

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Основные понятия	4
1.1 Типы переходов.....	4
1.2 Частоты линий.....	5
1.3 Интенсивности спектральных линий и полос.....	5
1.4 Принцип Борна-Оппенгеймера.....	7
2. Двухатомная молекула.....	8
2.1 Приближенное описание.....	8
2.2 Гармонический осциллятор.....	9
2.3 Жесткий ротатор.....	10
2.4 Уточнение моделей.....	12
2.4.1 Ангармонический осциллятор.....	12
2.4.2 Колебательно-вращательные взаимодействия.....	13
2.4.3 Осциллятор Морзе.....	14
2.5 Колебательно-вращательный спектр.....	14
3. Электронные спектры молекул.....	16
3.1 Уровни и состояния.....	16
3.2 Ядерный спин.....	17
3.3 Структура электронных состояний.....	17
3.4 Симметрия электронных состояний.....	18
3.5 Связь вращения и электронного движения.....	19
3.5.1 Случай связи Гунда <i>a</i>	19
3.5.2 Случай связи Гунда <i>b</i>	19
3.5.3 Разрыв связи: Λ -удвоение.....	20
3.5.4 Переход от типа <i>a</i> к типу <i>b</i>	20
3.6 Переходы в электронных спектрах.....	20
3.6.1 Переходы между электронными состояниями.....	20
3.6.2 Колебательные переходы.....	21
3.6.3 Правила отбора для вращательных переходов в электронных спектрах.....	23
3.7 Электронно-колебательно-вращательные спектры.....	24
3.7.1 Полосы Σ - Σ	24
3.7.2 Полосы Π - Σ	25
3.7.3 Полосы Π - Π	27

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Молекулярные спектры обычно гораздо сложнее спектров атомов. Это связано с тем, что энергия молекулы зависит не только от движения электронов, но и от относительного движения ядер входящих в нее атомов, и от вращения молекулы как целого. Все эти виды движения могут проявляться в спектрах, причем одновременно, и это сильно усложняет молекулярные спектры.

Основными понятиями, которыми мы будем оперировать при изучении спектров, являются характеристики молекулярных состояний и переходов между ними. Как правило, мы будем иметь дело с дискретными состояниями молекулярных систем, для которых можно ввести понятие энергии соответствующего уровня E_i . Кроме этого, состояние можно характеризовать степенью вырождения g_i , которая определяется числом состояний с одинаковой энергией, и волновой функцией ψ_i , определяющей вероятность найти частицу в этом состоянии. Все эти характеристики можно найти из решения уравнения Шредингера

$$H\psi = E\psi,$$

где $H = T + V$ – гамильтониан системы, который определяется ее кинетической и потенциальной энергией.

И, наконец, важной характеристикой состояния является его заселенность P_i , которая определяется как

$$P_i = g_i \exp(-E_i / kT) Q^{-1},$$

где величина $Q = \sum_i g_i \exp(-E_i / kT)$ называется статистической суммой.

1.1 Типы переходов

Между квантовыми состояниями молекул возможны переходы различных типов, из

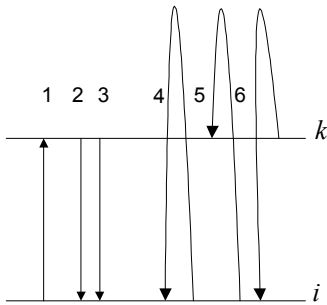


Рис. 1. Типы радиационных переходов. 1 – поглощение (B_{ik}), 2 – испускание (A_{ki}), 3 – вынужденное испускание (B_{ki}), 4 – рассеяние, 5 – стоксовское и антистоксовское комбинационное рассеяние.

которых мы будем изучать только радиационные, т.е. сопровождающиеся испусканием (спонтанным или вынужденным), поглощением или рассеянием квантов. Такие переходы изображены на рис. 1. Нужно отметить, что переходы с испусканием бывают спонтанные (их вероятность определяется коэффициентом Эйнштейна A_{ik}) и вынужденные (их вероятность определяется коэффициентом Эйнштейна B_{ik}). В последнем случае их число зависит от мощности падающего излучения. Число переходов в поглощении всегда определяется падающим излучением, их вероятность определяется коэффициентом Эйнштейна B_{ki} .

Рассмотрим подробнее процесс рассеяния. Если на среду падает электромагнитная волна с частотой ν_0 и электрическим вектором $E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$, под действием этой волны на молекуле индуцируется дипольный момент

$$M = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (1)$$

где α – поляризуемость молекулы, являющаяся, вообще говоря, тензорной величиной. Важным моментом является то, что поляризуемость молекулы периодически меняется во времени с частотами ее собственных колебаний, поскольку она зависит от расположения атомов друг относительно друга. Таким образом, поляризуемость является функцией координат атомов молекулы, которые периодически меняются с частотами ее собственных колебаний ν_k :

$$\alpha(q_k) = \alpha_0 + \sum_k (d\alpha/dq_k)_0 q_k \cos 2\pi\nu_k t + \dots \quad (2)$$

где $q_k \cos 2\pi\nu_k t$ – смещения атомов от положения равновесия.

Если подставить разложение (2) в выражение (1), то легко убедиться в следующих частотных характеристиках индуцированного дипольного момента системы, который является источником вторичного электромагнитного излучения, формирующего спектр рассеяния. Первый член (2) дает изменение M во времени с частотой ν_0 (рассеяние релеевского типа), второй – с частотами $(\nu_0 + \nu_k)$ и $(\nu_0 - \nu_k)$. Второму члену разложения (2) соответствуют спектры комбинационного рассеяния, полосы которого смещены на частоты $\pm\nu_k$. Высокочастотная компонента рассеяния является стоксовской, а низкочастотная – антистоксовской. С квантово-механической точки зрения при стоксовском рассеянии часть рассеянного кванта расходуется на возбуждение молекулы, а при антистоксовском рассеянии молекула отдает свою энергию рассеянному кванту.

1.2 Частоты линий

Все переходы в спектрах поглощения характеризуются частотой $\nu_{fi} = (E_f - E_i)/h$ (или длиной волны $\lambda = c/\nu$) и интенсивностью соответствующей линии. В приведенном определении частоты ее размерностью является сек^{-1} или гц . В молекулярной спектроскопии часто для характеристики частоты используется волновое число $\bar{\nu} = \lambda^{-1} = \nu/c$ с размерностью см^{-1} . Поскольку в нашем изложении будет использоваться только такая величина, если специально не оговорено обратное, мы для простоты будем называть ее частотой и обозначать ν . Иногда в изложении теоретического материала бывает удобно ввести циклическую частоту $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$, эту переменную мы также будем часто использовать.

Для спектров комбинационного рассеяния частота рассеянного света ν_s связана как с энергией внутримолекулярных переходов, так и с частотой падающего света ν_0 . Энергия рассеянного кванта равна

$$h\nu_s = h\nu_0 \pm (E_f - E_i).$$

Частота внутримолекулярных переходов в этом случае определяется как

$$\nu_{fi} = \frac{(E_f - E_i)}{hc} = \pm(\nu_0 - \nu_s).$$

Положительные смещения, при которых происходит возбуждение молекулы за счет части рассеянного кванта, называются стоксовым рассеянием. Отрицательные смещения, при которых молекула отдает часть своей энергии рассеянному кванту, называется антистоксовым рассеянием.

Шкала электромагнитных волн. В зависимости от типа движения молекулы, которое возбуждается при переходах, линии спектров поглощения и испускания попадают в существенно разные спектральные области. Электронные спектры молекул располагаются в ультрафиолетовой (УФ) и реже в видимой области. Колебательные спектры (колебательно-вращательные) попадают в среднюю инфракрасную (ИК) область. Вращательные спектры наблюдаются в длинноволновой ИК и микроволновой областях. Область, где расположены спектры комбинационного рассеяния, зависит от частоты возбуждающего света. Обычно это видимая область спектра.

1.3 Интенсивности спектральных линий и полос

Интенсивности линий мы рассмотрим на примере линии поглощения, которой соответствует переход $E_i \rightarrow E_f$ с частотой $\nu_{fi} = (E_f - E_i)/hc$. Число таких переходов N_{fi} в единицу времени для единичного объема газа будет пропорционально плотности частиц n , заселенности начального уровня и вероятности перехода. Последняя определяется произведением ко-

коэффициента Эйнштейна B_{fi} , который определяет вероятность перехода при единичной плотности падающей энергии, на плотность падающего излучения ρ_{fi} на частоте перехода. Таким образом,

$$N_{fi} = nP_i B_{fi} \rho_{fi}$$

а поглощенная за счет этих переходов энергия будет

$$I_{fi} = nP_i B_{fi} \rho_{fi} \cdot \hbar \omega_{fi}$$

Однако этот процесс всегда сопровождается еще одним - переходами с верхнего уровня E_f , отвечающими вынужденному испусканию; за счет этого поглощенная энергия уменьшается. Вероятность этих переходов будет такая же, как и переходов с поглощением, поскольку $B_{if} = B_{fi}$ (для невырожденных состояний). В результате этих двух процессов поглощенная энергия окажется равной

$$I_{fi} = n(P_i - P_f) B_{fi} \rho_{fi} \cdot \hbar \omega_{fi}.$$

Величина коэффициента Эйнштейна определяется молекулярными характеристиками и типом радиационного взаимодействия излучения с молекулярной системой, т.е. переходы бывают дипольные, квадрупольные, магнитные дипольные и т.д. В рамках классической электродинамики поглощенная энергия пропорциональна квадратам фурье-амплитуд изменяющихся во времени мультиполей (дипольного (**M**), квадрупольного (**Q**), магнитного дипольного (**μ**) и т.д. моментов). При квантово-механическом рассмотрении величины коэффициента Эйнштейна оказываются пропорциональными квадратам матричных элементов соответствующих мультиполей; например, для дипольного поглощения

$$\mathbf{M}_{fi} = \int \psi_f^* \mathbf{M} \psi_i dt.$$

а коэффициент Эйнштейна для дипольных переходов будет

$$B_{fi} = (8\pi^3 / 3h^2) |\mathbf{M}_{fi}|^2.$$

Из этого выражения видно, что условием наблюдаемости (оптической активности) переходов в спектрах дипольного поглощения является ненулевая величина матричного элемента дипольного момента. Это условие является основой для определения правил отбора оптических переходов.

