок 9 достаточно ясно объясняет это. К сожалению, интенсивности переходов с большими значениями Δv очень быстро падают.

2. Методы интерполяции и суммирования

Энергии колебательных состояний относительно состояния $v=0$ можно вычислить по колебательно-вращательным спектрам. При этом можно исходить, например, из разрешенных переходов с $\Delta v = 1$ и для последовательных значений $v = 0, 1, 2, \dots$ найти $\Delta G_{v+1/2} = G_{v+1} - G_v$. Очевидно,

$$v_{гр} = G_{v_{\max}} - G_0 = \sum_{v=0}^{v_{\max}} (G_{v+1} - G_v) = \sum_{v=0}^{v_{\max}} \Delta G_{v+1/2}, \quad (14.1)$$

так что остается оценить сумму $\sum_{v=0}^{v_{\max}} \Delta G_{v+1/2}$ для максимально возможного колебательного

числа v_{\max} . Поскольку с ростом v расстояние между уровнями уменьшается, достаточно нарисовать график функции $f(v) = \Delta G_{v+1/2}$ в зависимости от v , экстраполировать его до точки, где эта функция обращается в нуль (тем самым будет определено и значение v_{\max}),

и, считая, что сумма – оценка для интеграла, т.е. что $\sum_{v=0}^{v_{\max}} \Delta G_{v+1/2} \approx \int_0^{v_{\max}} f(v) dv$, оценить

интеграл, т.е. площадь области, ограниченной графиком.

Как уже отмечалось, для потенциала Морзе зависимость $\Delta G_{v+1/2}$ от v линейна. Для реальных молекул такое приближение неплохо выполнено обычно лишь при небольших

значениях v . Из рисунков 10 и 11 понятны проблемы, возникающие при расчете энергии диссоциации по ограниченному числу данных.

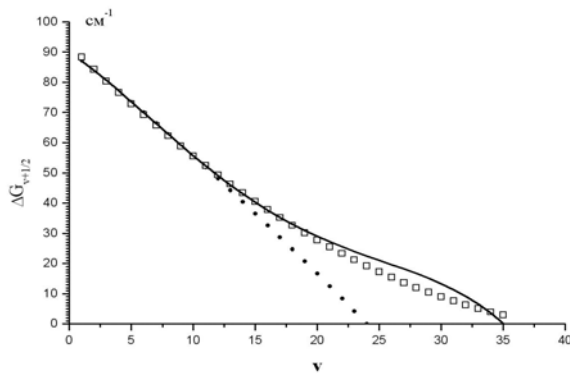


Рис.10. Значения $\Delta G_{v+1/2}$ для молекулы I_2 ($A^3\Pi_u$), рассчитанные по молекулярным постоянным для разных наборов экспериментальных данных. Сплошная линия соответствует наиболее полному набору данных.

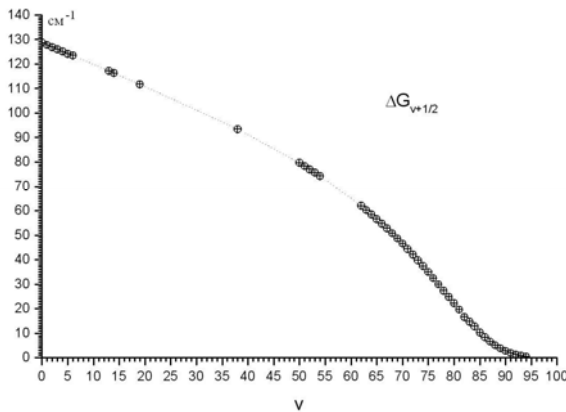


Рис.11. Зависимость $\Delta G_{v+1/2}$ для молекулы $Na_2(1^3\Delta_g)$ от v . Символами обозначены экспериментально найденные значения [построено по данным Bing Ji et. al. J.Chem.Phys.1995. v.103.№17.p.7240]

3. Приближенные аналитические методы.

Если известны оценки молекулярных постоянных, то, задавшись одной из явных формул зависимости G_v от v , можно определить значение v_{max} тем условием, что при энергии, отвечающей диссоциации молекулы $\Delta G_{v+1/2} = 0$. Эквивалентное уравнение:

$$\left. \frac{\partial G_v}{\partial v} \right|_{v=v_{max}} = 0. \text{ Определив } v_{max}, \text{ нетрудно найти } G_{v_{max}} - G_0.$$

Пример. Если известны ω_e и $\omega_e x_e$, то в простейшем приближении можно использовать оценку $G_v = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2$. Тогда уравнение для v_{max} это $\omega_e - 2\omega_e x_e(v_{max}+1/2) = 0$, и, подставляя в формулу для G_v значение $v_{max}+1/2 = \omega_e/2\omega_e x_e$, получаем

$$G_{v_{max}} = \omega_e \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - \omega_e x_e \left(\frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} \right)^2 = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}. \quad (14.2)$$

Отметим, что энергия диссоциации, оцененная как $G_{v_{\max}} - G_0$, обозначается обычно символом D_0 (отсчет от энергии уровня с $v = 0$). Очевидно, $G_{v_{\max}}$ оценивает энергию диссоциации, отсчитанную от минимума потенциальной кривой (обозначается как D_e). В рассматриваемом приближении ошибка в энергии диссоциации обычно превосходит различие между D_e и D_0 .

