

§ 18. Вращательные и колебательные состояния двухатомных молекул.

С введением адиабатического приближения (или приближения Борна-Оппенгеймера) (см. §6) решение молекулярного уравнения Шредингера (7.2) было сведено к последовательному решению двух проблем на собственные значения. На первом этапе вычисляют электронный потенциал, как результат решения электронного уравнения (7.5). Причем, метод решения (7.5) выбирается исходя из требований к точности решения молекулярного уравнения. На следующем этапе решают уравнения, отвечающие движению ядер в электронном потенциале. Настоящий раздел и два последующих посвящены рассмотрению этой проблемы.

В первую очередь, рассмотрим простейший случай - движение ядер в двухатомной молекуле. Обозначим массы ядер как M_1 и M_2 , а их координаты в лабораторной системе координат как \vec{R}_1 и \vec{R}_2 .

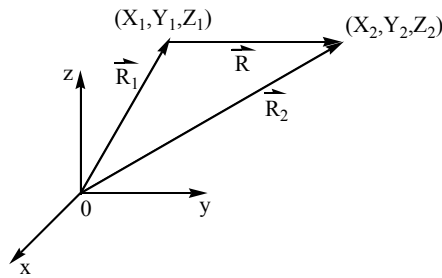


Рис 18.1.

Гамильтониан для ядерной волновой функции $\chi_y(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ в приближении Борна-Оппенгеймера будет иметь вид:

$$\widehat{H}_y = -\frac{1}{2M_1} \Delta_1 - \frac{1}{2M_2} \Delta_2 + E(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|), \quad (18.1)$$

где $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2}$ и $E(|\vec{R}|)$ - потенциальная функция, полученная при решении электронной задачи, включающая ядер-ядерное взаимодействие. Для выделения центра масс молекулы перейдем к переменным Якоби:

$$\vec{R}_{ц.м.} = \frac{\vec{R}_1 M_1 + \vec{R}_2 M_2}{M_1 + M_2} \quad \text{и} \quad \vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2, \quad (18.2)$$

в которых ядерный гамильтониан получит вид:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_y &= -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} - \frac{1}{2(M_1 + M_2)} \frac{\partial^2}{\partial R_{ц.м.}} + V(R) = \\ &= \widehat{H}_R + \widehat{H}_{ц.м.}(\vec{R}_{ц.м.}), \end{aligned} \quad (18.3)$$

где $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ - приведенная масса ядер и $R = |\vec{R}| = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$. Так как гамильтониан является

суммой двух членов, каждый из которых зависит только от радиус-векторов $\vec{R}_{ц.м.}$ или \vec{R} , то волновую функцию можно записать в виде произведения:

$$\chi_y(\vec{R}_{ц.м.}, \vec{R}) = \chi(\vec{R}) \chi(\vec{R}_{ц.м.}). \quad (18.4)$$

Функция $\chi(R)$ будет определяться из уравнения:

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + V(R) \right\} \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R}), \quad (18.5)$$

а функция $\chi(\bar{R}_{ц.м.}) = e^{-iP_{ц.м.}\bar{R}_{ц.м.}}$ - из уравнения для движения свободной квазичастицы с массой $M = M_1 + M_2$:

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \bar{R}_{ц.м.}^2} \right\} \chi(\bar{R}_{ц.м.}) = E \chi(\bar{R}_{ц.м.}). \quad (18.6)$$

Для решения уравнения (18.5) перейдем к новой системе координат с началом, совпадающим с положением центра масс ядер. В новой системе координат выберем за положительное направление оси Z направление вектора от ядра 1 к 2. В таком случае относительные координаты $X_1 - X_2$, $Y_1 - Y_2$ и $Z_1 - Z_2$ в сферических координатах будут записываться следующим образом (Рис.18.2):

$$\begin{aligned} X_1 - X_2 &= (Z'_1 - Z'_2) \sin \vartheta \cos \varphi = R \sin \vartheta \cos \varphi, \\ Y_1 - Y_2 &= (Z'_1 - Z'_2) \sin \vartheta \sin \varphi = R \sin \vartheta \sin \varphi, \\ Z_1 - Z_2 &= (Z'_1 - Z'_2) \cos \vartheta = R \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (18.7)$$

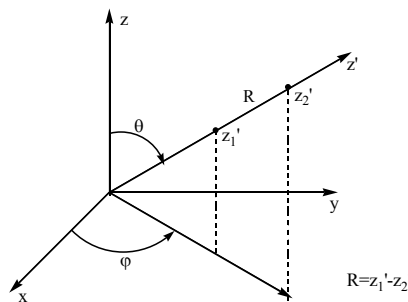


Рис.18.2.

В сферических координатах оператор \widehat{H}_R будет в точности совпадать с введенным нами ранее оператором одноэлектронного атома (§5):

$$\widehat{H}_R = -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} + V(R). \quad (18.8)$$

Если предположить, что расстояние между ядрами не изменяется при их движении, т.е. молекула вращается вокруг центра масс ядер, то уравнение (18.8) можно привести к виду:

$$\frac{1}{2\mu R^2} \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \chi(\vartheta, \varphi) = (E + V(R)) \chi(\vartheta, \varphi)$$

или

$$\frac{1}{2\mu R^2} \hat{J}^2 \chi_{JM}(\vartheta, \varphi) = (E + V(R)) \chi_{JM}(\vartheta, \varphi). \quad (18.9)$$

Решения этого уравнения есть сферические функции $Y_{JM}(\vartheta, \varphi)$, которым соответствуют собственные значения:

$$E_J = V(R) + \frac{1}{2\mu R^2} J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots). \quad (18.10)$$

Причем, каждый уровень энергии будет вырожден $2J+1$ раз, поскольку одному значению J соответствуют $2J+1$ функций, для которых квантовое число M изменяется в диапазоне $-J \leq M \leq J$.

