

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра молекулярной физики

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА ПО ЕГО ИЗЛУЧАТЕЛЬНО-
ПОГЛОЩАТЕЛЬНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ.
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Учебно-методическое пособие

Составитель *С.И. Ткаченко*

МОСКВА

МФТИ

2012

УДК 535.33

Рецензент

Доктор физико-математических наук А.В. Максимычев

Исследование вещества по его излучательно - поглощательным характеристикам. Молекулярные спектры: учебно-методическое пособие / сост. С.И. Ткаченко – М.: МФТИ, 2012. – 39 с.

Пособие предназначено для студентов 3–4 курсов факультета молекулярной и биологической физики МФТИ, изучающих курс «Физические методы исследований», в том числе применительно к направлению «Живые системы». Цель пособия – познакомить студентов с методами исследования вещества в разных состояниях по его излучательно-поглощательным характеристикам. В нем кратко изложены научно-теоретические основы этих методов с упором на физический смысл и наглядность моделей, используемых для описания процессов, происходящих в исследуемом веществе и диагностическом оборудовании. Как правило, авторы избегали подробных выводов, предполагая, что они должны быть знакомы студентам из курсов общей и теоретической физики.

УДК 535.33

© федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», 2012

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
5. Молекулярные спектры.....	4
5.1. Микроволновая спектроскопия.....	5
5.2. Инфракрасная спектроскопия.....	10
5.3. Электронные спектры двухатомных молекул.....	21
5.4. Спектры комбинационного рассеяния.....	30
5.5. Общие замечания о спектрах многоатомных молекул.....	42
Литература.....	47

Введение

Данное учебно-методическое пособие является продолжением пособия «Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Основные положения».

Роль молекулярной спектроскопии в современной науке трудно переоценить. Молекулярная спектроскопия – важный инструмент исследования геометрии, структуры и параметров молекул как в стационарном, так и в возбужденных состояниях, которые практически недоступны для изучения иными методами. Важна возможность исследования релаксации возбужденных состояний, хода фотофизических и химических процессов и реакций с высоким временным разрешением, обнаружения и изучения короткоживущих комплексов и радикалов, комплексов соударений, кластеров, т.е. объектов и процессов, недоступных для других методов. Точность спектроскопических измерений высока и превышает точность большинства других. Молекулярная спектроскопия является важным инструментом изучения механизмов фотосинтеза – основы биологической жизни на Земле.

5. Молекулярные спектры

Как и атом, молекула является квантовой системой, но ее энергетический спектр сложнее. Наряду с движением электронов относительно

ядер (электронным движением) в молекулах возможно колебательное движение атомов (точнее, атомных ядер) друг относительно друга и вращательное движение молекулы как целого. **Полная энергия молекулы равна сумме электронной, колебательной и вращательной энергий**; в первом приближении можно считать, что **каждая из них квантуется в отдельности**:

$$E_{\text{полн}} [\text{Дж}] = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}} .$$

Типичная схема уровней энергии молекулы представляет собой совокупность далеко отстоящих друг от друга электронных уровней, более близких колебательных и еще более близких вращательных уровней. Это приводит к тому, что спектры молекул значительно сложнее спектров атомов.

В видимой и ультрафиолетовой областях спектры состоят из большого числа близко лежащих линий, сгруппированных в более или менее широкие полосы – это **электронные спектры** молекул. Линии, из которых эти полосы состоят, могут быть разрешены при достаточной дисперсии аппаратуры.

В близкой инфракрасной области молекулы обладают характерными **колебательными спектрами**, также состоящими из отдельных полос, линии в которых могут быть разрешены при большой дисперсии.

Вращательные спектры, состоящие из отдельных линий, лежат в далекой инфракрасной и микроволновой областях.

Необходимо отметить, что в молекулах (как и в атомах – см. п. 2.2) возможны **безызлучательные** переходы из возбужденного состояния в основное. При этом в сложных молекулах может происходить внутримолекулярная дезактивация (пространственное перемещение возбуждения из одной части молекулы в другую) или иные виды дезактивации с передачей энергии возбуждения другим молекулам, в том числе и в другие виды энергии молекул.

5.1. Микроволновая спектроскопия

Спектры в микроволновой области обусловлены осцилляциями проекции дипольного момента на выбранное направление при вращении молекул. Энергия вращения, как и прочие виды внутренней энергии молекул, квантуется; это значит, что величина вращательной энергии молекулы (или ее момента количества движения) не может быть произвольной, а принимает лишь определенные значения, зависящие от

формы и размеров рассматриваемой молекулы. Рассмотрим особенности вращательных спектров на примере наиболее простой двухатомной молекулы (рис. 5.1).

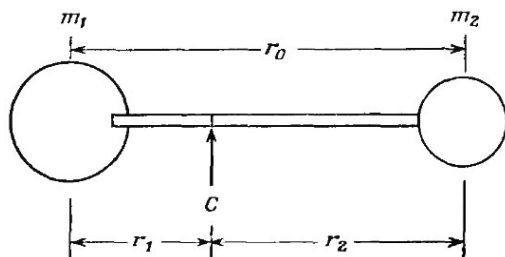


Рис. 5.1. Жесткая двухатомная молекула, рассматриваемая как совокупность двух масс m_1 и m_2 , соединенных жестким стержнем длиной r_0 , c – положение центра тяжести

Разрешенные значения энергии – так называемые уровни вращательной энергии – могут быть в принципе рассчитаны для любой молекулы при решении уравнения Шредингера. Квантование вращательной энергии молекулы связано с квантованием количества движения. Энергия ротатора может быть записана через момент количества движения \mathbf{J} : $E = \mathbf{J}^2/2I$, здесь $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2$ – момент

инерции относительно оси вращения. Квантование квадрата вращательного момента количества движения определяется общей формулой $\mathbf{J}^2 = \hbar^2 J(J + 1)$.