Такое грубое построение соответствует оценке энергии диссоциации и значения v_{\max} для потенциала Морзе. Однако для реальных молекул качество приведенной оценки не очень высоко – ошибки подобных оценок могут достигать 20%. Дело в том, что квадратичная зависимость G_v от v и следующая из нее линейная зависимость $\Delta G_{v+1/2}$ от v справедливы только для потенциала Морзе и у реальных молекул встречаются очень редко. Например, лишь начальные участки графиков для $\Delta G_{v+1/2}$ (см. рис. 10, 11) имеют вид прямых, т.е. хорошо описываются формулами Морзе.

Отметим также, что, являясь характеристикой потенциальной кривой, D_e не зависит от изотопного состава молекулы (в отличие от D_0). Поэтому из полученного выражения нетрудно вывести закон изменения $\omega_e x_e$ при изотопном замещении, опять-таки справедливый в случае потенциала Морзе. Разумеется, эта закономерность изменится, если учесть в формуле для G_v , например, значения $\omega_e y_e$.

Описанные выше идеи можно комбинировать с другими. Например, в случае молекулы иода можно опираться только на данные об электронно-колебательно-вращательных переходах. Если бы в спектре поглощения I_2 можно было бы четко определить положение начала перехода $(X, v''=0) \rightarrow (B, v'=0)$, так называемую 00-полосу, ν_{00} , и область перехода из состояния $(X, v''=0)$ в область вблизи диссоционного предела верхнего электронного состояния ν_{gr} , то энергию диссоциации состояния B можно было бы рассчитать как разность K сожалению, переходы $(X, v''=0) \rightarrow (B, v'=0)$, как и другие переходы с уровня $(X, v''=0)$ на низколежащие колебательные уровни состояния B в спектре I_2 экспериментально не наблюдаются из-за очень малых значений факторов Франка-Кондона $q_{v',v''}$: для $v''=0$ величина $q_{v',v''}$ растет от 2×10^{-9} при $v' = 0$ до 3×10^{-5} при $v' = 5$ и лишь при $v' = 17$ достигает значений, сравнимых с экспериментально наблюдаемым переходом $q_{v'=3, v''=6} = 10^{-2}$ [Appado D.R.T., Leloy R.J., Bermath P.F. J Chem.Phys. 1996.v.104. №3.p.904].

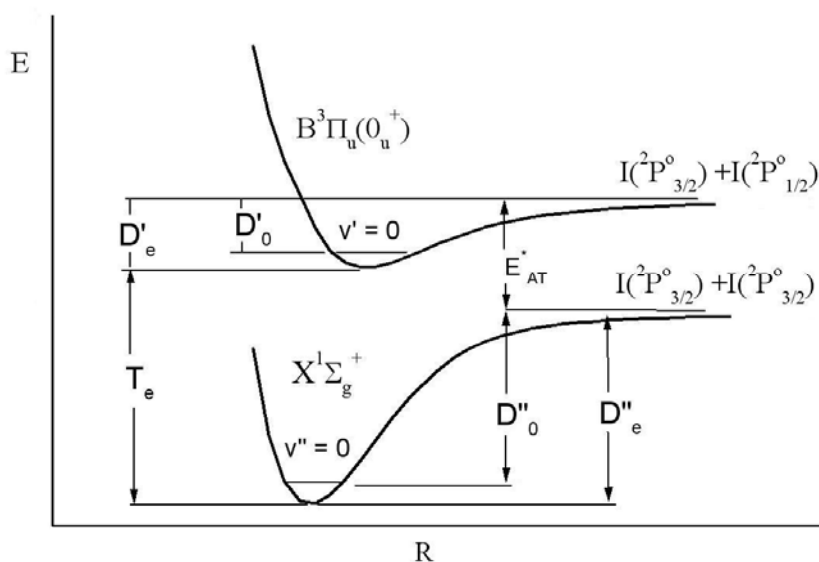


рис.12. Схема определения энергии диссоциации состояния по данным об электронно-колебательных переходах.

Величину ν_{00} можно найти экстраполяцией полос $v''=0 - v'=17-36$ (такие системы полос, у которых фиксировано одно из состояний, называют *прогрессией*) или по таблице молекулярных постоянных, из которой следует $T_e = 15770,6 \text{ см}^{-1}$, $D_0'' = 12441 \text{ см}^{-1}$, а энергия возбуждения атома иода (переход $^2P_{1/2} \leftarrow ^2P_{3/2}$) известна из таблицы 1 ($E_{\text{AT}}^* = 7603 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, известны значения $\omega_e'' = 214,15 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_e' = 125,3 \text{ см}^{-1}$.