При исследовании спектров измеряемой величиной является коэффициент поглощения K_{fi} , который для тонкого слоя равен отношению поглощенной энергии к падающей (I_{fi}/ρ_{fi}). Для газа единичной плотности точное квантово-механическое выражение для коэффициента поглощения будет

$$K_{fi} = \frac{8\pi^3 \nu_{fi}}{3hc} n_L \left(\frac{P_i}{g_i} - \frac{P_f}{g_f} \right) \sum_{s,s'} |\mathbf{M}_{fi}^{s,s'}|^2,$$

где n_L – число Лосмидта, а индексы s, s' нумеруют вырожденные состояния уровней f и i . В практических приложениях эта величина определяется как интегральный коэффициент поглощения:

$$K_{fi} = \int_{\text{по линии}} k(\nu) d\nu$$

где $k(\nu)$ – спектральный коэффициент поглощения, который входит в закон Ламберта-Бееера.

Интенсивность полос в спектрах рассеяния определяется похожим способом, только нужно принять во внимание, что интенсивность рассеяния пропорциональна четвертой степени частоты рассеянного света. Кроме того, вместо матричного элемента дипольного момента в выражение для интенсивности входит матричный элемент поляризуемости молекулы, ибо, как говорилось выше, именно он определяет величину индуцированного падающим полем дипольного момента. В результате интенсивность полос комбинационного рассеяния будет пропорциональна

$$I_{fi} \propto (v_0 \pm v_{fi})^4 n (P_i / g_i) \sum_{s,s'} \left| \bar{a}_{fi}^{s,s'} \right|^2.$$

1.4 Принцип Борна-Оппенгеймера

Этот принцип позволяет упростить решение уравнения Шредингера и расчет спектров. Он основан на том, что скорости электронного, колебательного и вращательного движений в молекуле существенно отличаются по величине.

Сравним скорости электронного и колебательного движения в молекуле. Будем рассматривать движение электронов как их колебания около ядра в приближении гармонического осциллятора, для колебательного движения также используем модель гармонического осциллятора. Тогда

$$\omega_{\text{эл}} = \sqrt{\frac{k_{\text{эл}}}{\mu_{\text{эл}}}}, \quad \omega_{\text{кол}} = \sqrt{\frac{k_{\text{кол}}}{\mu_{\text{яд}}}},$$

где μ – приведенная масса:

$$\mu_{\text{эл}} = \frac{m_{\text{эл}} m_{\text{яд}}}{m_{\text{эл}} + m_{\text{яд}}} \cong m_{\text{эл}}, \quad \mu_{\text{яд}} = \frac{m_{\text{яд}} m_{\text{эл}}}{m_{\text{яд}} + m_{\text{эл}}} \cong m_{\text{эл}}$$

Силовые постоянные для колебаний электронов и ядер образованы кулоновскими взаимодействиями ядер и электронов и близки по порядку величины, поэтому мы можем приближенно считать $k_{\text{эл}} = k_{\text{яд}} = k$. В то же время приведенные массы колебаний электронов близки к массе электрона m_e , а масса ядер обычно превышает массу протона m_p в десятки раз. Таким образом, отношение $m_{\text{яд}} / m_{\text{эл}} \approx 10000$, а отношение частот $\omega_{\text{эл}} / \omega_{\text{кол}} \approx 100$.

Сравним теперь скорости движения электронов и вращения молекулы, при этом будем описывать эти движения моделью жесткого ротатора. Тогда

$$\omega_{\text{эл}} = \frac{P_{\text{эл}}^2}{2\mu_{\text{эл}} r_{\text{эл}}^2}, \quad \omega_{\text{вр}} = \frac{P_{\text{вр}}^2}{2\mu_{\text{яд}} r_{\text{яд}}^2}.$$

В квантовой механике при малых возбуждениях для любых моментов справедливо $P^2 \approx \hbar^2$, поэтому можно принять $P_{\text{эл}}^2 = P_{\text{вр}}^2$. Расстояния ядро-электрон и ядро-ядро близки к атомному размеру a_0 и также могут быть приняты равными. Тогда отношение частот будет равно отношению приведенных масс, которые были определены выше, т.е. $\omega_{\text{эл}} / \omega_{\text{вр}} \approx 10000$. Объединяя оба соотношения, получим

$$\omega_{\text{эл}} : \omega_{\text{кол}} : \omega_{\text{вр}} \approx 10000 : 100 : 1.$$

Это соотношение позволяет сделать вывод о значительной разнице в скоростях трех рассмотренных движений. На основании этого при решении спектроскопических задач можно сделать следующие приближения:

1. Задачу о движении электронов можно решать при фиксированном положении ядер.
2. Задачу о движении ядер можно решать для усредненного распределения электронов.
3. Задачу о вращении молекулы можно решать для среднего (эффективного) расстояния между ядрами.

2. ДВУХАТОМНАЯ МОЛЕКУЛА

2.1 Приближенное описание

Для описания квантовых состояний молекул необходимо решить уравнение Шредингера. Однако для этого нужно, прежде всего, определить операторы кинетической и потенциальной энергии. Мы начнем с основного электронного состояния молекулы.

Потенциальная энергия молекулы зависит от расстояния между ядрами. Обозначим её $V(r)$, где r – межядерное расстояние (рис. 2). При $r \rightarrow 0$ $V(r) \rightarrow \infty$, это область отталкивания. При больших r мы попадаем в область притяжения, и при $r \rightarrow \infty$ можно принять, что $V(r) \rightarrow 0$. Это соответствует диссоциации молекулы на нейтральные атомы или ионы. Тогда в точке равновесия r_e энергия молекулы отрицательна, ее величина обозначается D_e .

Гамильтониан молекулы определяется как $H = T + V(r)$, где T – оператор кинетической энергии. В сферических координатах он имеет вид

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\vartheta, \varphi} \right),$$

где $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведенная масса атомов молекулы, Δ , Δ_r , $\Delta_{\vartheta, \varphi}$ – оператор Лапласа и его радиальная и угловая части. Воспользовавшись принципом Борна-Оппенгеймера, заменим в угловой части, отвечающей вращению молекулы, межатомное расстояние r на его эффективное значение r_{eff} , тогда переменные в уравнении Шредингера разделяются. Если искать полное решение в виде:

$$\psi = \psi_{\vartheta, \varphi} \psi_r, \quad E = E_{\vartheta, \varphi} + E_r,$$

мы получим для радиальной части, описывающей колебания,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(r) \right) \psi_{\nu} = E_{\nu} \psi_{\nu}$$

и для угловой части, описывающей вращение молекулы

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Delta_{\vartheta, \varphi} \psi_r = E_r \psi_r,$$

где $I = \mu r_{eff}^2$ – эффективный момент инерции.

Для решения колебательной задачи следует определить потенциальную функцию $V(r)$. Поскольку в общем случае она неизвестна, разложим ее в ряд около положения равновесия r_e и ограничимся квадратичным членом:

$$V(r) = V(r_e) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots,$$

Следует отметить, что первый член разложения не влияет на решение уравнения, а второй равен нулю, т.к. представляет собой величину силы в положении равновесия. Поскольку для двухатомной молекулы колебательная задача одномерна, это уравнение можно представить в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi_{\nu}}{\partial x^2} + \frac{kx^2}{2} \psi_{\nu} = E_{\nu} \psi_{\nu},$$

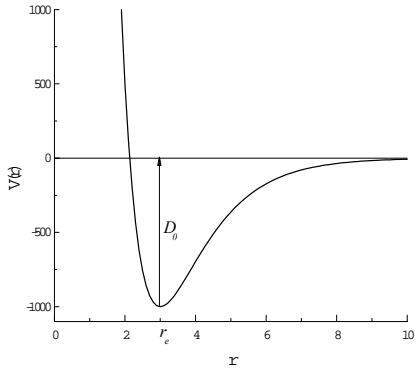


Рис. 2. Потенциальная энергия двухатомной молекулы

где $k = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right|_{r=r_e}$, $x = r - r_e$. Видно, что эта часть уравнения свелась к уравнению для гармонического осциллятора.

2.2 Гармонический осциллятор

Как известно, решение классической задачи о гармоническом осцилляторе ($\mu \ddot{x} + kx = 0$) дает частоту его колебания: $\omega_e = \sqrt{k/\mu}$, где индекс e обозначает положение равновесия. Воспользуемся этим решением, чтобы записать квантовое уравнение как

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi_\nu}{\partial x^2} + \frac{\mu\omega_e^2 x^2}{2} \psi_\nu = E_\nu \psi_\nu.$$

Разделив обе части уравнения на $\hbar\omega_e/2$ и подставив $x^2 = \hbar\xi^2/\mu\omega_e$, можно привести уравнение к виду

$$\psi_\nu'' + \xi^2 \psi_\nu = (2E_\nu/\hbar\omega_e) \psi_\nu.$$

Это уравнение имеет ограниченные на бесконечности решения только при целых нечетных значениях величины $2E_\nu/\hbar\omega_e$, что задает значения колебательной энергии:

$$E_\nu = \hbar\omega_e(\nu + 1/2), \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

т.е. гармонический осциллятор обладает набором равноотстоящих (эквидистантных) уровней, причем его нулевая энергия ($\nu = 0$) не равна нулю.