Величина μR^2 в (18.9-10) есть ни что иное, как момент инерции двухатомной молекулы I относительно оси, проходящей через центр масс ядер. Действительно, если d_1 и d_2 есть расстояния от ядер 1 и 2 до центра масс, то момент инерции должен иметь вид: $I = M_1 d_1^2 + M_2 d_2^2$. Подставим в это

выражение $d_1 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} R$ и $d_2 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} R$, и получим:

$$I = \frac{M_1 M_2^2 R^2}{(M_1 + M_2)^2} + \frac{M_2 M_1^2 R^2}{(M_1 + M_2)^2} = \frac{M_1 M_2 (M_1 + M_2)}{(M_1 + M_2)^2} R^2 = \mu R^2. \quad (18.11)$$

Величину $B = \frac{1}{2I}$ называют вращательной постоянной, и ее значение определяется экспериментально

по разностям энергий вращательных уровней энергии:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2BJ. \quad (18.12)$$

Величина вращательной постоянной B для легких молекул (H_2 , D_2) составляет несколько cm^{-1} и уменьшается с ростом приведенной массы до десятых долей cm^{-1} . Например, для молекулы кислорода O_2 ($R_e = 1,2075 \text{ \AA} = 2,28 a_0$, масса ядра $M(^{16}O) \sim 16 \cdot 1840 m_e$, приведенная масса - $\mu = M/2$) величина вращательной постоянной составит около $1,77 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 1,42 cm^{-1}$, а разность энергий нулевого и первого вращательных уровней - около $2,84 cm^{-1}$.

Использованное нами допущение о неизменности межъядерного расстояния в процессе движения ядер (так называемое приближение жесткого ротатора) является достаточно примитивным и позволяет лишь качественно показать вид спектра вращательных уровней молекулы. В общем случае, ядерное уравнение Шрёдингера двухатомной молекулы можно получить, представив волновую функцию в виде произведения функции $\chi(R)$ и $\chi_{JM}(\vartheta, \varphi)$, собственной для оператора \hat{J}^2 (18.9):

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + V(R) + \frac{1}{2\mu R^2} \hat{J}^2 \right\} \chi(R) \chi_{JM}(\vartheta, \varphi) = E \chi(R) \chi_{JM}(\vartheta, \varphi). \quad (18.13)$$

Представив функцию $\chi(R)$ как $\chi(R) = \frac{\chi_{vJ}(R)}{R}$, уравнение (18.13) можно представить в окончательной форме:

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} - E_{vJ} \right\} \chi_{vJ}(R) = 0. \quad (18.14)$$

Полученное таким образом уравнение будет соответствовать движению ядер в нежесткой двухатомной молекуле, а оператор $\frac{J(J+1)}{2\mu R^2}$ будет определять центробежный потенциал, создаваемый вращением молекулы.

Уравнение (18.14) допускает точное решение для некоторых случаев явно заданного потенциала $V(R)$. В общем случае этот потенциал определяется для дискретного набора межъядерных расстояний решением электронного уравнения Шрёдингера (7.5) или из эксперимента. Выбор метода решения (18.14) зависит от требуемой точности с одной стороны, и асимптотических условий, накладываемых на волновую функцию $\chi_{vJ}(R)$. Поясним. Если потенциал $V(R)$ имеет хотя бы один минимум при конечном $R = R_e$ и $V(R_e) < V(R \rightarrow \infty)$ (Рис.18.3), то в интервале энергий $V(R_e) < E_{vJ} < V(R \rightarrow \infty)$ уравнение (18.14) имеет дискретный спектр решений. Для поиска этих решений на волновую функцию необходимо наложить асимптотические условия:

$$\begin{aligned} \chi_{vJ}(R) &\rightarrow 0, R \rightarrow 0; \\ \chi_{vJ}(R) &\rightarrow 0, R \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (18.15) \quad \text{В области энергий } E_J \geq V(R \rightarrow \infty)$$

уравнение (18.14) будет иметь непрерывный набор решений (непрерывный спектр), для нахождения которого требуется наложить условие:

$$\begin{aligned} \chi_{kJ}(R) &\rightarrow 0, R \rightarrow 0; \\ \chi_{kJ}(R) &\rightarrow A \sin(kR + \delta_J), R \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (18.16)$$

Здесь, A – нормирующий множитель, $k^2 = 2\mu E_J / \hbar^2$, и, так как спектр решений непрерывен, то для волновой функции удобнее использовать обозначение $\chi_{k,J}(R)$, указывающее на энергию, для которой оно получено.

Подробно обсуждать все возможные варианты решения (18.14) мы не будем, а, полагая, что потенциал имеет минимум $V(R_e) < V(R \rightarrow \infty)$, рассмотрим лишь нахождение решений дискретного спектра (18.15).

Простейший способ решения (18.14) основан на допущении малости отклонения межъядерного расстояния от его равновесного значения R_e . Обозначим отклонение от равновесного расстояния буквой q : $q = |R_e - R| = \Delta R$. Тогда, функцию $V(R)$ можно разложить в ряд Тейлора по малому приращению $q = \Delta R$:

$$V(R) = V(R_e) + \left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)_{R=R_e} q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right)_{R=R_e} q^2 + \dots \quad (18.17)$$

Если оставить в разложении потенциала только три первых члена и учесть, что $\left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)_{R=R_e} = 0$ в точке

минимума, то для $J = 0$ получим уравнение:

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} k q^2\right) \chi_v(q) = E_v \chi_v(q), \quad (18.18)$$

где $E_v = E_v - V(R_e)$ и вторая производная потенциала в точке минимума обозначена как

$k = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right)_{R=R_e}$. Это уравнение есть ни что иное, как уравнение гармонического осциллятора, решение

которого нами уже было рассмотрено ранее (§4). Соответственно, описанный нами подход к решению уравнения (18.14), предполагающий огрубление реального потенциала до гармонического, называют решением (18.14) в гармоническом приближении или приближением гармонического осциллятора.