В итоге для разрешенных уровней вращательной энергии **жесткой двухатомной молекулы** можно написать:

$$E_J [\text{Дж}] = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.1)$$

или

$$\varepsilon_J [\text{см}^{-1}] = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.2)$$

где $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, c [см/с] – скорость света, величина J – вращательное квантовое число. Определяя вращательную постоянную

$$B[\text{см}^{-1}] = h/8\pi^2 I c, \quad (5.3')$$

(5.2) можно записать следующим образом:

$$\varepsilon_J[\text{см}^{-1}] = BJ(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (5.3)$$

На рис. 5.2 схематично представлены разрешенные уровни, определяемые соотношением (5.3).

В соответствии с правилом отбора для жесткого ротатора возможны только переходы, при которых $\Delta J = \pm 1$. В общем случае для перехода молекулы из состояния J в состояние $J+1$ получим

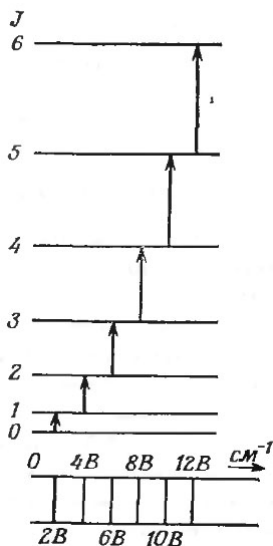
$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1}[\text{см}^{-1}] = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1). \quad (5.4)$$

Таким образом, спектр излучения (испускания) состоит из линий $2B$, $4B$, $6B$, ... Получающиеся спектры показаны в нижней части рис. 5.2. Конечно, этот спектр будет наблюдаться только для асимметричных (гетероядерных) молекул, поскольку при вращении гомоядерных молекул дипольный момент не изменяется и, следовательно, нет взаимодействия с излучением.

Используя выражение (5.4), из экспериментально полученного вращательного спектра можно определить момент инерции, а следовательно, и длину связи молекулы. Например, во вращательном спектре оксида углерода определено¹ положение первой линии (начинающейся с $J=0$) – $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 3.84235 \text{ см}^{-1}$. Из (4.4) следует $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 3.84235 \text{ см}^{-1} = 2B$, или $B = 1.92118 \text{ см}^{-1}$. Из (5.3') получим $I_{\text{CO}} = 14.5695 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Зная относительные атомные веса и абсолютную массу атома водорода, равную $1.67343 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, можно вычислить абсолютные массы атомов углерода ($m_{\text{C}} = 19.92168 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$) и кислорода ($m_{\text{O}} = 26.56136 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$), а также приведенную массу мо-

¹ Gilliam O.R., Johnson C.M., Gordy W. Microwave Spectroscopy in the Region from two to three Millimeters // Physical Review. – 1950. – V. 78. – P. 140.

лекулы CO ($m_{\text{CO}} = 11.38365 \cdot 10^{-27}$ кг). Таким образом, длина связи молекулы CO равна $r_{\text{CO}} = 0.1131$ нм.



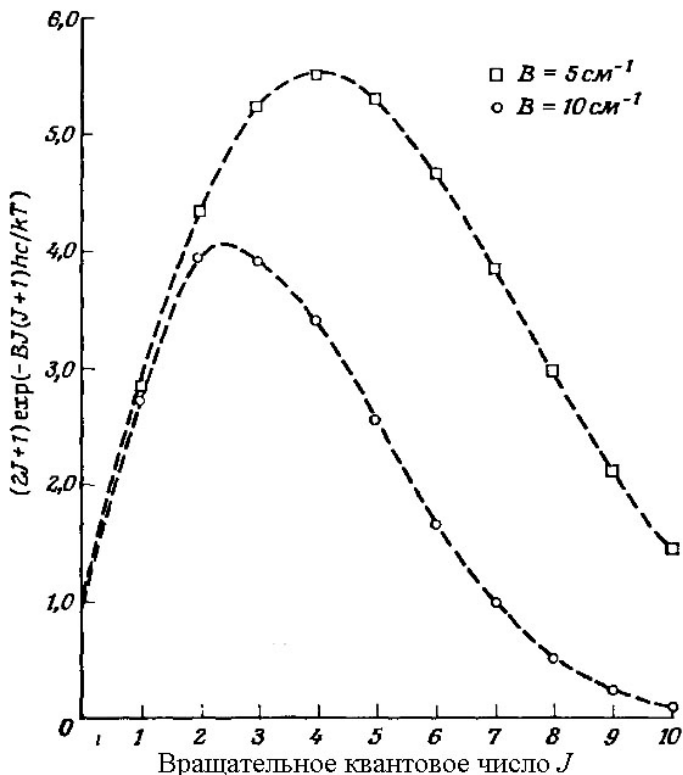


Рис. 5.3. Истинные (с учетом вырождения) относительные населенности вращательных уровней энергии двухатомной молекулы для $T = 300 \text{ K}$

Для *нежесткой двухатомной молекулы* уровни вращательной энергии определяются следующим образом:

$$E_J [\text{Дж}] = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - hcDJ^2(J+1)^2, \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.5)$$

$$\varepsilon_J [\text{см}^{-1}] = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.6)$$

здесь $D[\text{см}^{-1}] = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 k_f c} = \frac{4B^3}{\bar{\omega}^2}$ – постоянная центробежного

растяжения; $k_f = 4\pi^2 \bar{\omega}^2 c^2 \mu$ – силовая постоянная; $\bar{\omega}[\text{см}^{-1}]$ – частота колебаний связи; r – длина связи. Аналогичным образом можно записать следующие приближения разложения:

$$\varepsilon_J[\text{см}^{-1}] = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + HJ^3(J+1)^3 + KJ^4(J+1)^4, \quad J = 0, 1, 2, \dots,$$

где H , K и т.д. – малые постоянные, зависящие от геометрии молекулы. Они, однако, пренебрежимо малы по сравнению с D , и большая часть спектроскопических данных адекватно описывается выражением (5.6).

При малых J поправочный член в (5.5) и (5.6), учитывающий нежесткость связи, можно не учитывать. Однако, начиная со значений $J \approx 10$, его вклад уже будет заметен. Необходимо отметить, что на правила отбора нежесткость связи не влияет, и по-прежнему переходы возможны только на соседние уровни. Для энергии перехода можно написать:

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1}[\text{см}^{-1}] = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3. \quad (5.7)$$

Уместно сделать несколько замечаний по поводу вращательных спектров многоатомных молекул:

- 1) поскольку моменты инерции многоатомных молекул значительно больше, чем у двухатомной, то значение B намного меньше и спектральные линии расположены намного гуще;
- 2) для проявления вращательного спектра молекула должна, как обычно, обладать дипольным моментом, необходимо отметить, что изотопное замещение не приводит к появлению дипольного момента, так как длины связей и заряды атомов не изменяются при замещении.