Волновые функции гармонического осциллятора будут

$$\psi_\nu(\xi) = \left(\frac{\mu\omega_e}{\pi\hbar}\right)^{1/4} (2^\nu \nu!)^{-1/2} e^{-\xi^2/2} H_\nu(\xi),$$

где $H_\nu(\xi)$ - полиномы Эрмита. Первые полиномы имеют вид:

$$\begin{aligned} H_0 &= 1 & H_2 &= 4\xi^2 - 2 \\ H_1 &= 2\xi & H_3 &= 8\xi^3 - 12\xi \end{aligned}$$

Важно отметить, что эти полиномы обладают свойством четности, т.е. полиномы с четным индексом – четные функции ξ , а с нечетным – нечетные.

Чтобы определить, какие переходы в спектре гармонического осциллятора можно наблюдать, нужно рассчитать матричные элементы переходов. В дипольном приближении нужно найти

$$M_{\nu'\nu''} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\nu'}^*(x) M(x) \psi_{\nu''}(x) dx.$$

В общем виде функция $M(x)$ неизвестна, поэтому мы, как и для потенциала, воспользуемся ее разложением в ряд около положения равновесия:

$$M(x) = M(0) + \left. \frac{\partial M}{\partial x} \right|_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \right|_{x=0} \cdot x^2 + \dots$$

Будем подставлять члены этого разложения в матричный элемент. Первый член - константа, и вследствие ортонормированности волновых функций мы получим, что $\Delta\nu = \nu' - \nu'' = 0$. Этот член дает вклад в интенсивность вращательного спектра. Второй член разложения приведет к интегралу

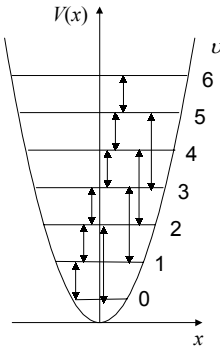


Рис. 3. Уровни и переходы гармонического осциллятора

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \xi H_{\nu'}(\xi) H_{\nu''}(\xi) d\xi,$$

который из-за свойств четности полиномов Эрмита равен нулю при четных $\Delta\nu$. Использование рекуррентных соотношений для полиномов позволяет уточнить правила отбора по колебательному квантовому числу $\Delta\nu = \pm 1$ и определить величину матричного элемента для координаты:

$$\langle \nu' | x | \nu'' \rangle = \sqrt{(\nu'' + 1) \frac{\hbar}{2\mu\omega}}.$$

Таким переходам в поглощении будет отвечать полоса основного тона $1 \leftarrow 0$ с частотой ω и полосы горячих переходов $\nu+1 \leftarrow \nu$ с той же частотой.

Следующий член разложения дипольного момента приведет к правилам отбора $\Delta\nu = \pm 2$, и, таким образом, будет определять интенсивность первого обертона (переход $2 \leftarrow 0$) с частотой 2ω , следующий - второго обертона (переход $3 \leftarrow 0$) с частотой 3ω и т.д.

2.3 Жесткий ротатор

Модель жесткого ротатора предполагает, что момент инерции I молекулы не меняется при увеличении скорости ее вращения. В этом случае уравнение Шредингера для вращательных волновых функций имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Delta_{\vartheta, \varphi} \Psi_r = E_r \Psi_r$$

Решения этого уравнения, удовлетворяющие граничным условиям, существуют при

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1),$$

где J – квантовое число полного механического момента (момента импульса), совпадающее с вращательным квантовым числом для большинства двухатомных молекул в основном состоянии. Видно (см. рис.4), что уровни энергии ротатора не эквидистантны, а разбегаются квадратично, и нулевой уровень отвечает нулевой энергии.

Важно отметить, что, в отличие от задачи о гармоническом осцилляторе, при переходах между различными уровнями ротатора изменения энергии существенно отличаются по величине. При этом одинаковыми порциями изменяется момент импульса молекулы.

В молекулярной спектроскопии энергию уровней часто выражают в виде термов F , используя единицы волновых чисел см^{-1} . В этом случае

$$F_r(J) = BJ(J+1), \quad B = \frac{h}{8\pi^2 cI}.$$

Величина B называется вращательной постоянной молекулы. Волновые функции жесткого ротатора представляют собой сферические гармоники

$$Y_J^m(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi} \frac{(J-m)!}{(J+m)!}} P_J^{|m|}(\cos\vartheta) e^{\pm i|m|\varphi},$$

где $P_J^{|m|}(\cos\vartheta)$ – присоединенные полиномы Лежандра, а m – магнитное квантовое число, отвечающее числу возможных проекций вектора \mathbf{J} на ось z лабораторной системы координат. Это число принимает значения $m = -J, \dots, 0, \dots, J$, всего $2J+1$ значений, т.е. вращательные уров-

ни вырождены с кратностью $g_J = 2J + 1$. Нужно отметить, что полиномы Лежандра обладают свойством четности по индексу J , как и полиномы Эрмита.

При определении правил отбора для вращательных переходов следует рассмотреть матричные элементы компонент вектора дипольного момента \mathbf{M} . Это удобно сделать в сферической системе координат, образовав компоненты

$$M_0 = M_z, \quad M_{\pm 1} = 2^{-1/2}(M_x \pm iM_y).$$

Эти компоненты будут равны:

$$M_0 = M \cos \vartheta, \quad M_{\pm 1} = M \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}.$$

Все три компоненты можно выразить одной формулой:

$$M_{\mu} = \sqrt{4\pi/3} M Y_1^{\mu}(\vartheta, \varphi).$$

Это приводит к следующим матричным элементам:

$$\iint_{\pi, 2\pi} Y_{J'}^{m'}(\vartheta, \varphi) Y_1^{\mu}(\vartheta, \varphi) Y_{J''}^{m''}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

которые не равны нулю, если сумма нижних индексов четная и для них выполняются правила треугольника $|J' - J''| \leq 1 \leq J' + J''$, т.е. мы получим правила отбора $\Delta J = \pm 1$. Поскольку сумма верхних индексов должна быть равна нулю, мы получим также $\Delta m = 0 (M_z)$, $\Delta m = \pm 1 (M_x, M_y)$.

Различия в правилах отбора по числу m для разных компонент дипольного момента существенны только в том случае, если есть выделенное направление (внешние поля). Для обычных расчетов можно принять все оси эквивалентными и проводить расчеты для компоненты M_z . При таких условиях можно просуммировать матричные элементы переходов с уровней с разными m , это дает для величин матричных элементов

$$\sum_{m, \mu} \langle J', m | M_{\mu} | J'', m' \rangle^2 = M^2 (J'' + 1) \quad \Delta J = +1$$

$$\sum_{m, \mu} \langle J', m | M_{\mu} | J'', m' \rangle^2 = M^2 J'' \quad \Delta J = -1$$

Теперь мы можем рассчитать спектр поглощения ($\Delta J = +1$) жесткого ротатора. Частоты в спектре будут равны:

$$\nu_J = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1),$$

а общая формула для интенсивностей линий с начальным уровнем J будет иметь вид:

$$K_J = \frac{8\pi^3 \nu_J}{3hc} n_L \left(\frac{P_J}{g_J} - \frac{P_{J+1}}{g_{J+1}} \right) \sum_{m, m'} |M_{J, J+1}^{m, m'}|^2,$$

причем заселенности P_J выражаются формулой

$$P_J = (2J+1) \exp[-BhcJ(J+1)/kT] / Q.$$

В большом числе случаев вращательные частоты молекул при комнатной температуре много меньше kT ($Bhc(J+1) \ll kT$). В этом случае можно сделать несколько приближений. При вычислении статсуммы Q можно суммирование заменить интегрированием. Тогда

$$Q = \sum_J (2J+1) \exp\left[-\frac{BhcJ(J+1)}{kT}\right] \approx \int_0^{\infty} 2x \exp\left[-\frac{Bhc x^2}{kT}\right] dx = \frac{kT}{Bhc},$$

и выражение для интенсивности можно привести к виду:

$$K_J = n_L \frac{16\pi^3 B^2 (J+1)^2}{3kT} e^{-\frac{BhcJ(J+1)}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{2Bhc(J+1)}{kT}} \right) M^2$$

Экспоненту в скобках разложим в ряд, ограничившись первым членом. После этого получим

$$K_J = n_L \frac{32hc\pi^3 B^3 (J+1)^3}{3(kT)^2} e^{-\frac{BhcJ(J+1)}{kT}} M^2.$$

Из этого выражения видно, что сначала интенсивность линий с ростом J возрастает как J^3 , в дальнейшем начинает убывать, и при больших J она падает как функция Гаусса (см. рис. 5).

Полную интенсивность всех линий вращательного спектра рассчитаем, воспользовавшись тем же приемом, как и при вычислении статистической суммы. При этом получим, что

$$\begin{aligned} \sum_J (J+1)^3 \exp\left[-\frac{BhcJ(J+1)}{kT}\right] &\approx \\ \approx \int_0^\infty x^3 \exp\left[-\frac{Bhc x^2}{kT}\right] dx &= \frac{1}{2} \left(\frac{kT}{Bhc}\right)^2 \end{aligned}$$

Используя это соотношение при суммировании интенсивностей всех линий, получим

$$\sum_J K_J = n_L \frac{16\pi^3 M^2 B}{3hc}$$

Интересно отметить, что полная интенсивность вращательной ветви не зависит от температуры.