В этом приближении колебательные уровни двухатомной молекулы ($J=0$) определяются как

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad (18.19)$$

где $\omega_e = \sqrt{k/\mu}$. Соответствующие им волновые функции будут иметь вид:

$$\chi_v(q) = C_v H_v(q) e^{-\frac{q^2}{2}}, \quad (18.20)$$

где C_v – нормирующие множители, а $H_v(q)$ – полиномы Эрмита. В гармоническом приближении энергии колебательно-вращательных уровней двухатомной молекулы оцениваются как:

$$E_{v,J} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + B_v J(J+1), \quad (18.21)$$

где под B_v подразумевают вращательные постоянные индивидуальных колебательных уровней:

$$B_v = \frac{\hbar}{2\mu_0} \int \chi_v^*(R) \frac{1}{R^2} \chi_v(R) dR. \quad (18.22)$$

Как правило, для малых значений v и J ($v, J < 10$) в стабильных двухатомных молекулах, где величины ω_e гораздо меньше энергии диссоциации D_e , колебательные уровни действительно имеют серии близко расположенных вращательных уровней. По этой причине и становится возможным применение гармонического приближения для оценки энергий колебательно вращательных уровней.

Например, для молекулы кислорода O_2 в основном электронном состоянии $X^3\Sigma_g^-$, $\omega_e = 1580 \text{ см}^{-1}$, а энергия вращательного перехода с первого на второй вращательный уровень была нами оценена как $2,84 \text{ см}^{-1}$.

Для более точного нахождения энергий колебательных уровней наряду с численным решением (18.14) для фиксированных значений J , используются и различные аналитические потенциалы, дающие

лучшее описание потенциала $V(R)$, чем рассмотренный нами гармонический потенциал. Примером такого потенциала может служить трехпараметрический потенциал Морзе:

$$V(R) = D_e \left\{ 1 - \exp(-\alpha(R - R_e)) \right\}^2, \quad (18.23)$$

где α - подгоночный параметр.

§19. Вращательные состояния многоатомных молекул.

В случае многоатомных молекул решение проблемы движения ядер в адиабатическом приближении (или приближении Борна-Оппенгеймера) сводится к поиску решений уравнения:

$$\left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + E_n(R) - E \right] \chi(R) = 0, \quad (n=1,2,\dots) \quad (19.1)$$

описывающего движение атомных ядер в электронном потенциале. Здесь, величина M – есть число ядер в молекуле, R – сокращенное обозначение для совокупности ядерных координат $(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_M)$ в лабораторной системе координат (ЛСК).

Первым этапом решения уравнения (19.1) является переход к новой (неподвижной) системе координат (НСК) с началом отсчета, совмещенным с центром масс ядер системы. Положение центра масс определяется из условия:

$$\sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} \bar{R}'_{\alpha} = 0, \quad (19.2)$$

где \bar{R}'_{α} - радиус вектор α -го ядра в новой системе координат. Из этого условия легко найти положение центра масс в исходной системе координат:

$$\bar{R}_{CM} = \frac{\sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} \bar{R}_{\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha}}. \quad (19.3)$$

Переход к новой системе координат позволяет представить оператор кинетической энергии в виде суммы:

$$-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} = \hat{T}_{CM} + \hat{T}_{int} = -\frac{1}{2M} \Delta_{CM} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta'_{\alpha}, \quad (19.4)$$

где $M = \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha}$ – суммарная масса ядер. Представив ядерную волновую функцию произведением

$$\chi(R) = \chi_{int}(\bar{R}'_1, \dots, \bar{R}'_M) \cdot \Phi(\bar{R}_{CM}), \quad (19.5)$$

и подставив эти выражения в (19.1), придем к тому, что в новой системе координат удалось разделить движение ядер на поступательное движение молекулы как целого и движение относительно нового начала отсчета (см. детали в §5). После разделения переменных, уравнение Шредингера для относительного движения ядер приобретет вид:

$$\left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta'_{\alpha} + E_n(\bar{R}'_1, \dots, \bar{R}'_M) - E_{int} \right] \chi_{int}(\bar{R}'_1, \dots, \bar{R}'_M) = 0. \quad (19.6)$$

При решении этого уравнения предполагается, что относительное движение ядер допускает разделение на два типа: вращение молекулы как целого и смещения (или колебания) относительно их равновесных положений. Отметим, что построение оператора кинетической энергии в форме, допускающей разделение колебательного и вращательного движений и определения условий, при которых это разделение возможно, является наиболее сложной частью решения (19.6).

С этой целью к новому началу координат привязывают подвижную систему координат, называемую молекулярной системой координат (МСК). Положение этой системы координат относительно ЛСК задается шестью координатами – тремя, определяющими положение начала отсчета системы координат и тремя углами Эйлера (ν, φ, χ) , описывающими положение МСК относительно неподвижной системы координат.

Угловую скорость вращения МСК относительно НСК обозначим через $\vec{\omega}$. Под $\bar{R}''_1, \bar{R}''_2, \dots, \bar{R}''_M$, $X''_1, Y''_1, Z''_1, X''_2, Y''_2, Z''_2, \dots, X''_M, Y''_M, Z''_M$ и $\vec{v}''_1, \vec{v}''_2, \dots, \vec{v}''_M$ будем подразумевать радиус-векторы ядер, их

проекции и скорости их движения в МСК. Если обозначить скорости движения ядер относительно неподвижной системы координат через $\vec{v}'_1, \vec{v}'_2, \dots, \vec{v}'_M$, то скорости движения ядер в МСК и НСК будут связаны соотношением:

$$\vec{v}'_\alpha = \vec{\omega} \times \vec{R}'_\alpha + \vec{v}''_\alpha. \quad (19.7)$$