5.2. Инфракрасная спектроскопия

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу и спектр, возникающий в условиях чисто колебательного движения молекулы (без учета её вращения).

Причиной образования из двух атомов ковалентно связанной молекулы можно считать определенную внутреннюю электронную перестройку. С одной стороны, действуют силы отталкивания между одноименными зарядами (положительно заряженные ядра обоих атомов и отрицательные электронные «облака»), с другой – силы притяжения между разноименными зарядами (ядром одного атома и электронами другого и наоборот). Таким образом, два атома будут располагаться на таком среднем межъядерном расстоянии, при котором эти силы точно уравновешены и энергия полной системы минимальна. При попытке более тесно прижать атомы друг к другу быстро растет сила отталкивания, а попыткам растащить их в стороны мешает сила притяжения. Любая деформация связи требует затраты энергии, можно построить зависимость энергии от межъядерного расстояния. Поведение связи при сжатии и растяжении можно сравнить с поведением пружины и, продолжая аналогию, предположить, что молекулярная связь подчиняется закону Гука: $f = -k_f(r - r_e)$, здесь f – сила упругости; k_f – силовая постоянная; r , r_e – текущее значение межъядерного расстояния и его равновесное значение. В этом случае энергия системы представляет собой параболу и описывается формулой

$$E = 0.5k_f(r - r_e)^2. \quad (5.8)$$

Гармонический осциллятор

С этой модели простого гармонического осциллятора и начнем анализировать колебательные спектры. На рис. 5.4 представлен график энергии, соответствующий уравнению (5.8).

Ноль кривой потенциальной энергии отвечает равновесному расстоянию. Если энергию увеличивать, увеличится размах колебаний, но частота колебаний не будет меняться. Упругая связь, подобно пружине, имеет определенную частоту колебаний, зависящую от массы системы и силовой постоянной, но не от величины деформации:

$$\nu_{\text{кол}} [\text{Гц}] = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}, \quad \bar{\omega}_{\text{кол}} [\text{см}^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}, \quad (5.9)$$

μ – приведенная масса системы; $\bar{\omega}$ – эта же частота в волновых числах – единицах, обычно употребляемых в колебательной спектроскопии.

Разрешенные значения уровней колебательной энергии в приближении простого гармонического осциллятора можно записать как

$$E_\nu [\text{Дж}] = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu_{\text{кол}}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.10)$$

$$\varepsilon_\nu [\text{см}^{-1}] = \frac{E_\nu}{hc} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}_{\text{кол}}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.11)$$

где ν – колебательное квантовое число.

Наименьшая колебательная энергия (нулевая энергия), которую можно получить, подставив $\nu = 0$, равна

$$E_0 [\text{Дж}] = \frac{1}{2} h \nu_{\text{кол}}, \quad \varepsilon_0 [\text{см}^{-1}] = \frac{1}{2} \bar{\omega}_{\text{кол}}. \quad (5.12)$$

Это означает, что *колебательная энергия двухатомной молекулы* (а в действительности и любой другой) *никогда не может равняться нулю*, т.е. атомы никогда не могут быть неподвижными относительно друг друга. Наличие энергии нулевых колебаний является отражением основного различия между квантовомеханическим и классическим описанием. Согласно классической механике, частица вполне может перестать колебаться вообще. В то же время, если бы частица покоилась, ее импульс и координата имели бы одновременно определенные значения, что противоречит требованиям соотношения неопределенности, возникающего в квантовой механике. Существование нулевых колебаний подтверждено экспериментально, например, тем, что с понижением температуры рассеяние света кристаллами, обусловленное колебаниями атомов, стремится к некоторому конечному, ненулевому пределу.

Правило отбора при изменении колебательной энергии можно записать так: $\Delta \nu = \pm 1$. К этому необходимо добавить, что изменения колебательной энергии только тогда будут порождать наблюдаемый спектр, когда при колебании изменяется дипольный момент молекулы. Следовательно, чисто колебательные спектры могут наблюдаться только у гетероядерных двухатомных молекул. Применяя правило

отбора, получаем для излучения вне зависимости от начального значения ν (для поглощения получим такой же результат):

$$\varepsilon_{\nu+1 \rightarrow \nu} [\text{см}^{-1}] = \bar{\omega}_{\text{кол}}. \quad (5.13)$$

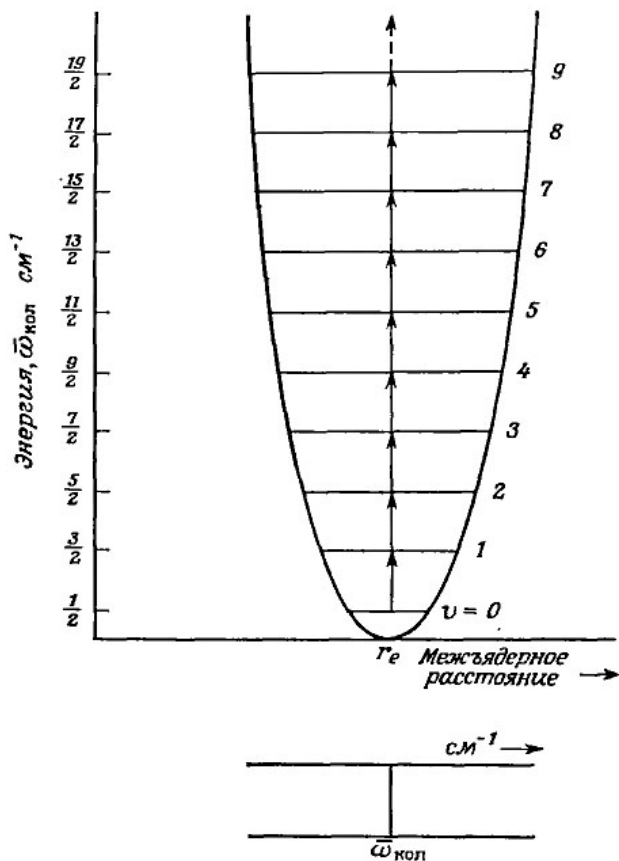


Рис. 5.4. Разрешенные уровни колебательной энергии и переходы между ними для двухатомной молекулы, испытывающей чисто гармонические колебания

Столь простой результат очевиден, т.к. колебательные уровни эквидистантны, переходы между любыми соседними состояниями должны приводить к одинаковому изменению энергии.