2.4 Уточнение моделей

2.4.1 Ангармонический осциллятор

Уточнением использованных ранее моделей является учет ангармоничности колебаний молекул, т.е. учет более высоких, чем квадратичный, членов разложения потенциальной функции $V(r)$. Запишем это разложение как:

$$V = V_0 + W, \quad V_0 = kx^2 / 2, \quad W = gx^3 + hx^4 + \dots,$$

тогда уравнение Шредингера будет

$$(H_0 + W)\psi = E\psi, \quad H_0 = T + V_0.$$

Это уравнение можно решать стандартными методами теории возмущений, которая дает решения в виде поправок к энергии $E^{(0)}$ и волновым функциям $\psi^{(0)}$ невозмущенной задачи:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \dots$$

Первая поправка к энергии имеет вид

$$E_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^{(0)*} W(x) \psi_n^{(0)} dx = W_{nn}.$$

Когда мы подставим члены ряда, вклад первого, кубического слагаемого благодаря симметрии волновых функций невозмущенной задачи окажется равным нулю. Ненулевой

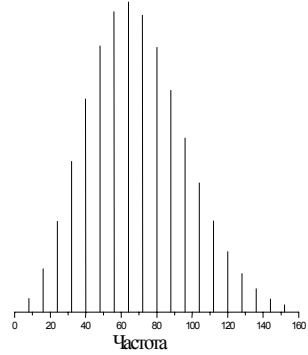


Рис. 5. Интенсивности линий вращательного спектра

вклад даст только следующий, квартичный член разложения. По этой причине нужно учесть и следующую поправку:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$

Среди недиагональных членов W_{mn} будут ненулевые и для кубического члена разложения потенциальной функции.

Результаты точного расчета поправок к энергии могут быть выражены в виде ряда:

$$E/\hbar = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + x_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots,$$

в которой ω_e – частота гармонического осциллятора, а параметры ангармоничности $x_e \omega_e$ и $y_e \omega_e$ выражаются через параметры потенциальной функции $V(r)$. Первый параметр ангармоничности обычно отрицателен, поэтому учет ангармоничности понижает энергию уровней.

Первая поправка к волновым функциям рассчитывается в виде ряда по невозмущенным функциям:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} C_{mn} \psi_m^{(0)}, \quad \text{где} \quad C_{mn} = \frac{|W_{mn}|}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$

Таким образом, собственные функции осциллятора при учете ангармоничности включают в себя функции других состояний. Они деформируются, и вследствие этого теряют свойства симметрии при изменении знака аргумента. Из-за этого меняются правила отбора: пропадает запрет на обертоновые переходы (например, $\Delta \nu = \pm 2$), они становятся разрешенными даже при отсутствии квадратичного члена в разложении дипольного момента.

При переходе от гармонического осциллятора к ангармоническому изменяются и частоты переходов. При учете первой ангармоничности частоты будут

$$\omega(1 \leftarrow 0) = \omega_e - 2x_e \omega_e$$

$$\omega(2 \leftarrow 1) = \omega_e - 4x_e \omega_e$$

$$\omega(2 \leftarrow 0) = 2\omega_e - 4x_e \omega_e$$

и т.д. Интенсивность соответствующих полос будет определяться первой производной дипольного момента и параметрами ангармоничности.

2.4.2 Колебательно-вращательные взаимодействия

При колебательно возбуждении ангармоничность колебаний меняет также эффективные значения межъядерных расстояний: они, как правило, увеличиваются с увеличением колебательного возбуждения. В этом случае величина вращательной постоянной может быть найдена усреднением:

$$B_\nu = \frac{\hbar}{8\pi^2 c \mu} \int_0^\infty \psi_\nu^*(r) \frac{1}{r^2} \psi_\nu(r) dr$$

с использованием ангармонических волновых функций. При колебательном возбуждении вращательная постоянная B обычно уменьшается. В первом приближении она может быть записана как

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

Константа колебательно-вращательного взаимодействия α_e мала по сравнению с вращательной постоянной B . Обычно их отношение близко к отношению $x_e \omega_e / \omega_e$.

Колебательно-вращательные взаимодействия влияют также и на интенсивности линий. При вращательном возбуждении межатомное расстояние увеличивается за счет центробежного растяжения, кроме того, увеличение энергии приводит к дополнительному увеличе-

нию этого расстояния за счет ангармоничности потенциальной функции. В результате меняются величины дипольного момента молекулы и его производных, например:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial r}\right)_{\text{eff}} = \left(\frac{\partial M}{\partial r}\right)_{r=r_e} + \left(\frac{\partial^2 M}{\partial r^2}\right)_{r=r_e} (r_{\text{eff}} - r_e) + \dots,$$

а поскольку приращения $(r_{\text{eff}} - r_e)$ увеличиваются с ростом J , распределение интенсивностей линий не следует строго формулам для жесткого ротатора. Эти отклонения описывают так называемым фактором Германна-Уоллиса:

$$F(J) = 1 + cJ + dJ^2.$$

Параметры c и d могут быть связаны с молекулярными константами.

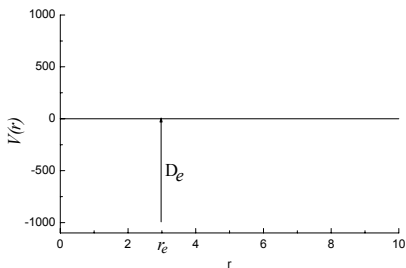


Рис. 6. Потенциал Морзе

Параметры этой функции имеют ясный физический смысл: r_e — положение минимума потенциальной энергии, а D_e — энергия диссоциации молекулы. Энергии колебательных уровней, найденные как решения уравнения Шредингера с таким потенциалом, имеют вид

$$E_{\nu} / \hbar = \omega_e(\nu + 1/2) - x_e \omega_e(\nu + 1/2)^2.$$

Более высоких членов разложения нет. Параметры этой формулы выражаются через параметры потенциала:

$$\omega_e = (a/2\pi) \sqrt{2D_e/\mu}; \quad x_e = \hbar \omega_e / 4D_e,$$

Для вращающейся молекулы ($J \neq 0$) уравнение Шредингера решается приближенно, при этом получаются приведенные ранее выражения для уровней энергии, а колебательно-вращательные и центробежные константы выражаются через параметры потенциала и константы молекул в равновесной конфигурации:

$$D = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}; \quad \alpha_e = \frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\sqrt{\frac{x_e \omega_e}{B_e}} - 1 \right),$$

где D — постоянная центробежного растяжения. Таким образом, полное выражение для колебательно-вращательного терма осциллятора Морзе будет

$$F_{\nu, J} = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \left[B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right] J(J+1) - DJ^2(J+1)^2.$$

Точность его оказывается достаточной для целого ряда практически важных случаев.

2.5 Колебательно-вращательный спектр

Выражения для частот колебательно-вращательных линий получаются как разность двух термов, связанных правилами отбора. Для основных переходов в спектре поглощения

($\Delta v = +1$) и правил отбора по J $\Delta J = \pm 1$ легко получить две серии линий. Серия линий, образованная переходами $\Delta J = +1$, называется R -ветвь, а линии переходов с $\Delta J = -1$ образуют P -ветвь. Если пренебречь центробежными эффектами, их частоты будут равны

$$\nu_J(R) = \nu_0 + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2$$

$$\nu_J(P) = \nu_0 - (B_{v'} + B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2,$$

где ν_0 - частота колебательного перехода. Обе эти формулы можно объединить в одну, введя число $m = J+1$ для R -ветви и $m = -1$ для P -ветви. Тогда

$$\nu_J(m) = \nu_0 + (B_{v'} + B_{v''})m + (B_{v'} - B_{v''})m^2,$$

и мы получаем серию линий с расстояниями между ними

$$\Delta\nu(m) = 2B_{v'} + 2(B_{v'} - B_{v''})m.$$

Поскольку при увеличении колебательной энергии вращательная постоянная уменьшается, второй член в сумме отрицателен. Расстояние между линиями с ростом m уменьшается и при некотором m становится отрицательным. Это явление называют образованием канта полосы. Реально канты полос наблюдаются для электронных переходов, когда изменения вращательных постоянных при возбуждении особенно велики.

Для расчета интенсивности линий колебательно-вращательного спектра используем полученную ранее формулу, положив $f = v', J'$, $i = v'', J''$.

Рассмотрим интенсивности линий основного перехода ($v = 1 \leftarrow v = 0$). Поскольку заселенность возбужденных колебательных уровней обычно невысока, можно пренебречь величинами P_f . Поскольку частоты вращательных переходов малы по сравнению с колебательными частотами, все колебательно-вращательные линии располагаются вблизи колебательной частоты, и мы можем приближенно принять, что все $\nu_{fi} = \nu_0$. Полный матричный элемент распадается на произведение колебательного и вращательного:

$$\sum_{m', m''} |\mathbf{M}_{fi}^{m', m''}|^2 = \left(\frac{\partial M}{\partial r} \right)_{r_e}^2 \cdot \frac{\hbar}{2\mu\omega_0} \times \sum_{m', m''} \left| \int Y_{J'}^{*m'} Y_1^{0, \pm 1} Y_{J''}^{m''} d\Omega \right|^2.$$

Подставляя это выражение в формулу для интенсивности и учитывая сделанные приближения, получим

$$K_{fi} = \frac{\pi}{3\mu} \frac{Bh}{kT} e^{-\frac{Bhcm(m-1)}{kT}} \left| m \left(\frac{\partial M}{\partial r} \right)_{r_e} \right|^2.$$

Таким образом, колебательно-вращательная полоса состоит из двух ветвей, соответствующих переходам $\Delta J = \pm 1$, причем на частоте колебательного перехода, в центре полосы линия отсутствует. От центра полосы интенсивность линий линейно возрастает, затем начинает убывать и на периферии полосы интенсивность убывает, следуя функции Гаусса. В качестве примера на рис. 8 приведен спектр молекулы CO в области основного тона. Видно, что линии в области ветви R расположены теснее, чем в ветви P , что является следствием уменьшения вращательной постоянной при колебательном возбуждении.