С учетом этого соотношения выражение для кинетической энергии в лагранжевой форме в НСК примет вид:

$$\begin{aligned} T_L &= \sum_{\alpha=1}^M \frac{M_\alpha \vec{v}'_\alpha{}^2}{2} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha (\vec{v}''_\alpha + \vec{\omega} \times \vec{R}'_\alpha)^2 = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \vec{v}''_\alpha{}^2 + \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \vec{v}''_\alpha (\vec{\omega} \times \vec{R}'_\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha (\vec{\omega} \times \vec{R}'_\alpha)^2. \end{aligned} \quad (19.8)$$

Введем вектор момента количества движения ядер как $\vec{L} = \sum_{\alpha=1}^M \vec{L}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^M \vec{R}'_\alpha \times \vec{p}''_\alpha = \sum_{\alpha=1}^M \vec{R}'_\alpha \times (M_\alpha \vec{v}''_\alpha)$,

$$(19.9)$$

и тензор инерции как матрицу вида:

$$I = \sum_{\alpha=1}^M I_\alpha = \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \begin{pmatrix} Y_\alpha'^2 + Z_\alpha'^2 & -X_\alpha' Y_\alpha' & -X_\alpha' Z_\alpha' \\ -X_\alpha' Y_\alpha' & X_\alpha'^2 + Z_\alpha'^2 & -Y_\alpha' Z_\alpha' \\ -X_\alpha' Z_\alpha' & -Y_\alpha' Z_\alpha' & X_\alpha'^2 + Y_\alpha'^2 \end{pmatrix}, \quad (19.10)$$

где X_α' , Y_α' и Z_α' - проекции радиус-вектора на оси МСК. После преобразования второго и третьего членов (19.8):

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \vec{v}''_\alpha (\vec{\omega} \times \vec{R}'_\alpha) &= \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \vec{\omega} (\vec{R}'_\alpha \times \vec{v}''_\alpha) = \vec{\omega} \sum_{\alpha=1}^M (\vec{R}'_\alpha \times M_\alpha \vec{v}''_\alpha) = \\ &= \vec{\omega} \sum_{\alpha=1}^M \vec{L}_\alpha = \vec{\omega} \vec{L}, \end{aligned} \quad (19.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha (\vec{\omega} \times \vec{R}'_\alpha)^2 &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \vec{\omega}^+ \left(|\vec{R}'_\alpha|^2 I - \vec{R}'_\alpha \vec{R}'_\alpha{}^+ \right) \vec{\omega} = \\ &= \frac{1}{2} \vec{\omega}^+ \left(\sum_{\alpha=1}^M I_\alpha \right) \vec{\omega} = \frac{1}{2} \vec{\omega}^+ I \vec{\omega}, \end{aligned} \quad (19.12)$$

получим выражение для кинетической энергии ядер в форме:

$$T_L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \vec{v}''_\alpha{}^2 + \vec{\omega} \vec{L} + \frac{1}{2} \vec{\omega}^+ I \vec{\omega}. \quad (19.13)$$

Это выражение далее можно привести к выражению для кинетической энергии в форме Гамильтона:

$$T_H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{(\vec{p}''_\alpha)^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} (\vec{J} - \vec{L})^+ I^{-1} (\vec{J} - \vec{L}), \quad (19.14)$$

где $\vec{J} = I \vec{\omega} + \vec{L}$ - полный момент системы (молекулы). В полученной нами формуле первый член отвечает колебательному движению ядер, а второй - вращательному, с поправкой на нежесткость молекулы. Разделить ядерное движение на колебания и вращения возможно только при условии

$$\vec{L} = \sum_{\alpha=1}^M \vec{L}_\alpha = 0 \text{ или}$$

$$\begin{aligned} L_x &= \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \left(Y_\alpha' \frac{dZ_\alpha'}{dt} - Z_\alpha' \frac{dY_\alpha'}{dt} \right) = 0; \\ L_y &= \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \left(Z_\alpha' \frac{dX_\alpha'}{dt} - X_\alpha' \frac{dZ_\alpha'}{dt} \right) = 0; \\ L_z &= \sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \left(X_\alpha' \frac{dY_\alpha'}{dt} - Y_\alpha' \frac{dX_\alpha'}{dt} \right) = 0. \end{aligned} \quad (19.15)$$

Представив колебательное движение ядер как совокупность их смещений относительно равновесного положения: $X_\alpha' = X_{\alpha e}' + dX_\alpha'$, $Y_\alpha' = Y_{\alpha e}' + dY_\alpha'$, $Z_\alpha' = Z_{\alpha e}' + dZ_\alpha'$, систему дифференциальных уравнений (19.15) можно представить в форме:

$$\sum_{\alpha=1}^M M_\alpha \left(Y_{\alpha e}' \frac{dZ_\alpha'}{dt} - Z_{\alpha e}' \frac{dY_\alpha'}{dt} + dY_\alpha' \frac{dZ_\alpha'}{dt} - dZ_\alpha' \frac{dY_\alpha'}{dt} \right) = 0;$$

$$\sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} \left(Z_{\alpha e}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} - X_{\alpha e}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt} + dZ_{\alpha}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} - dX_{\alpha}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt} \right) = 0; \quad (19.16)$$

$$\sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} \left(X_{\alpha e}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt} - Y_{\alpha e}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} + dX_{\alpha}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt} - dY_{\alpha}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} \right) = 0.$$

Если предположить, что смещения ядер относительно равновесного положения малы $dX_{\alpha}'' \rightarrow 0$, $dY_{\alpha}'' \rightarrow 0$, $dZ_{\alpha}'' \rightarrow 0$, то получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} \left(Y_{\alpha e}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt} - Z_{\alpha e}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt} \right) &= 0; \\ \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} \left(Z_{\alpha e}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} - X_{\alpha e}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt} \right) &= 0; \\ \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} \left(X_{\alpha e}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt} - Y_{\alpha e}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} \right) &= 0. \end{aligned} \quad (19.17)$$

Таким образом, разделение колебаний и вращений возможно при выполнении системы условий (19.17), появляющейся в результате требования малости смещений ядер от их равновесного положения. Эти условия носят название условий Экарта.