Приведенных величин достаточно для расчета энергии диссоциации состояния B с помощью понятного из рис. 12 соотношения $T_e + D_e' = D_e'' + E_{\text{AT}}^*$ и необходимого для этого пересчета значений D_0 в D_e .

Это позволяет рассчитать интересующие нас величины:

$$\nu_{00} = T_e + \frac{1}{2}\omega_e' - \frac{1}{2}\omega_e'' = 15770,6 + 62,7 - 107,2 = 15726,1 \text{ см}^{-1},$$

$$\nu_{\text{гр}} = T_e + D_e' - G(v'' = 0) = 20053 \text{ см}^{-1} (\lambda_{\text{гр}} = 499 \text{ нм}).$$

Наблюдаемые в спектре I_2 полосы с длиной волны меньше 636 нм (15723 см^{-1}) связаны с переходами с более высоколежащих уровней v' .

Заключение

Представление о внутримолекулярных силах, то есть о форме и поведении поверхности потенциальной энергии при изменении относительного расположения ядер, — одна из основополагающих конструкций современной химии. Мы посмотрели выше, как можно изучать основные характеристики молекулы, опираясь на методы молекулярной

спектроскопии. Имея молекулярные постоянные, для двухатомных молекул можно восстановить и ход потенциальных кривых.

Действительно, значения вращательной постоянной B_e позволяют рассчитать равновесное межъядерное расстояние молекулы R_e , а значения T_e определяет положение минимума потенциальной кривой. Гармоническая постоянная ω_e позволяет оценить силовую постоянную, т.е. вторую производную адиабатического потенциала в точке минимума. Тем самым известна кривизна потенциальной кривой в точке $R = R_e$. Поведение потенциальной кривой при малых межъядерных расстояниях задается законом Кулона для отталкивания ядер, а положение диссоциационного предела (определяемого по энергии минимума потенциала и энергии диссоциации D_e) можно вычислить, в простейшем случае, по значениям ω_e и $\omega_e x_e$. Проанализировав спектр молекулы таким образом, можно восстановить адиабатический потенциал.

Разумеется, есть и другие методы. Например, можно задать параметрическую форму потенциальной кривой и решать обратную спектральную задачу: искать такую кривую, численное решение ядерного уравнения Шредингера для которой дает искомый набор колебательно-вращательных переходов. Таких методов много. Один из них, использующий приближенные (так называемые квазиклассические) методы расчета энергетических уровней молекул – метод Ридберга–Клейна–Риса (РКР) особенно широко распространен в теории молекул. Надежность методов решения обратных задач – особая проблема. Однако, во всех случаях надо для разных вращательных квантовых чисел решать разные уравнения Шредингера и решение обратных спектральных задач требует предварительной обработки ("отнесения") экспериментальных данных. Здесь мы говорили именно о такой обработке.

Для определения разных молекулярных постоянных приходится работать с разными областями спектра. Так значения B_e и α_e можно оценить, изучая вращательный или колебательно-вращательный спектр молекулы. Значения ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , α_e , ... можно найти, рассматривая закономерности во вращательной структуре колебательно-вращательных спектров. Наконец, значения T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , α_e , ... можно пытаться найти по результатам анализа колебательно-вращательной структуры электронных переходов.

Для реальных молекулярных систем используются, конечно, не только описанные выше простые приемы и методы. При изучении конкретных систем приходится сталкиваться с множеством трудностей, возникающих из-за того, что какие-то линии в спектре мало интенсивны, какие-то маскируются другими линиями спектра или примесями и т.п. Кроме того, надо еще и понять, какие наборы квантовых чисел надо использовать для описания спектра (например, в какой мере стоит учесть спин-орбитальное взаимодействие). Это интересные и тяжелые проблемы, которые приходится решать в каждом конкретном случае.

Разумеется, можно попытаться рассчитать адиабатические потенциалы и значения молекулярных постоянных неэмпирическими методами квантовой химии. Однако решение электронного уравнения Шредингера в широком диапазоне изменения геометрических параметров молекул - не очень простая задача. Простыми методами типа Хартри–Фока или функционала плотности здесь обойтись не удастся. Да и адиабатическое приближение не всегда надежно. Однако в квантовой химии есть достаточно широкий арсенал средств, чтобы обеспечить спектроскопическую точность расчета, хотя они и не всегда просты и дешевы. Чаще всего и расчеты и экспериментальные исследования проводят, сопоставляя их друг с другом, поскольку сложности в разных подходах возникают, вообще говоря, в разных местах.

Наконец, заметим, что для оценки термодинамических функций газа из двухатомных молекул достаточно знать лишь энергетические уровни молекулы, которые нетрудно рассчитать по значениям молекулярных постоянных T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , $\alpha_e \dots$ для каждого из электронных состояний молекулы.

Таким образом, молекулярные постоянные – это параметры компактного представления данных о множестве спектральных линий и энергетических уровней молекул. Простым способом получения сведений о них (как и о скрытой в них информации) и посвящен этот текст.