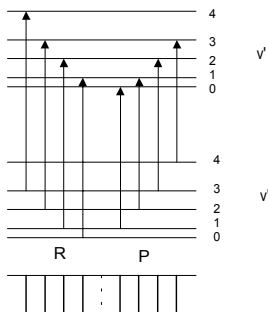


Рис. 7. Колебательно-вращательные частоты двухатомной молекулы

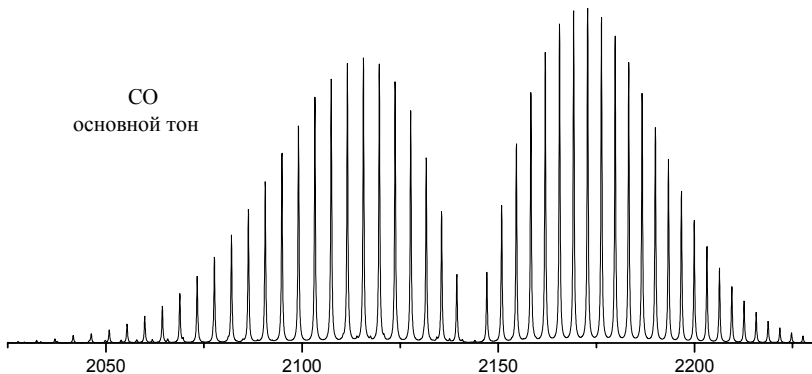


Рис. 8. Колебательно-вращательный спектр молекулы СО в области основного тона

Просуммировав по линиям, можно получить интенсивность всей колебательно-вращательной полосы:

$$K_{1\leftarrow 0} = \frac{\pi}{3\mu c} \left(\frac{\partial M}{\partial r} \right)_r^2,$$

т.е. до тех пор, пока можно пренебречь заселенностью возбужденных колебательных уровней, интенсивность колебательных полос от температуры не зависит.

3. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

3.1 Уровни и состояния

При возбуждении электронов молекулы ее полная энергия меняется и, соответственно, меняется функция потенциальной энергии $V(r)$, причем образуются кривые как с минимумом, так и без него, а минимум может иметь разную глубину и соответствовать различным межмолекулярным расстояниям (рис. 9). При этом возникают электронные переходы разного типа.

Опираясь на принцип Борна-Оппенгеймера, можно найти решение колебательной и вращательной задач для каждого стационарного электронного состояния. Тогда полную энергию молекулы можно представить суммой электронной, колебательной и вращательной энергий:

$$E = E_{el} + E_v + E_r,$$

а волновые функции можно представить как произведение колебательной, вращательной и электронной волновых функций.

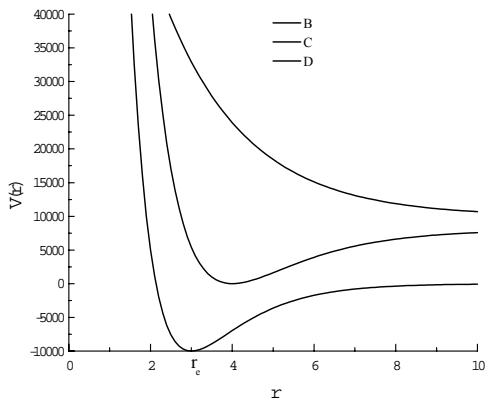


Рис. 9. Энергия молекулы в разных электронных состояниях.

3.2 Ядерный спин

При рассмотрении электронных состояний нужно учесть также влияние ядерных спинов. В принципе, это можно было сделать при рассмотрении колебательных спектров, однако в таких спектрах для двухатомных молекул спиновая статистика не проявляется, поскольку она существенна только для симметричных молекул, которые не обладают инфракрасными спектрами.

При рассмотрении электронных спектров для симметричных молекул учесть спиновую статистику ядер необходимо. В зависимости от величины ядерного спина возникает либо статистика Бозе-Эйнштейна (целые спины), либо статистика Ферми-Дирака (полуцелые спины). Рассмотрим некоторые наиболее интересные для нас случаи.

1. Спин тождественных частиц равен нулю ($I=0$). Этот случай относится к статистике Бозе-Эйнштейна, для которой могут существовать только полносимметричные квантовые состояния (волновая функция сохраняется при перестановке пары тождественных частиц). Примером может служить молекула O_2 . Раз спины тождественных частиц равны нулю, их перестановка не меняет спиновой функции: она будет симметричной по отношению к их перестановке. Полная волновая функция будет произведением

$$\Psi = \Psi_{эл} \Psi_{к.о.} \Psi_{сп.яд.}$$

Для двухатомных молекул операция инверсии переставляет ядра. Основное электронное состояние симметричных молекул всегда симметрично по отношению к инверсии, основное колебательное - тоже. Таким образом, полная симметрия состояний определяется симметрией вращательных функций, которая в свою очередь определяется четностью числа J . Из этого вытекает, что в основном электронном и колебательном состоянии у молекулы кислорода заселяются только уровни с четными квантовыми числами J . Для нечетных колебательных состояний наоборот, заселены уровни с нечетными J .

2. Если спин полуцелый (например, $1/2$), случай относится к статистике Ферми-Дирака, для которой могут существовать только антисимметричные квантовые состояния. Примером могут служить молекулы H_2 и N_2 . Для таких молекул возможны несколько спиновых состояний $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$. Из них можно сформировать четыре спиновых функции: три симметричных $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$ и одна антисимметричная $\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$. Поскольку полная волновая функция должна быть антисимметричной, в основном электронном и колебательном состоянии нечетные вращательные уровни будут заселены в три раза больше, чем четные. В общем случае для определения заселенности вращательных уровней для симметричных электронно-колебательных состояний можно пользоваться формулой:

$$\frac{P_{odd}}{P_{even}} = \frac{I}{I+1} \text{ для целых } I, \quad \frac{P_{even}}{P_{odd}} = \frac{I}{I+1} \text{ для полуцелых } I.$$

Для антисимметричных состояний соотношение обратное.

3.3 Структура электронных состояний

Орбитальный момент. Электроны в двухатомной молекуле находятся в сильном электрическом поле ядер, поэтому возникает прецессия их орбитального момента L вокруг межъядерной оси. Проекция этого момента на межъядерную ось принимает дискретные значения

$$M_L = L, L-1, \dots, -L.$$

Состояниям с разными M_L соответствуют уровни с различной энергией, причем разница в этих энергиях настолько велика, что эти состояния можно считать различными электронными состояниями молекулы. В двухатомных молекулах ядра формируют сильное поле вдоль оси, в этом случае квантовое число L теряет свой смысл, т.к. орбитальный момент не сохраняется.

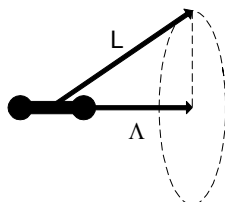


Рис. 10. Орбитальный момент и его проекция

Классификация состояний здесь проводится по проекции орбитального момента. От знака

проекция энергия не зависит, поэтому классификация проводится по квантовому числу $\Lambda = |M_L|$. Это квантовое число принимает значения $\Lambda = 0, 1, \dots, L$.

Поскольку энергия уровней от знака проекции не зависит, все состояния с $\Lambda \neq 0$ являются дважды вырожденными. Состояния $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначаются аналогично атомным состояниям $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$.

Спин электронов. Как и для атомов, спины электронов в молекуле образуют результирующий спин S , который может быть целым или полуцелым, в зависимости от того, четное или нечетное количество электронов в молекуле. Соответствующее его проекции на ось молекулы квантовое число Σ принимает значения $\Sigma = S, S-1, \dots, -S$, т.е. $2S+1$ различных значений, отвечающих различным значениям проекций полного спина на ось молекулы. Число Σ может быть как положительным, так и отрицательным.

Обычно электроны внешней оболочки молекул имеют спаренные спины, вследствие чего $\Sigma = 0$. Исключением является молекула кислорода, у нее $\Sigma = 1$. У радикалов часто бывает нечетное число электронов, это приводит к $\Sigma = 1/2$.

Полный момент. Полный *электронный* момент молекулы относительно ее оси является алгебраической суммой $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$.

Если $\Lambda \neq 0$, имеется $2S+1$ значений Ω с различной энергией, т.е. эти уровни расщепляются. При $\Lambda = 0$ в отсутствие вращения расщепления не происходит, т.о. Σ -состояния будут одиночными. Независимо от значения Ω , величина $2S+1$ называется мультиплетностью и добавляется к символу терма в виде верхнего левого индекса, а само значение Ω помещают в нижний правый индекс при обозначении компонент терма. Обычно основное состояние молекул $^1\Sigma$, однако бывают и исключения. Так, например, в основном состоянии молекула NO имеет орбитальный момент $\Lambda = 1$, а спин $S = 1/2$ ($^2\Pi$). В соответствии с этим основное состояние этой молекулы расщеплено на две компоненты: $^2\Pi_{3/2}$ и $^2\Pi_{1/2}$.

В первом приближении компоненты мультиплета лежат на одном и том же расстоянии друг от друга. Так как величина поля пропорциональна Λ , энергии компонент мультиплета равны

$$E_{эл} = E_0 + A \cdot \Lambda \cdot \Sigma,$$

где E_0 – центр тяжести мультиплета, а A – константа спин-орбитального взаимодействия. Величина расщепления растет с увеличением числа электронов в молекуле.

3.4 Симметрия электронных состояний

В классификации электронных состояний большое значение имеет поведение их волновых функций при операциях симметрии. Для любой двухатомной молекулы существуют *плоскости симметрии*, проходящие через ее ось. При отражении в этих плоскостях собственная функция либо сохраняет знак, либо его меняет. Соответствующие функции обозначаются верхним правым индексом (+ или -). У большинства обычных молекул основное электронное состояние Σ^+ , однако бывают и исключения - основное состояние молекулы O_2 $^3\Sigma_g^-$. Здесь появился еще один индекс - он обозначает поведение волновой функции *симметричной* молекулы по отношению к *инверсии*. Индекс g (gerade) обозначает четные функции, а индекс u (ungerade) - нечетные. Четность при инверсии существенна для всех состояний - существуют состояния $\Sigma_g, \Sigma_u, \Pi_g, \Pi_u$ и т.д. В то же время поведение по отношению к отражению в плоскости важно только для состояний Σ . Вырожденные состояния Π, Δ, Φ, \dots содержат сразу две компоненты волновых функций, одна из которых сохраняет знак, другая

– меняет. Энергии этих компонент при отсутствии возмущений совпадают. При возбуждении вращения эти уровни могут расщепляться.