Воспользовавшись для найденного нами выражения для кинетической энергии (19.14) принципом соответствия с учетом условий Экарта, получим окончательный вид уравнений для вращательного:

$$\frac{1}{2} \hat{J}^+ I^{-1} \hat{J} \chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi) = E_{rot} \chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi), \quad (19.18)$$

и колебательного движения:

$$\left[\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{(\bar{p}_{\alpha}'')^2}{2M_{\alpha}} + E_n(\bar{R}_1'', \dots, \bar{R}_M'') - E_{vib} \right] \chi_{vib}(\bar{R}_1'', \dots, \bar{R}_M'') = 0. \quad (19.19)$$

Рассмотрим вращательное движение молекулы, описываемое уравнением (19.18). Из соображений удобства, направление осей в МСК выбирают таким образом, чтобы матрица тензора инерции I была диагональной. Молекулярную систему координат, выбранную таким образом, называют системой главных осей инерции. В этой системе координат оператор кинетической энергии молекулы будет иметь вид:

$$\hat{T} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_{aa}} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_{bb}} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_{cc}}, \quad (19.20)$$

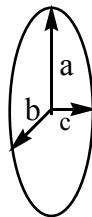
где \hat{J}_a - компоненты полного момента количества движения молекулы, а I_{aa}, I_{bb}, I_{cc} - главные компоненты момента инерции по главным осям a, b и c молекулярной системы координат.

В зависимости от соотношения между компонентами момента инерции I_{aa} , I_{bb} и I_{cc} , молекулы классифицируются на следующие типы (Рис.19.1):

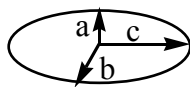
1. асимметрический волчок ($I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$);
2. сферический (или шаровой симметрический) волчок ($I_{aa} = I_{bb} = I_{cc}$);
3. симметрический волчок ($I_{aa} \neq I_{bb} = I_{cc}$ или $I_{aa} = I_{bb} \neq I_{cc}$).

Этот тип молекул подразделяют на два подтипа:

- вытянутый симметрический волчок ($I_{aa} < I_{bb} = I_{cc}$), и

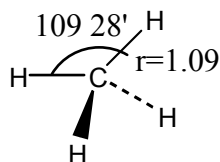


- сплюснутый симметрический волчок ($I_{aa} = I_{bb} < I_{cc}$);



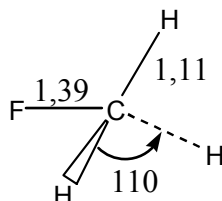
4. линейная молекула ($I_{aa} = 0; I_{bb} = I_{cc}$).

Поясним эту классификацию типов молекул на конкретных примерах. Молекула метана CH_4 является сферическим волчком:



$$I_{aa} = I_{bb} = I_{cc} = 5,3 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 = 2,08 \cdot 10^4 \text{ ат. ед.}$$

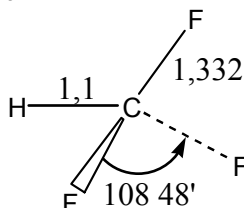
Молекула фторметана CH_3F есть вытянутый симметричный волчок:



$$I_{aa} = 5,3 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 = 2,08 \cdot 10^4 \text{ ат. ед.}$$

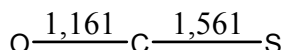
$$I_{bb} = I_{cc} = 32,9 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 = 1,29 \cdot 10^5 \text{ ат. ед.}$$

Сплюснутый симметрический волчок - CF_3H



$$I_{aa} = I_{bb} = 81,1 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 = 3,18 \cdot 10^5 \text{ ат. ед.}; I_{cc} = 149,1 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 = 5,84 \cdot 10^5 \text{ ат. ед.}$$

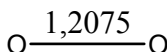
Линейная молекула:



$$I_{aa} = 0$$

$$I_{bb} = I_{cc} = 1,38 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 = 5,40 \cdot 10^5 \text{ ат. ед.}$$

Двухатомная молекула O_2 :



$$I_{aa} = 0$$

$$I_{bb} = I_{cc} = 6,12 \cdot 10^5 \text{ ат. ед.}$$

Моменты инерции молекул для главных осей инерции (a, b, c) приведены в системе СИ и в атомных единицах ($m_e \cdot a_0^2$).

Таким образом, для нелинейных многоатомных молекул вращательная задача при фиксированной геометрии молекулы (жесткая модель) сводится к решению уравнения:

$$\left(\frac{\mathcal{J}_a^2}{I_{aa}} + \frac{\mathcal{J}_b^2}{I_{bb}} + \frac{\mathcal{J}_c^2}{I_{cc}} \right) \chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi) = E_{rot} \chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi), \quad (19.21)$$

где a, b, c - главные оси инерции в системе координат центра масс, выбранные так, что $I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$.

В случае ассиметрических волчков ($I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$) при решении (19.21), компоненты момента \hat{J}_a , \hat{J}_b и \hat{J}_c выражают через углы Эйлера, задающие поворот МСК относительно НСК, после чего разлагают волновую функцию $\chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi)$ по базису:

$$\chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi) = \sum_j c_{ij} \chi_j(\vartheta, \varphi, \chi). \quad (19.22)$$

Тогда, решение (19.21) будет сводиться к решению уже знакомой нам обобщенной проблемы на собственные значения:

$$H \bar{c}_i = E_i S \bar{c}_i. \quad (19.23)$$

Подробнее с технической стороны вопроса можно ознакомиться в монографии [16].