Ангармонический осциллятор

Реальные молекулы не следуют точно законам простого гармонического движения; реальные связи, хотя и упруги, но не столь строго, чтобы абсолютно точно выполнялся закон Гука. Если достаточно сильно растягивать связь между атомами, то она в конце концов разорвется – молекула диссоциирует на атомы.

На рис. 5.5 схематично представлена потенциальная энергия в зависимости от межъядерного расстояния для двухатомной молекулы, испытывающей ангармоническое сжатие и растяжение. Эмпирическое выражение, которое хорошо описывает кривую этого типа, было получено П.М. Морзе и называется функцией Морзе:

$$E = D_e [1 - \exp\{a(r_e - r)\}]^2, \quad (5.14)$$

где a – постоянная, характерная для данной молекулы, D_e – энергия диссоциации.

Последовательность разрешенных уровней колебательной энергии для этой функции имеет следующий вид:

$$\epsilon_\nu [\text{см}^{-1}] = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\omega}_e \chi_e, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.15)$$

где $\bar{\omega}_e$ – частота колебаний (выраженная в волновых числах), а χ_e – постоянная ангармоничности, значение которой для валентных колебаний всегда мало и положительно ($\sim +0.01$), следовательно, с ростом ν колебательные уровни все более тесно сближаются друг с другом. Первые несколько уровней изображены на рис. 5.5.

Необходимо указать, что формула (5.15), как и (5.14), является лишь приближенной; более точное выражение для уровней энергии требует учета членов более высокого порядка – $(\nu + 1/2)^3$, $(\nu + 1/2)^4$ и т.д. с соответствующими постоянными ангармоничности u_e , z_e и т.д., быстро уменьшающимися по величине.

Сравнивая формулы (5.11) и (5.15), можно записать:

$$\bar{\omega}_{\text{кол}} = \bar{\omega}_e \{1 - \chi_e (\nu + 1/2)\}. \quad (5.16)$$

Другими словами, ангармонический осциллятор ведет себя подобно гармоническому осциллятору, частота которого постоянно уменьша-

ется с ростом ν . Для основного состояния ($\nu = 0$)
 $\varepsilon_0 = 0.5\bar{\omega}_e(1 - 0.5\chi_e)$.

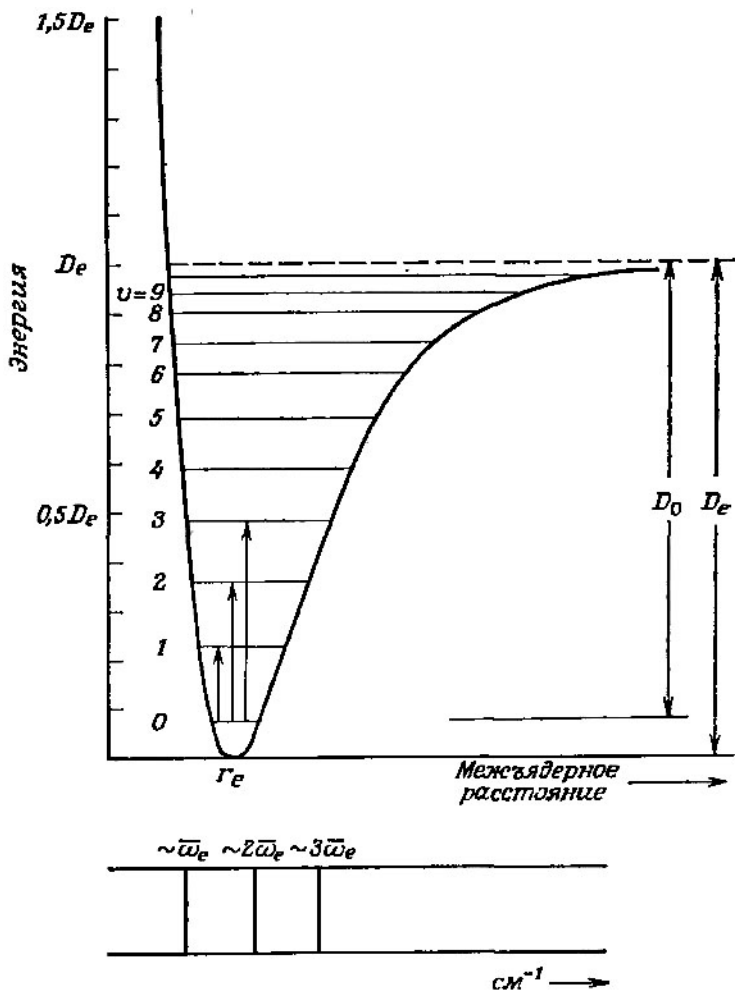


Рис. 5.5. Разрешенные уровни колебательной энергии и некоторые переходы между ними для двухатомной молекулы, совершающей ангармонические колебания

Правила отбора для переходов ангармонического осциллятора имеют вид

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (5.17)$$

Таким образом, по сравнению с гармоническим осциллятором в ангармоническом дополнительно возможны и переходы с большим изменением ν . Вероятность последних, однако, как предсказывает теория и показывает эксперимент, быстро уменьшается, и сколь угодно заметной интенсивностью обладают обычно лишь линии с $\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Кроме того, в соответствии с распределением Больцмана при комнатной температуре населенность состояния с $\nu = 1$ составляет $\sim 1\%$ от населенности основного состояния (например, для молекул HCl, HBr, CO, NO и т.д.) Поэтому с достаточно хорошей точностью можно пренебречь всеми переходами с уровней $\nu \geq 1$ и ограничиться тремя:

1) $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$, $\Delta \nu = +1$, сильный переход:

$$\Delta \varepsilon [\text{см}^{-1}] = \varepsilon_{\nu=1} - \varepsilon_{\nu=0} = \bar{\omega}_e (1 - 2\chi_e);$$

2) $\nu = 0 \rightarrow \nu = 2$, $\Delta \nu = +2$, слабый переход:

$$\Delta \varepsilon [\text{см}^{-1}] = 2\bar{\omega}_e (1 - 3\chi_e);$$

3) $\nu = 0 \rightarrow \nu = 3$, $\Delta \nu = +3$, очень слабый переход:

$$\Delta \varepsilon [\text{см}^{-1}] = 3\bar{\omega}_e (1 - 4\chi_e).$$

Эти переходы показаны на рис. 5.5. С хорошим приближением спектральные линии, соответствующие этим переходам, располагаются около $\bar{\omega}_e$, $2\bar{\omega}_e$ и $3\bar{\omega}_e$ (поскольку $\chi_e \sim 0.01$), поэтому первая из них называется основной линией поглощения, а вторая и третья – соответственно *первым и вторым обертонами*. Например, в спектре молекулы HCl наблюдается очень интенсивная линия поглощения при 2886 см^{-1} , слабая – при 5668 см^{-1} и очень слабая – при 8347 см^{-1} . Из приведенных данных можно найти равновесную частоту этой молекулы, для этого необходимо решить любые два из трех выше приведенных уравнений. Подставляя значения волновых чисел, можно написать: $\bar{\omega}_e (1 - 2\chi_e) = 2886 \text{ см}^{-1}$; $2\bar{\omega}_e (1 - 3\chi_e) = 5668 \text{ см}^{-1}$;

$3\bar{\omega}_e(1 - 4\chi_e) = 8347 \text{ см}^{-1}$. Получим $\bar{\omega}_e = 2990 \text{ см}^{-1}$, $\chi_e = 0.0174$. Затем, подставляя значение $\bar{\omega}_e$, фундаментальных констант и приведенной массы в выражение для силовой постоянной, можно вычислить ее значение: $k_f = 4\pi^2\bar{\omega}_e^2 c^2 \mu = 516 \text{ Н/м}$.

Необходимо отметить, что при повышении температуры заселенность возбужденных уровней возрастает, поэтому рядом с основными линиями появляются слабые линии (с несколько меньшим значением волнового числа), которые называют *горячими полосами*. Их интенсивность увеличивается при повышении температуры.

Колебательно-вращательные переходы в двухатомной молекуле

Так как энергии перехода между вращательными и колебательными уровнями типичной двухатомной молекулы отличаются на два-три порядка (см. табл. 1.2), в первом приближении можно считать, что молекула совершает вращения и колебания совершенно независимо. Это приближение, которое будем называть приближением Борна-Оппенгеймера (хотя строго оно сформулировано для электронно-колебательных энергий), равносильно допущению, что колебательно-вращательная энергия есть просто сумма отдельных энергий:

$$E_{\text{кол-вращ}} [\text{Дж}] = E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}, \quad \varepsilon_{\text{кол-вращ}} [\text{см}^{-1}] = \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{вращ}}.$$

Воспользовавшись формулами (5.5) и (5.15), можно записать

$$\varepsilon_{\text{кол-вращ}} [\text{см}^{-1}] = \varepsilon_{J,v} = BJ(J+1) + \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\omega}_e - \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\omega}_e. \quad (5.18)$$

Учет центробежного растяжения приводит лишь к очень слабым изменениям спектра молекулы.

На рис. 5.6 схематично изображены вращательные уровни для двух нижних колебательных состояний: $v = 0$ и $v = 1$.

Можно показать, что правила отбора для комбинированных переходов те же, что и для колебательных и вращательных переходов в отдельности: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$; $\Delta J = \pm 1$. Строго говоря, возможны переходы и с $\Delta v = 0$, но это соответствует чисто вращательным переходам. Отметим, что за исключением ряда очень специфических и редких случаев в двухатомной молекуле не могут иметь ме-

сто переходы с $\Delta J = 0$; другими словами, колебательный переход должен одновременно сопровождаться и вращательным переходом.

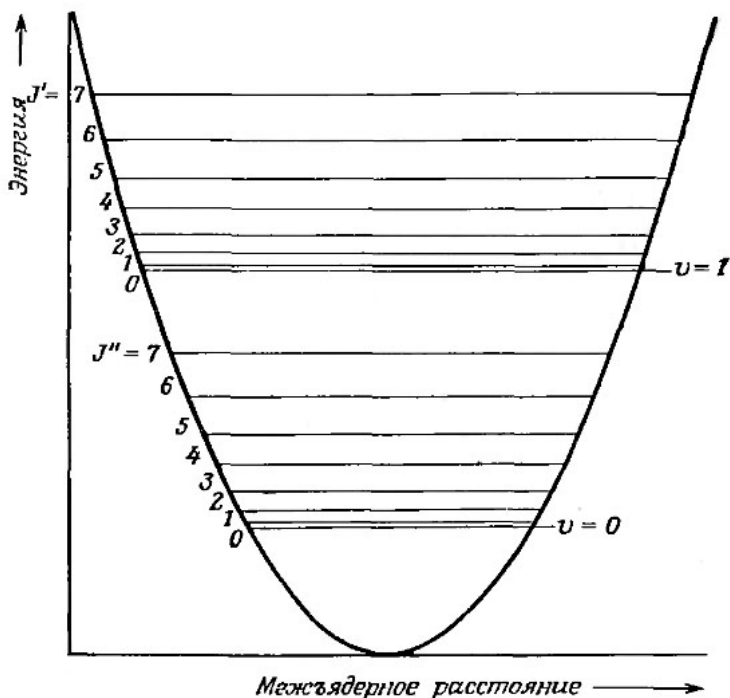


Рис. 5.6. Вращательные энергетические уровни для двух колебательных состояний двухатомной молекулы