Симметрия полной волновой функции определяется как произведение симметрии для отдельных компонент. Для состояний Σ^+ при отсутствии колебательного возбуждения или на четных колебательных уровнях симметрия состояний будет совпадать с симметрией вращательных состояний для всех уровней, включая мультиплеты. Для отрицательных электронных или нечетных колебательных состояний картина меняется на обратную.

3.5 Связь вращения и электронного движения

Различные моменты в молекуле (спин, орбитальный, вращение ядер) образуют полный результирующий момент \mathbf{J} . В состояниях $^1\Sigma$ ($\Lambda = 0$, $S = 0$), которые обычно реализуются для основного состояния молекул, вращательный момент идентичен полному моменту. Во всех других случаях для определения полного момента \mathbf{J} нужно определить тип связи моментов. Эти типы связи были классифицированы Гундом. Наиболее частыми из существующих пяти являются случаи *a* и *b*, мы рассмотрим только эти случаи.

3.5.1 Случай связи Гунда *a*

Случай реализуется, когда взаимодействие вращения ядер с электронным движением очень слабое, а ориентирующее влияние оси, наоборот, сильное. В этом случае вектор $\mathbf{\Omega}$ хорошо определен, он складывается с моментом вращения ядер \mathbf{N} (при рассмотрении колебательно-вращательных спектров мы его идентифицировали с полным моментом) и образует полный момент $\mathbf{J} = \mathbf{\Omega} + \mathbf{N}$, который принимает значения:

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2 + \dots + (\Omega + N).$$

Таким образом, число J может быть как целым, так и полуцелым. Уровни с $J < \Omega$ отсутствуют. Вращательная энергия в этом случае будет равна

$$E(J) = B_{\Sigma}[J(J+1) - \Omega^2].$$

В принципе, вращательная постоянная B_{Σ} может быть разной для разных компонент мультиплета. Само мультиплетное расщепление выражается по-прежнему формулой

$$E_{\Sigma\Lambda} = E_0 + A \cdot \Lambda \cdot \Sigma.$$

Однако поскольку обычно мультиплетное расщепление больше, чем расстояния между вращательными уровнями, для каждой компоненты мультиплета образуется своя система уровней (см. рис 12. для основного состояния молекулы NO). В принципе, вращательная постоянная B_{Σ} для каждой из этих систем своя.

3.5.2 Случай связи Гунда *b*

Этот случай в частности реализуется для Σ -состояний. При $\Lambda=0$ вектор \mathbf{S} совсем не связан с межатомной осью, а $\mathbf{\Omega}$ теряет свой смысл. Поэтому данный случай не может относиться к случаю *a*. Такая ситуация может возникнуть и для легких молекул при $\Lambda \neq 0$. Для случая Гунда *b* характерна слабая или нулевая связь векто-

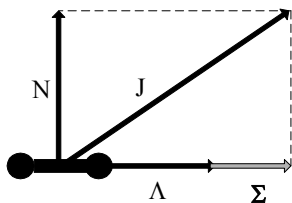


Рис. 11. Случай Гунда *a*

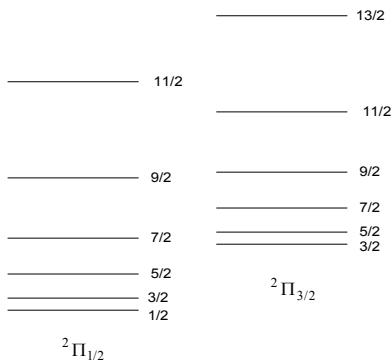


Рис. 12. Схема вращательных уровней молекулы NO

ра S с осью молекулы.

В этом случае Λ вместе с N образует результирующий вектор K , причем

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2 \dots$$

Этот вектор ориентирует спин. K и Σ складываются и дают результирующий вектор J – полный момент количества движения:

$$J = |K - S|, |K - S| + 1, \dots, (K + S).$$

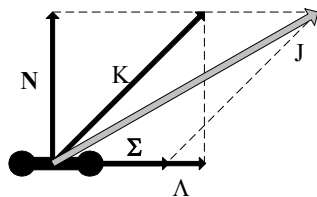


Рис. 13. Случай Гунда b

Таким образом, каждый уровень состоит из $2S+1$ компонент, которые из-за связи K и Σ имеют различные энергии. Поскольку эта связь слаба, расщепление мало по сравнению с расстояниями между вращательными уровнями, но увеличивается с увеличением K . Случай Гунда b реализуется, например, для молекулы кислорода.

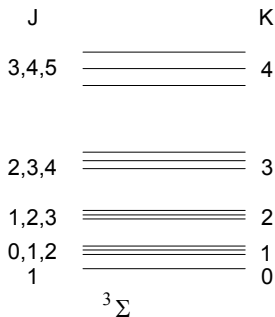


Рис. 14. Схема вращательных уровней молекулы кислорода

3.5.3 Разрыв связи: Λ -удвоение

На идеальные типы связей накладываются различные типы возмущений, которые приводят к отклонению от описанных схем. Одно из таких возмущений – это взаимодействие вращения ядер и электронного момента, которое приводит еще к одному типу расщеплений – Λ -удвоению. Вращательные уровни каждой компоненты мультиплетта, даже для $\Omega=0$, но при $\Lambda \neq 0$, расщепляются на две компоненты, которые считались вырожденными в отсутствие вращения. Обе они относятся к одному и тому же значению J . Это расщепление обычно составляет доли cm^{-1} и растет с ростом J пропорционально величине Λ и вращательной энергии $BJ(J+1)$.

3.5.4 Переход от типа a к типу b .

Для одиночных (синглетных) состояний нет смысла различать случаи a и b . Их вращательные энергии в любой схеме описываются простой формулой

$$E(N) = B_0 N(N+1).$$

Также не возникает проблем с классификацией состояний Σ , они, всегда принадлежит типу b . В то же время для состояний Π, Δ, \dots возможны разные варианты. Для этих состояний при малых J , когда $BJ(J+1) \ll A\Lambda\Sigma$, реализуется тип a , а для больших J , когда $BJ(J+1) \gg A\Lambda\Sigma$, реализуется тип b .

Наглядно это можно представить, как если бы при слабом возбуждении вращения вектор S ориентировался на вектор Λ , а при возрастании вращательной энергии он переориентируется на вектор J .

3.6 Переходы в электронных спектрах

3.6.1 Переходы между электронными состояниями

Правила отбора для электронных переходов не являются вполне строгими, поскольку сами квантовые числа для молекулы не всегда строго определены. В случаях Гунда a и b , которые встречаются на практике достаточно часто, справедливы следующие правила: $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$, т.е. разрешены переходы между состояниями $\Sigma - \Sigma, \Sigma - \Pi, \Pi - \Pi, \Pi - \Delta \dots$. Это правило соответствует правилу $\Delta m = 0, \pm 1$ в атомных спектрах.

По требованиям симметрии запрещены переходы $\Sigma^+ \leftarrow / \rightarrow \Sigma^-$. Для вырожденных состояний типа П, Δ ... аналогичного запрета нет, поскольку они содержат сразу две компоненты: положительную и отрицательную. Для симметричных молекул разрешены только переходы $g \leftrightarrow u$, например, $\Sigma_g \leftrightarrow \Sigma_u$.

Как и для атомов, запрещены переходы с изменением результирующего спина электронной оболочки: $\Delta S = 0$, т.е. между собой комбинируют только состояния с одинаковой мультиплетностью.

3.6.2 Колебательные переходы

В электронных спектрах нет строгого запрета на величину изменения колебательного квантового числа Δv , а интенсивности определяются исходя из принципа Франка-Кондона. Классическая формулировка этого принципа: электронный переход в молекуле совершается настолько быстро по сравнению с колебательным движением, что при этом ни межъядерное расстояние, ни скорости движения ядер не изменяются значительно.

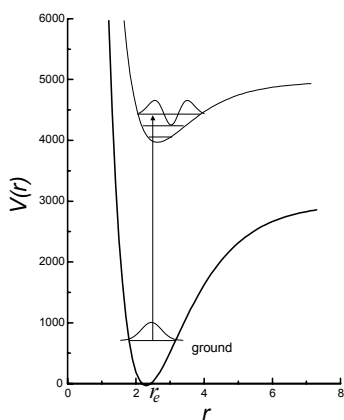


Рис. 15. Принцип Франка-Кондона

На графиках потенциальной энергии этому соответствуют строго вертикальные отрезки прямых. При этом наиболее вероятны переходы из поворотных точек, где молекула проводит большее время, т.к. там скорость близка к нулю. Отсюда вытекает, что различные относительные расположения потенциальных кривых для разных электронных состояний приводит к существенным различиям в распределении интенсивностей в сериях колебательных полос, которые образуются при электронных переходах.

Квантовая формулировка аналогична: переход на диаграмме энергии вверх по вертикали наиболее вероятен, т.к. в этом случае интегралы перекрывания волновых функций максимальны.