Для других типов волчков решение задачи будет выглядеть несколько проще. Напомним, что вектор углового момента \vec{J} можно задать как в НСК, так и в МСК. При этом величина квадрата его длины \widehat{J}^2 не будет зависеть от выбора системы координат:

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2. \quad (19.24)$$

Связь между компонентами \vec{J} в МСК и НСК задается матрицей направляющих косинусов \hat{c} :

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{xa} & c_{xb} & c_{xc} \\ c_{ya} & c_{yb} & c_{yc} \\ c_{za} & c_{zb} & c_{zc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_a \\ J_b \\ J_c \end{pmatrix}, \quad (19.25)$$

которую можно записать через углы Эйлера и показать, что операторы \widehat{J}^2 , \widehat{J}_z и \widehat{J}_c коммутируют друг с другом. Из коммутации операторов следует, что волновая функция $\chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi)$ должна быть собственной для всех трех операторов. Для оператора \widehat{J}_z собственная функция будет иметь вид $e^{iM\varphi}$, где целое число M будет ее собственным значением, а для оператора \widehat{J}_c - функция $e^{iK\chi}$ с целым собственным значением (или квантовым числом) K :

$$\begin{aligned} \widehat{J}^2 \chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi) &= J(J+1) \chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi), \quad J=0,1,2,\dots; \\ \widehat{J}_z \chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi) &= M \chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi), \quad M=-J, -J+1, \dots, J; \\ \widehat{J}_c \chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi) &= K \chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi), \quad K=-J, -J+1, \dots, J. \end{aligned} \quad (19.26)$$

Следовательно, имеются два квантовых числа, определяющих проекции вектора \vec{J} на ось Z НСК ($M = -J \div J$) и на ось c МСК ($K = -J \div J$), а волновую функцию можно представить как:

$$\chi_{rot}(\vartheta, \varphi, \chi) = e^{iM\varphi} e^{iK\chi} d_{MK}^J(\vartheta). \quad (19.27)$$

В случае сферического волчка ($I_{aa} = I_{bb} = I_{cc}$), собственные функции определяются тремя квантовыми числами J, K и M , а собственные значения (вращательные уровни) не зависят от квантовых чисел K и M , так что каждый уровень вырожден $(2J+1)^2$ раза.

В случае вытянутого волчка ($I_{aa} < I_{bb} = I_{cc} = I$) вращательный гамильтониан будет иметь вид:

$$\widehat{H} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_{aa}} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I}. \quad (19.28)$$

Если к этому гамильтониану прибавить и вычесть $\frac{\hat{J}_a^2}{2I}$, получим:

$$\widehat{H} = \frac{\hat{J}_b^2}{2I} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I} + \frac{\hat{J}_a^2}{2I} - \frac{\hat{J}_a^2}{2I} + \frac{\hat{J}_a^2}{I_{aa}} = \frac{\hat{J}^2}{2I} + \hat{J}_a^2 \left(\frac{1}{2I_{aa}} - \frac{1}{2I} \right). \quad (19.29)$$

Следовательно, энергия вращательных уровней будет определяться значениями двух квантовых чисел J и K :

$$E(JK) = J(J+1) \frac{1}{2I} + K^2 \left(\frac{1}{2I_{aa}} - \frac{1}{2I} \right). \quad (19.30)$$

Для сплющенного волчка ($I = I_{aa} = I_{bb} < I_{cc}$), применив аналогичный прием, получим выражение для энергии вращательных уровней:

$$E(JK) = J(J+1) \cdot \frac{1}{2I} + K^2 \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I} \right). \quad (19.31)$$

В результате для обоих типов симметрических волчков энергии вращательных уровней энергии можно представить посредством корреляционной диаграммы (Рис.19.2).

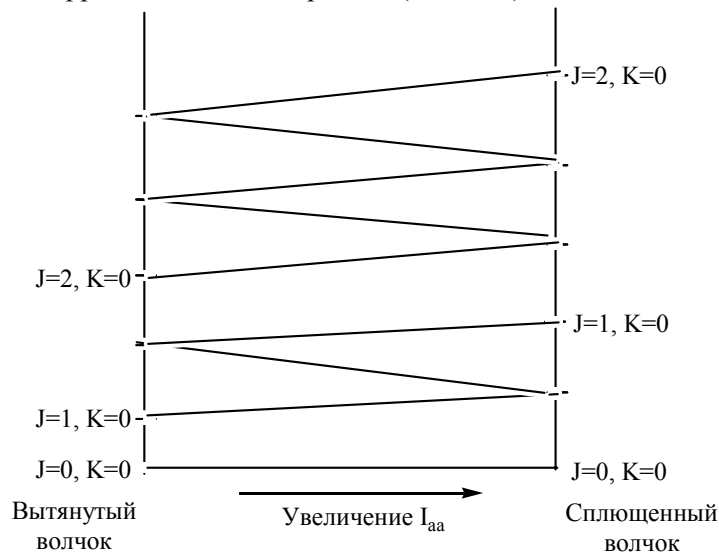


Рис.19.2. Диаграмма уровней энергии для симметрических волчков.

Для симметрических волчков уровням с $J \neq 0$ будут соответствовать $2J+1$ собственных функций различными значениями квантового числа M , одному значению которого будут соответствовать две функции с $K \neq 0$ или одна с $K = 0$. Следовательно, уровни будут вырождены $2(2J+1)$ раз при $K \neq 0$ и $2J+1$ при $K = 0$.

В случае линейной молекулы, включающей более двух атомных ядер, энергии вращательных уровней будут определяться по формуле $E(J) = BJ(J+1)$, аналогичной (18.10), если положить, что геометрия молекулы при вращении не изменяется. Выражение для момента инерции, естественно, должно быть другим:

$$I = \frac{\sum_{i < j} M_i M_j R_{ij}^2}{\sum_i M_i}, \quad (19.44)$$

где R_{ij} - расстояние между атомами i и j , а M_i - массы ядер.

§ 20. Колебательные состояния многоатомных молекул.