На рис. 5.7 представлен ряд соответствующих энергетических уровней и переходов. Поскольку разные вращательные уровни имеют различную населенность, указанные переходы должны иметь различную интенсивность. Это схематично изображено в спектре, приведенном в нижней части рисунка. Аналитическое выражение для положения спектральных линий можно получить, используя правила отбора и выражение для энергии уровней (5.18):

$$\Delta \varepsilon_{J',v} = \varepsilon_{J',v=1} - \varepsilon_{J'',v=0} = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e) + B(J' - J'')(J' + J'' + 1).$$

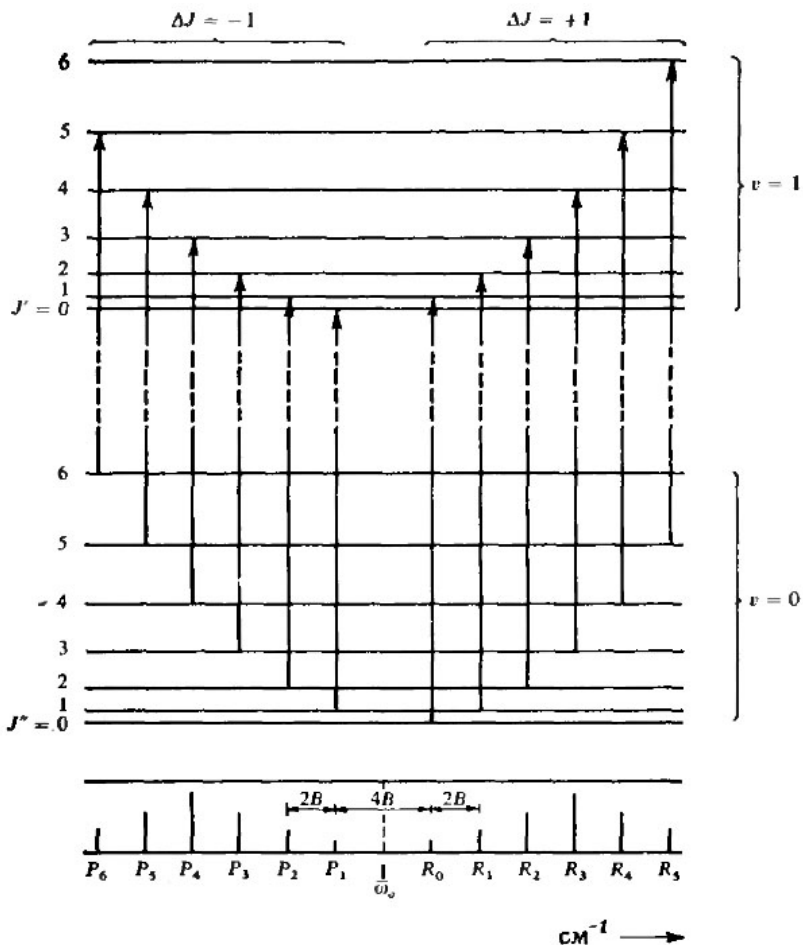


Рис. 5.7. Некоторые переходы между колебательно-вращательными энергетическими уровнями двухатомной молекулы и возникающий при этом спектр

Совпадение величины B верхнего и нижнего колебательных состояний является прямым следствием используемого приближения – вращение должно нечувствительно к изменению колебательного состояния. Учитывая, что $\Delta J = \pm 1$ имеем

1) $\Delta J = +1$, т.е. $J' = J'' + 1$, поэтому

$$\Delta \varepsilon_{J,\nu} = \bar{\omega}_0 + 2B(J'' + 1), \quad J'' = 0, 1, 2, \dots; \quad (5.19)$$

2) $\Delta J = -1$, т.е. $J' = J'' + 1$,

$$\Delta \varepsilon_{J,\nu} = \bar{\omega}_0 + 2B(J' + 1), \quad J' = 0, 1, 2, \dots; \quad (5.20)$$

здесь $\bar{\omega}_0 = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e)$ – основная частота или центр полосы.

Система (5.19) и (5.20) и определяет вид комбинированного колебательно-вращательного спектра. Очевидно, он будет состоять из линий, эквидистантно расположенных (на расстоянии $2B$) с двух сторон от центра полосы $\bar{\omega}_0$, причем в самом центре полосы линии не будет (рис. 5.7, 5.8, 5.9); линии, расположенные с низкочастотной стороны от $\bar{\omega}_0$, называются *P*-ветвью, а линии с высокочастотной стороны – *R*-ветвью колебательно-вращательных переходов.

Учет постоянной центробежного растяжения изменит спектры на величину, не превышающую разрешение современных инфракрасных спектрометров. Следовательно, можно пренебречь упругостью связи. В то же время фактором ангармоничности пренебрегать нельзя. Он не только влияет на положение центра полосы, но и снимает запрет с переходов $\Delta \nu = \pm 2, \pm 3$ и т.д., приводит к появлению полос обертонов, имеющих аналогичную вращательную структуру.

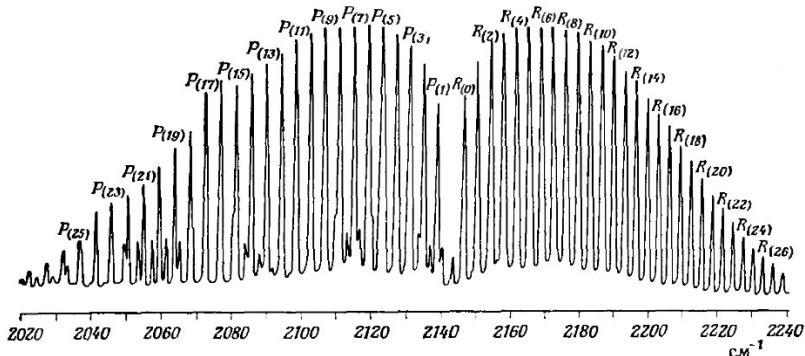


Рис. 5.8. Основная полоса оксида углерода с хорошо разрешенной вращательной структурой

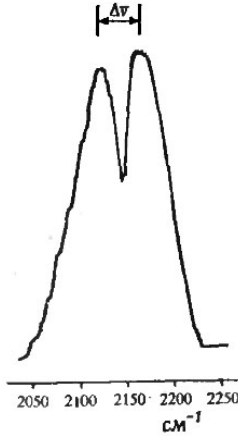


Рис. 5.9. Основная полоса оксида углерода с неразрешенной вращательной структурой

Интенсивность линий зависит от населенностей соответствующих вращательных уровней; максимум интенсивности переходов достигается при $J = \sqrt{kT/2hcB} - 1/2$, подставляя это значение в формулы (5.19) и (5.20), получим выражение для волнового числа с максимальной интенсивностью спектральных линий: $\bar{\nu}_{\text{макс. интенс}} = \bar{\omega}_0 \pm 2B(\sqrt{kT/2hcB} + 1/2)$, разные знаки относятся к разным ветвям. Тогда расстояние между двумя максимумами равно $\Delta\bar{\nu} \approx \sqrt{8kTB/hc}$ (здесь учтено, что величина B мала по сравнению с $\Delta\bar{\nu}$ – см., например, рис. 5.9).