Вероятность перехода зависит от величины матричного элемента $M_{if} = \int \psi_j^* M \psi_i d\tau$. Волновую функцию можно представить в виде произведения $\Psi = \Psi_{el} \Psi_{v}$, а дипольный момент как сумму

электронного и ядерного $M_{el} + M_{nucl}$. Тогда матричный элемент выражается через сумму

$$M_{if} = \int \psi_{el,f}^* M_{el} \psi_{el,i} d\tau \int \psi_v^* \psi_v d\tau + \int \psi_{el,f}^* \psi_{el,i} d\tau \int \psi_v^* M_{nucl} \psi_v d\tau$$

Второй член суммы обращается в нуль, т.к. волновые функции различных электронных состояний ортогональны. Колебательные функции в первом члене не ортогональны, потому что они являются решениями колебательных уравнений Шредингера для разных электронных состояний. Таким образом, матричный элемент определяется произведением двух интегралов, причем первый постоянен для данного электронного перехода в серии колебательных переходов, он определяет интенсивность всей серии, а второй определяет относительные интенсивности колебательных полос в серии. Его величина максимальна для тех колебательных состояний, для которых максимумы волновых функций соответствуют близким расстояниям. Вследствие этих правил, структура электронно-колебательных (вибронных) серий существенно зависит от взаимного расположения потенциальных функций электронных состояний, между которыми совершается переход (примеры приведены на рис. 16).

Спектры поглощения

Примеры различной структуры спектров поглощения приведены на рис. 16.

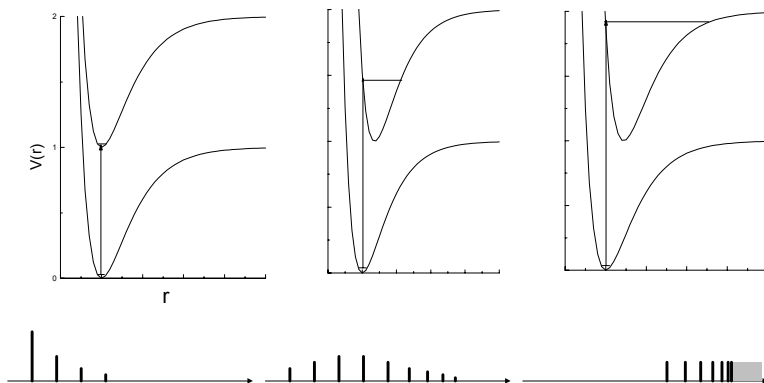


Рис. 16. Влияние взаимного расположения потенциальных кривых на структуру спектра

На этих рисунках показаны переходы, соответствующие наиболее интенсивной колебательной полосе. Если потенциальные кривые расположены точно одна под другой (первый рисунок), в спектре наиболее интенсивна серия, состоящая из полос 0-0 (самой интенсивной) и далее убывающие по интенсивности полосы 0-1, 0-2 и т.д. На эту серию накладываются серии полос горячих переходов. Если при электронном возбуждении межъядерное расстояние увеличивается (второй рисунок), наиболее интенсивная полоса отвечает переходу $\Delta v = n \neq 0$, а по обе стороны от нее располагаются полосы с $\Delta v < n$ и $\Delta v > n$. При дальнейшем увеличении межъядерного расстояния (третий рисунок) часть высокочастотных переходов попадает в область энергий, превышающих энергию диссоциации молекулы, и может возникнуть сплошной спектр, отвечающий переходам с энергией

$$h\nu = E_{el} + D_0 + E_k,$$

где E_{el} – изменение электронной энергии молекулы, D_0 – энергия ее диссоциации в основном электронном состоянии из основного колебательного состояния, а E_k – кинетическая энергия атомов, на которые распадается молекула. Следует отметить, что в приведенном примере по крайней мере один из атомов после диссоциации будет в возбужденном электронном состоянии. Такой случай наблюдается в спектре молекулы I_2 (полоса 550 нм).

Поскольку строгие правила отбора по колебательному квантовому числу отсутствуют, частоты электронно-колебательных (вибронных) переходов определяются из формулы общего вида:

$$\nu = \nu_{el} + \nu'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \nu'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots - \nu''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \nu''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots,$$

т.е. в спектре может присутствовать значительное количество колебательных полос. Однако обычно заселенность возбужденных колебательных состояний невелика и в спектре выделяется главная серия, отвечающая переходам из основного колебательного состояния. Расстояния между частотами полос в этой серии с точ-

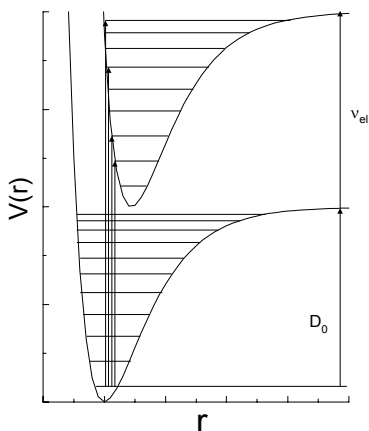


Рис. 17. Схема колебательных переходов вблизи границы диссоциации.

ностью до квадратичных членов ангармоничности (как это получается при использовании функции Морзе) будет описываться линейной функцией

$$\Delta v = v'_e - v''_e x'_e (v' + 2) + \dots$$

Если учесть более высокие члены, мы получим параболическую зависимость. Это выражение обращается в нуль вблизи границы диссоциации.

Это выражение можно использовать для определения энергии диссоциации молекулы, если предельная частота перехода линейчатого спектра в сплошной спектр не наблюдается. Рассмотрим схему, приведенную на рис. 17. Предельная частота этих переходов будет выражаться формулой

$$v_{пред} = v_{el} + D_0$$

Построив зависимость $v = f(\Delta v)$, мы можем в точке $\Delta v = 0$ найти предельную частоту и, зная частоту возбуждения атома v_{el} , найти энергию диссоциации.

Спектры испускания

В спектре испускания структура полос оказывается еще сложнее (см. рис. 18). Это связано с тем, что в отличие от спектров поглощения, где доминировали переходы из основного колебательного состояния, количество возможных начальных состояний может быть велико. В общем случае оно определяется условиями возбуждения. Так, например, в электрическом разряде возбуждается очень много колебательных состояний, а при использовании излучения лазера можно возбудить только один электронно-колебательно-вращательный уровень.

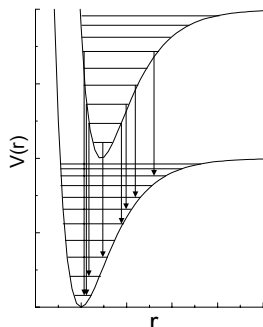


Рис. 18. Переходы в спектрах испускания

Переходы из одного и того же начального состояния образуют серию. В каждой серии наблюдается по две полосы максимальной интенсивности, отвечающие по принципу Франка-Кондона наиболее вероятным переходам (на рисунке соответствующие переходы обозначены стрелками), расстояние между этими полосами уменьшается по мере понижения начального колебательного уровня. Это расстояние тем больше, чем больше изменение межъядерного расстояния при электронном возбуждении. Несколько серий образуют систему полос, отвечающую данному электронному переходу.

3.6.3 Правила отбора для вращательных переходов в электронных спектрах

Правила отбора для вращательных переходов получаются из рассмотрения матричных элементов дипольного момента, если мы имеем дело с переходами, активными в дипольном приближении. Общие правила отбора по квантовому числу J будут:

$$\Delta J = 0, \pm 1,$$

поскольку поглощение или испускание фотона сопровождается приемом или передачей одного кванта момента количества движения. Переходы с $\Delta J = 0$ становятся разрешенными благодаря наличию орбитального момента $\Lambda \neq 0$ и соответствующего множителя $\exp(\pm i\Lambda\varphi)$ в полной волновой функции или момента Ω . При их отсутствии (для электронных переходов ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$) такие переходы запрещены, и, как и для рассмотренных ранее колебательно-вращательных полос, $\Delta J = \pm 1$. Иначе говоря, при поглощении или испускании фотона вращательное состояние должно измениться, если нет иных степеней свободы момента импульса молекулы.

Для случая Гунда **b** правило для квантового числа J распространяется на число K , в этом случае $\Delta K = 0, \pm 1$, но с таким же ограничением $\Lambda \neq 0$, т.е. для полос $\Sigma \rightarrow \Sigma$ появляются только переходы $\Delta K = \pm 1$.

3.7 Электронно-колебательно-вращательные спектры

В общем случае член, отвечающий вращательным частотам, формирует 3 ветви, соответственно изменению J : $P(\Delta J = -1)$, $Q(\Delta J = 0)$ и $R(\Delta J = +1)$. Исключения составляют полосы ${}^1\Sigma^- \rightarrow {}^1\Sigma^-$, у которых Q -ветвь отсутствует. Как и раньше, ветви P и R могут быть объединены одной формулой. Пренебрегая центробежным растяжением, имеем:

$$v_r(m) = (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 + \dots \quad m = J + 1 \quad (R), \quad m = -J \quad (P)$$

Для ветви Q получается формула

$$v_r(J) = (B' - B'')J(J + 1) + \dots$$

В этих формулах штрихи обозначают разные электронные состояния. В принципе, комбинировать могут каждое колебательное состояние верхнего и нижнего электронных состояний. Таким образом, каждому электронному переходу отвечает серия колебательно-вращательных полос. В том случае, когда при электронном возбуждении межатомное расстояние меняется мало, величина $B' - B''$ близка к нулю, и полоса имеет узкую Q -ветвь вблизи колебательной частоты. Поскольку обычно электронное возбуждение сильно меняет межатомное расстояние, это далеко не всегда так. Кроме того, образование кантов полос в электронных спектрах молекул встречается гораздо чаще, чем в колебательных спектрах.

При возникновении Λ -удвоения к вращательной энергии нужно добавить член $\pm qBJ(J + 1)$, причем константа q , как и B , различна для разных электронно-колебательных уровней. Иногда этот член учитывают, вводя константы $B_c = B + q$ и $B_d = B - q$. Появление такого члена иногда приводит к расщеплению линий.

При обозначении электронного перехода сначала пишется верхнее состояние, а потом нижнее. Иногда при обозначении перехода пользуются стрелкой, обозначающей направление. Например, ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ и ${}^1\Pi \leftarrow {}^1\Sigma$ – это переходы с испусканием и поглощением, соответственно. Часто электронные состояния, особенно одного и того же типа, обозначают латинскими буквами, например, $X, A, B, \dots a, b, c, \dots$. Символ X обычно используют для основного состояния.