Как было показано в предыдущем разделе, для разделения движения ядер на поступательное, колебательное и вращательное, необходимо выполнение условий Экарта (19.2) и (19.17). Если задать координаты ядер молекулы $(x_i, y_i, z_i; i = 1 \div N)$ в произвольной неподвижной (лабораторной) системе координат как набор декартовых смещений $(\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i; i = 1 \div N)$ от равновесной геометрической конфигурации молекулы (x_{ie}, y_{ie}, z_{ie}) , то условия Экарта примут вид:

а) условия неподвижности центра масс при смещениях ядер;

$$\begin{cases} \sum_i^N m_i \Delta x_i = 0, \\ \sum_i^N m_i \Delta y_i = 0, \\ \sum_i^N m_i \Delta z_i = 0, \end{cases} \quad (20.1)$$

б) условия, исключающие вращение молекулы как целого при смещениях ядер;

$$\begin{cases} \sum_i^N m_i (y_{ie} \Delta z_i - z_{ie} \Delta y_i) = 0; \\ \sum_i^N m_i (x_{ie} \Delta y_i - y_{ie} \Delta x_i) = 0; \\ \sum_i^N m_i (z_{ie} \Delta x_i - x_{ie} \Delta z_i) = 0. \end{cases} \quad (20.2)$$

В классической механике выражение для полной энергии ядер будет иметь вид:

$$E = T + V = \sum_i^N \frac{m_i v_i^2}{2} + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N). \quad (20.3)$$

Если, для упрощения вида математических выражений, совокупность декартовых смещений ядер относительно равновесной геометрической конфигурации обозначить как $(\Delta x_i, i = 1, 2, \dots, 3N)$, то при малых смещениях ядер потенциальную функцию $V(\Delta x_i)$ можно представить с точностью до второго порядка малости в виде:

$$V(\Delta x_i) = V(0) + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial \Delta x_i} \right)_0 \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j} \right)_0 \Delta x_i \Delta x_j, \quad (20.4)$$

а кинетическую энергию записать как

$$T = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i \Delta \dot{x}_i^2}{2}. \quad (20.5)$$

Далее, перейдем от набора смещений Δx_i к масс-взвешенным координатам:

$$q_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i, \quad (20.6)$$

в которых полная энергия получит вид:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 + \sum_{i,j}^{3N} \frac{1}{2\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j. \quad (20.7)$$

При переходе от (20.3) к (20.7) мы использовали тот факт, что для всех смещений Δx_i выполняется

условие $\left(\frac{\partial V}{\partial \Delta x_i} \right)_0 = 0$ при $\Delta x_i = 0$, поскольку потенциальная энергия молекулы минимальна для

равновесной геометрической конфигурацией ядер. Введя обозначения $k_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$,

перепишем выражение для полной энергии следующим образом:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} k_{ij} q_i q_j = T + V. \quad (20.8)$$

Запишем уравнения Ньютона ($F_i = m_i a_i$) для движения ядер. Так как сила, действующая по i -ой координате, определяется как $F_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i}$, а ускорение как $\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right) = \ddot{a}_i$, то уравнения Ньютона в

масс-взвешенных координатах получают вид:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$$

или

$$\ddot{q}_i - \sum_{j=1}^{3N} k_{ij} q_j = 0, \quad i = 1 \div 3N. \quad (20.9)$$

Полученная система $3N$ совместных линейных дифференциальных уравнений второго порядка решается подстановкой:

$$q_i = A_i \cos(\omega t + \varepsilon), \quad (20.10)$$

где A_i - амплитуда колебания, ω - его частота, и ε - произвольно выбираемая фаза колебаний.

Подставив q_i в виде (20.10) в систему уравнений (20.9), получим для определения коэффициентов A_i и ω систему линейных уравнений:

$$\sum_{j=1}^{3N} k_{ij} A_j - \omega^2 A_i = 0, \quad i = 1 \div 3N \quad (20.11)$$

или в матричном виде:

$$K\vec{A} - \omega^2 \vec{A} = 0, \quad (20.12)$$

где K - матрица с элементами k_{ij} , \vec{A} - вектор-столбец, составленный из коэффициентов A_i , и ω^2 - положительно определенная матрица собственных значений. Нетривиальное решение этой системы уравнений возможно при условии:

$$\det \left| \widehat{K} - \omega^2 \widehat{I} \right| = 0. \quad (20.13)$$

Решая задачу на собственные значения, получим $3N$ корней ω_i^2 , каждому из которых будет соответствовать вектор \vec{A}_i с элементами A_{ij} ($j = 1 \div 3N$), где первый индекс нумерует корень векового уравнения, а второй координату.

Таким образом, ядра молекулы колеблются около своего положения равновесия с частотами ω_i и амплитудами A_{ij} . При этом частота ω_i и фаза ε , соответствующие i -тому корню векового уравнения (18.16), одинаковы для всех ядер, а амплитуды A_{ij} разные. Так как частоты колебаний и фазы совпадают для всех ядер, то они совершают колебания с частотой ω_i около положения равновесия, достигая своих максимальных и минимальных (нулевых) смещений в одно и то же время. Такие колебания ядер называют нормальными колебаниями, а их частоты - нормальными (фундаментальными) частотами.

Полученные векторы \vec{A}_i из решения (20.12) для каждого корня ω_i^2 задают переход к новым (нормальным) координатам $Q_i = \sum_{j=1}^{3N} A_{ij} q_j$, в которых кинетическая и потенциальная энергии приводятся к диагональному виду:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{Q}_i^2, \quad V = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \omega_i^2 Q_i^2. \quad (20.14)$$

Соответственно в нормальных координатах Q уравнения движения ядер запишутся в виде:

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0, \quad i = 1 \div 3N, \quad (20.15)$$

где $Q_i = N_i \cos(\omega_i t + \delta_i)$, а N_i и δ_i - произвольные постоянные. Таким образом, в нормальных координатах колебательное движение ядер можно рассматривать как совокупность независимых друг от друга колебаний.