Необходимо отметить, что простая аддитивная запись колебательно-вращательной энергии имеет пределы применимости. Действительно, т.к. величина B зависит от средней длины связи, она будет зависеть от колебательного квантового числа (увеличение энергии колебаний сопровождается увеличением средней длины связи для ангармонического осциллятора).

5.3. Электронные спектры двухатомных молекул

Основные закономерности электронных спектров двухатомных молекул можно понять в рамках приближения Борна–Оппенгеймера:

$$E_{\text{полн}} [\text{Дж}] = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}} . \quad (5.21)$$

Это означает, что электронная, колебательная и вращательная энергии не зависят одна от другой. Тогда изменение полной энергии молекулы равно

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{полн}} [\text{Дж}] &= \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}} \quad \text{или} \\ \Delta \varepsilon_{\text{полн}} [\text{см}^{-1}] &= \Delta \varepsilon_{\text{эл}} + \Delta \varepsilon_{\text{кол}} + \Delta \varepsilon_{\text{вращ}} . \end{aligned} \quad (5.22)$$

Соотношение между величинами отдельных слагаемых приблизительно равно

$$\Delta \varepsilon_{\text{эл}} \approx \Delta \varepsilon_{\text{кол}} \cdot 10^3 \approx \Delta \varepsilon_{\text{вращ}} \cdot 10^6 . \quad (5.23)$$

Следовательно, можно утверждать, что изменение колебательной энергии приводит к появлению «грубой», а изменение вращательной – к появлению «тонкой» структуры спектров электронных переходов. Заметим также, что если чисто вращательные спектры наблюдаются только у молекул, обладающих постоянным электрическим дипольным моментом, а для наличия колебательных спектров необходимо, чтобы при колебании молекулы изменялся ее дипольный момент, то электронные спектры наблюдаются у всех молекул, так как изменение распределения электронов в молекуле всегда сопровождается изменением ее дипольного момента. Это означает, что гомоядерные молекулы, не имеющие ни вращательных, ни колебательно-вращательных спектров, обязательно проявятся в электронном спектре, из характерной колебательной и вращательной структуры которого можно определить и вращательные постоянные, и частоты колебаний.

Грубая колебательная структура

Пренебрежение вращательной структурой означает, что энергию молекулы можно записать в виде

$$\begin{aligned} E_{\text{полн}} [\text{Дж}] &= E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} \quad \text{или} \\ \varepsilon_{\text{полн}} [\text{см}^{-1}] &= \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{кол}} , \end{aligned} \quad (5.24)$$

тогда для электронно-колебательных уровней можно написать:

$$\varepsilon_{\text{полн}} [\text{см}^{-1}] = \varepsilon_{\text{эл}} + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}_e - \chi_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\omega}_e, \quad (5.25)$$

$$\nu = 0, 1, 2, \dots$$

Соответствующие этому уравнению уровни энергии показаны на рис. 5.10 для двух произвольно выбранных значений $\varepsilon_{\text{эл}}$. Диаграмма не дает правильного представления о расстояниях между уровнями с различными $\varepsilon_{\text{эл}}$ и ν , но при этом расстояния между колебательными уровнями верхнего состояния преднамеренно сделаны меньшими, чем нижнего (это отражает обычную ситуацию и является следствием того, что связь между атомами в возбужденном электронном состоянии несколько слабее).

При переходе между электронными состояниями не действуют никакие правила запрета по изменению колебательного квантового числа, т.е. каждый переход $\nu'' \rightarrow \nu'$ имеет конечную вероятность, и поэтому в спектре следует ожидать появления большого числа линий. Ситуация упрощается, если рассматривать спектр поглощения только из основного электронного состояния. А так как практически все молекулы находятся в самом нижнем колебательном состоянии, заметную интенсивность будут иметь лишь переходы, показанные на рис. 5.10, т.е. с $\nu'' = 0$. Такой набор переходов называется полосой (поскольку при низком разрешении спектрального прибора каждая линия набора будет казаться широкой и размытой). Из рисунка видно, что линии полосы сближаются между собой с ростом частоты; это является прямым следствием ангармоничности высоких колебательных состояний.

Аналитическое выражение для этого спектра можно написать в виде

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{\text{полн}} [\text{см}^{-1}] &= \Delta \varepsilon_{\text{эл}} + \Delta \varepsilon_{\text{кол}}, \\ \bar{\nu}_{\text{спектр}} [\text{см}^{-1}] &= (\varepsilon' - \varepsilon'') + \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}_e' - \chi_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\omega}_e' - \\ &\quad - \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}_e'' + \chi_e'' \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\omega}_e''. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Таким образом, если в полосе наблюдается хотя бы 5–6 линий, то по их положению в спектре можно вычислить значения $\bar{\omega}'_e$, $\bar{\chi}'_e$, $\bar{\omega}''_e$, $\bar{\chi}''_e$, а также расстояние между электронными уровнями ($\varepsilon' - \varepsilon''$).

У молекулы обычно имеется много возбужденных электронных состояний, и поэтому полный спектр поглощения гораздо сложнее представленного на рис. 5.10: из основного состояния переходы могут происходить в несколько возбужденных, и каждый такой переход дает в спектре свою полосу.