Вращательная структура вибронной полосы сильно зависит от конкретного перехода и типа связи для соответствующих электронных состояний. Мы рассмотрим несколько наиболее важных примеров.

3.7.1 Полосы $\Sigma \rightarrow \Sigma$

Полосы ${}^1\Sigma^- \rightarrow {}^1\Sigma^-$. Вообще говоря, полосы этого типа относятся к случаю b , однако, для переходов ${}^1\Sigma^- \rightarrow {}^1\Sigma^-$ нет смысла различать случаи a и b и вводить число K . Для этих полос выполняется правило отбора $\Delta J = \pm 1$, и, значит, возникают только P и R ветви. Таким образом, эти полосы похожи на полосы в инфракрасном спектре. Отличие в том, что для электронных переходов такие полосы наблюдаются и у симметричных молекул, и, следовательно, в них может возникать чередование интенсивностей. Это чередование наблюдается, например, в спектрах водорода в полосах ${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^-$: в соответствии с требованиями статистики Ферми линии, соответствующие антисимметричным уровням, более интенсивны (см. рис. 19).

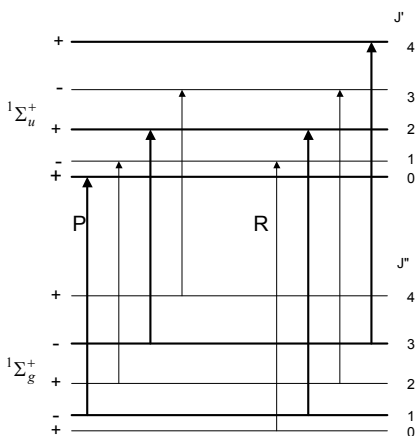


Рис. 19. Схема формирования полосы ${}^1\Sigma^- \rightarrow {}^1\Sigma^-$ молекул с $I = \frac{1}{2}$.

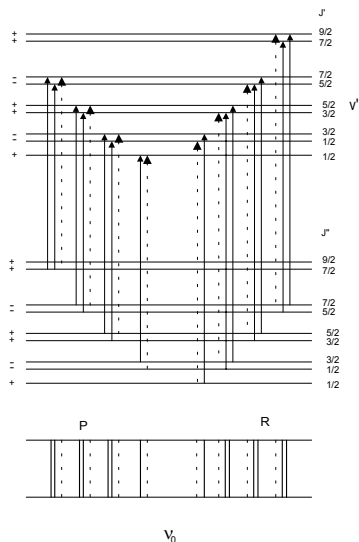


Рис. 20. Схема формирования полосы ${}^2\Sigma-{}^2\Sigma$. ${}^1\Sigma-{}^1\Sigma$.

Полосы ${}^3\Sigma-{}^3\Sigma$. По структуре полосы переходов ${}^3\Sigma-{}^3\Sigma$ аналогичны полосам ${}^2\Sigma-{}^2\Sigma$, с той только разницей, что вращательные подуровни расщеплены теперь на три компоненты. Соответственно, при высоком разрешении линии расщеплены на три сильных компоненты и три слабых, для которых $\Delta J \neq \Delta K$. Такие полосы наблюдаются в спектре кислорода, например, в системе полос Шумана-Рунге, при этом каждый второй триплет отсутствует благодаря спиновой статистике (статистика Бозе-Эйнштейна с нулевым спином).

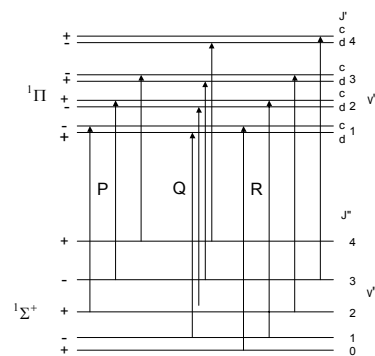


Рис. 22. Схема формирования полосы ${}^1\Pi-{}^1\Sigma$.

Полосы ${}^2\Sigma-{}^2\Sigma$. Состояния ${}^2\Sigma$ всегда относятся к случаю *b*, поэтому для переходов ${}^2\Sigma-{}^2\Sigma$ справедливо правило отбора $\Delta K = \pm 1$ ($\Delta K \neq 0$). Вращательные уровни этих состояний дублетные, однако расщепление мало по сравнению с шириной вращательной структуры. Если оно не разрешается, строение полос такое же, как и в предыдущем случае. При большем разрешении линии расщепляются согласно правилу отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ на 3 компоненты, причем компоненты с $\Delta J \neq \Delta K$ ($\Delta J = 0$) оказываются слабее двух других. В принципе, слабые линии образуют ветви *Q*, однако они лежат рядом с ветвями *P* и *R* и повторяют их форму. На практике наблюдаются серии дублетов в ветвях *P* и *R*. Примером таких полос являются полосы фиолетовой системы CN в области 3883 Å. Однако, при недостаточном спектральном разрешении прибора тонкая структура мультиплетного расщепления не видна, и полосы имеют такой же вид, как и только что рассмотренные

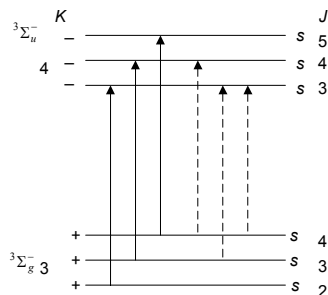


Рис. 21. Схема формирования группы линий *R*(3) в полосе ${}^3\Sigma-{}^3\Sigma$ кислорода.

3.7.2 Полосы $\Pi-\Sigma$

${}^1\Pi-{}^1\Sigma$. Для этих переходов опять нет смысла различать случаи *a* и *b* и вводить число *K*. Вращательные уровни состояния Π расщеплены за счет Λ -удвоения, соответствующие системы могут быть описаны введением вращательных постоянных B_c и B_d . Правила отбора для этого случая будут $\Delta J = 0, \pm 1$, это дает ветви *P*, *Q* и *R*. Интересно отметить, что правила отбора $+\leftrightarrow-$ запрещают переходы на обе компоненты Λ -

удвоения, из-за этого линии не удваиваются. При этом ветвь Q с одной стороны и ветви P и R с другой стороны образуются переходами на разные компоненты (c и d) дублета. В таких полосах отсутствуют первые линии ветвей: $Q(0)$ и $P(1)$ или $Q(0)$ и $R(0)$. Пример таких полос можно найти в системе ${}^1\Pi-{}^1\Sigma$ молекулы CO вблизи 207 нм.

В том случае, когда вращательная постоянная при электронном возбуждении молекулы меняется мало, полоса имеет вид, приведенный на рис. 23: в спектре доминирует ветвь Q . При значительном изменении величины B эта ветвь расширяется в сторону высоких или низких частот в зависимости от знака $B' - B''$.

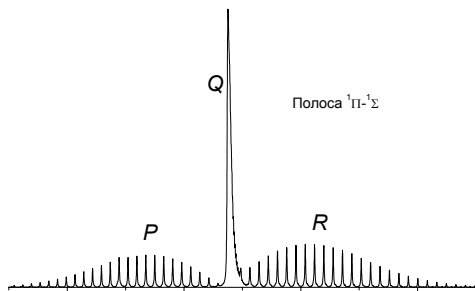


Рис. 23. Структура полосы ${}^1\Pi-{}^1\Sigma$.

две компоненты, как и в случае переходов ${}^2\Sigma-{}^2\Sigma$. В этом случае, как и в системе ${}^1\Pi-{}^1\Sigma$, Λ -удвоение не дает эффекта удвоения линий. Оно приводит к различиям во вращательных постоянных верхнего состояния для ветвей Q , с одной стороны, и для ветвей P, R с другой стороны.

Если состояние ${}^2\Pi$ принадлежит случаю a (мультиплетное расщепление много больше расстояния между компонентами вращательной структуры), спектр образуется наложением двух полос ${}^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma$ и ${}^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma$, расстояние между которыми равно величине дублетного расщепления состояния ${}^2\Pi$. Форма этих полос аналогична форме полос ${}^1\Pi-{}^1\Sigma$.

${}^3\Pi-{}^3\Sigma$. Структура таких полос образуется аналогично случаю, рассмотренному выше, только число ветвей в спектре оказывается больше (в общем случае для типа a до 27 ветвей). Примеры таких полос можно найти в спектре молекул азота и кислорода.

3.7.3 Полосы $\Pi-\Pi$

${}^1\Pi-{}^1\Pi$. Для этих состояний опять нет деления на случаи a и b . Вращательные уровни и верхнего, и нижнего состояния расщеплены за счет Λ -удвоения. В этом случае переход возможен с участием обоих подуровней, то есть в спектре наблюдаются дублеты. Расстояние между компонентами дублетов разное для ветви Q с одной стороны и ветвей P и R с другой стороны. В одном случае это сумма расщеплений в верхнем и нижнем состоянии, в другом – разность.

Для несимметричных молекул интенсивности компонент дублетов одинаковые, для симметричных молекул благодаря спиновой статистике наблюдается чередование интенсивностей компонент или выпадение одной из компонент (в случае нулевого спина, как в системе Деландра ${}^1\Pi_g-{}^1\Pi_u$ молекулы C_2). Для ${}^1\Pi-{}^1\Pi$ полос характерна низкая интенсивность ветви Q .

${}^2\Pi-{}^2\Sigma$. В то время как состояние ${}^2\Sigma$ всегда принадлежит случаю b , состояние ${}^2\Pi$ может принадлежать случаям a, b и промежуточным. В зависимости от ситуации спектр формируется различным образом. Рассмотрим сначала случай b . В этой ситуации при низком разрешении, когда не расщепляется мультиплетная структура, спектр будет похож на только что рассмотренный: он содержит ветви P, Q и R . При высоком разрешении каждая линия расщепляется на