При решении векового уравнения (20.13) пять корней ω_i^2 в случае линейных молекул или шесть - в случае нелинейных должны быть нулевыми, так как потенциальная энергия ядер зависит только от внутренней конфигурации молекулы и не меняется при поступательном и вращательном движении молекулы как целого. Соответствующие этим координаты определяются из условий Экарта (20.1) и (20.2), а оставшиеся $3N-6(5)$ нормальных координат определяют колебательное движение ядер молекулы.

В нормальных координатах Q_i ($i = 1, \dots, K$), где $K=3N-5$ для линейных молекул и $K=3N-6$ для нелинейных, уравнение Шрёдингера для колебаний ядер молекулы будет иметь вид:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^K \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^K \omega_i^2 Q_i^2 \Psi = E_v \Psi, \quad (20.16)$$

где E_v - колебательная энергия. Так как гамильтониан в нормальных координатах есть сумма гамильтонианов, зависящих только от одной из координат Q_i :

$$\widehat{H}(Q_1, \dots, Q_K) = \widehat{H}(Q_1) + \widehat{H}(Q_2) + \dots + \widehat{H}(Q_K), \quad (20.17)$$

то волновая функция может быть представлена как произведение сомножителей:

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_K) = \Psi_1(Q_1) \cdot \Psi_2(Q_2) \cdot \dots \cdot \Psi_K(Q_K), \quad (20.18)$$

в котором функции $\Psi_i(Q_i)$ есть собственные функции гармонических осцилляторов, для которых энергия уровней зависит от индивидуальных квантовых чисел v_i :

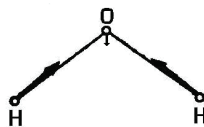
$$E_i = \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right), \quad v_i = 0, 1, \dots \quad (20.19)$$

В этом случае энергия колебательного уровня будет суммой энергий нормальных колебаний с частотами ω_i :

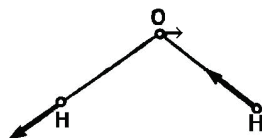
$$E_{v_1, v_2, \dots, v_K} = \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \dots + \omega_K \left(v_K + \frac{1}{2} \right). \quad (20.20)$$

Для рассмотрения колебаний ядер удобно использовать так называемые естественные координаты, выбираемые как отклонения от равновесных межъядерных расстояний (R_{ei}), плоских углов (α_{ei}) и торсионных (диэдральных) углов (δ_{ei}). Переход от декартовых координат к естественным внутренним координатам достаточно сложен, хотя имеет четкий алгоритм и быстро выполняется с помощью вычислительных машин. Например, для молекулы H_2O ($3N-6=3 \cdot 3-6=3$) в качестве естественных координат можно выбрать координаты $\Delta r_1 = |r_{e1} - r_1|$, $\Delta r_2 = |r_{e2} - r_2|$ и $\Delta \alpha = |\alpha_e - \alpha|$, где r_{e1} и r_{e2} - равновесные межъядерные расстояния O-H, а α_e - равновесный угол. Нормальные колебания молекулы воды изображают схематически следующим образом:

$$Q_1 = N_1 (\Delta r_1 + \Delta r_2) \quad \omega_1 = 3650$$



$$Q_2 = N_2 (\Delta r_1 - \Delta r_2) \quad \omega_3 = 3756$$



$$Q_3 = N_3 \Delta \alpha \quad \omega_2 = 1595$$

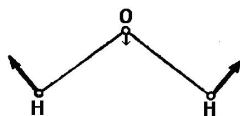


Рис.20.1. Формы нормальных колебаний молекулы H_2O .

Нормальные колебания, связанные с изменениями длин связей молекулы, принято называть валентными колебаниями, а колебания, соответствующие изменению углов между связями, – деформационными. В рассмотренном нами примере молекулы воды, первое и третье колебания с частотами ω_1 и ω_3 являются валентными, а колебание с частотой ω_2 – деформационным.

Самый нижний колебательный уровень соответствует нулевым значениям квантовых чисел $\nu_i = 0$ и обозначается, как $E(0, 0, \dots, 0)$. Этот уровень принято называть основным колебательным уровнем. Если одно из нормальных колебаний соответствует $\nu_i = 1$, а все остальные квантовые числа равны нулю, то этот уровень называют фундаментальным и обозначают как $E(0, \dots, 1, \dots, 0)$. Энергия перехода с этого уровня на основной будет равна фундаментальной частоте ω_i . Колебательные уровни, для которых только одно из квантовых чисел ν_i больше единицы, называют обертонными уровнями, а уровни с несколькими ν_i , отличными от нуля, принято именовать составными или комбинационными.

В случае молекул с высокой симметрией ядерного остова появляются вырожденные колебательные уровни. Так, например, для молекул с числом осей вращений (или отражений), большим трех, появляются дважды вырожденные колебания (одной частоте соответствуют две колебательные функции), а для октаэдрических и кубических молекул кратность вырождения уровней достигает трех.

Выше мы рассмотрели модель гармонических колебаний молекулы. В действительности такая модель хорошо работает только для нижних колебательных уровней молекул с достаточно жесткими связями, т.е. с потенциалами, для которых смещения ядер от положения равновесия достаточно малы. Для возбужденных колебательных состояний, а также для молекул с большими амплитудами колебаний такое приближение оказывается непригодным и необходимо учитывать в разложении потенциала члены более высоких порядков. В этом случае колебательное движение уже бессмысленно приводить к задаче о гармоническом осцилляторе для каждой нормальной координаты молекулы и приходится переходить к моделям связанных колебаний или решать уравнение Шредингера с реальными потенциалами численно. Кроме того, в действительности колебания молекул связаны с вращением молекулы, так что обычно наблюдают в спектрах колебательно-вращательные переходы.