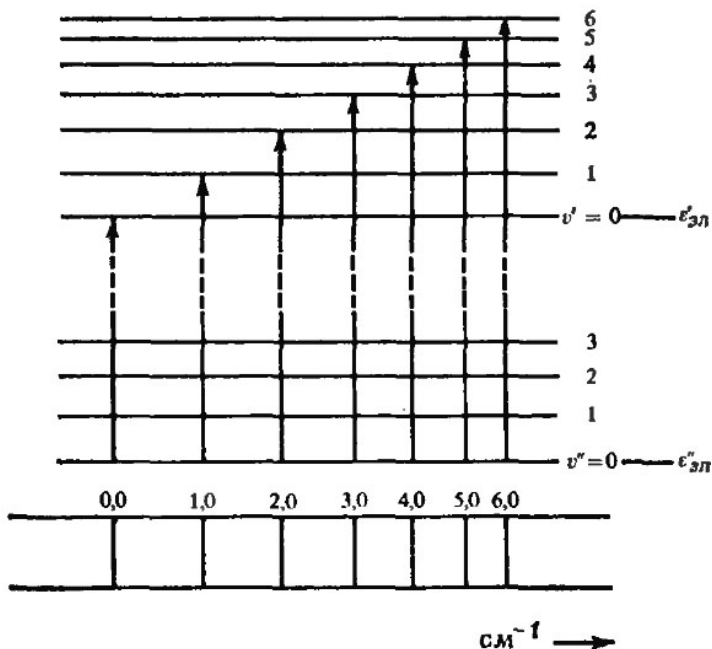


Рис. 5.10. «Грубая» колебательная структура полосы поглощения при переходе между основным ($v'' = 0$) и возбужденным состояниями

Спектр испускания обусловлен переходами молекулы, предварительно возбужденной в одно из многих возможных (ε', v') -состояний, во многие (ε'', v'') -состояния. Поэтому спектры испускания имеют обычно чрезвычайно сложную структуру.

Интенсивность электронно-колебательных спектров: принцип Франка–Кондона

Несмотря на то, что квантовая механика не налагает никаких ограничений на изменение колебательного квантового числа при электронном переходе, колебательные линии полосы имеют неодинаковую интенсивность. Экспериментальные наблюдения спектров хорошо объясняются в рамках принципа Франка–Кондона, согласно которому электронный переход происходит настолько быстро, что за время перехода колеблющаяся молекула не успевает заметно изменить свое межъядерное расстояние.

На рис. 5.11 показана вероятность пребывания атома в зависимости от межъядерного расстояния (кривая Морзе, изображенная на этом рисунке, описывает энергию молекулы при условии, что один из атомов закреплен при $r = 0$, а второй колеблется в пределах, ограниченных кривой).

Если верхнее электронное состояние, в которое переходит двухатомная молекула, устойчиво относительно диссоциации на атомы, его можно изобразить другой функцией Морзе, по форме похожей на функцию Морзе основного состояния. У нее могут быть (хотя и не обязательно) другие параметры, такие как частота колебаний, равновесное межъядерное расстояние или энергия диссоциации; значит, любую возбужденную молекулу следует рассматривать как новую, хотя и похожую на исходную, молекулу с другой, хотя и похожей, функцией Морзе.

Возможны три различных случая, показанные на рис. 5.12. Случай a – верхнее электронное состояние имеет то же равновесное межъядерное расстояние, что и нижнее. Поскольку, согласно принципу Франка–Кондона, межъядерное расстояние за время перехода не изменяется, то на $(E-r)$ -диаграмме переход должен совершаться вертикально, и если молекула находилась в основном электронном ($\varepsilon'' = 0$)- и колебательном ($\nu'' = 0$)-состояниях, то наиболее вероятным будет переход, отмеченный на рис. 5.12 вертикальной линией. Это означает, что в спектральной полосе $\nu'' = 0$ наиболее интенсивной будет линия $(0,0)$ -перехода. Однако, поскольку существует некоторая, хотя и малая, вероятность обнаружения атома и в крайних точках его колебательного движения, имеется некоторая вероятность осуществления переходов, начинающихся из крайних точек состоя-

ния $\nu'' = 0$ и заканчивающихся в состояниях $\nu' = 1, 2, \dots$. Интенсивность таких переходов быстро падает, это и показано в нижней части рис. 5.12.

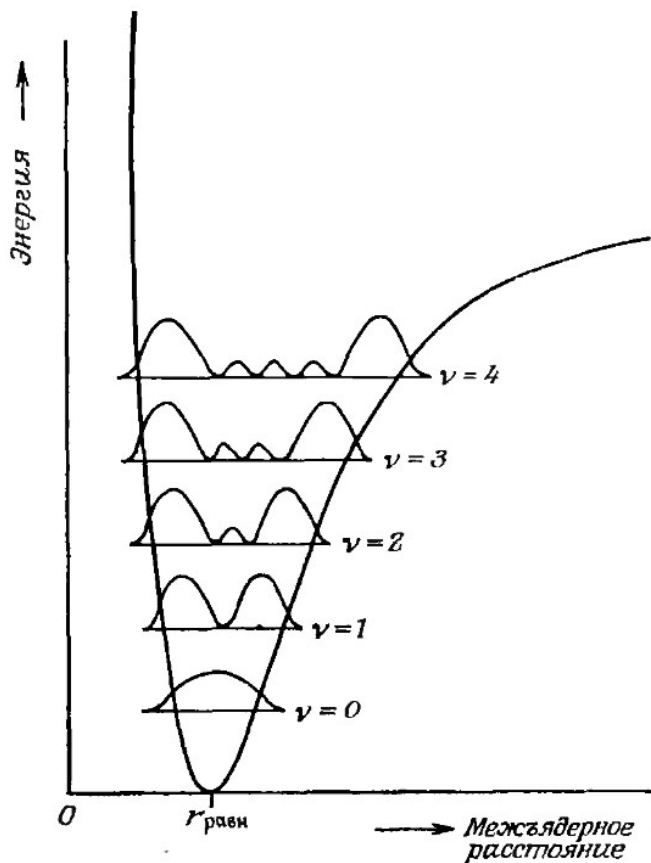


Рис. 5.11. Квантовомеханическое распределение вероятностей для двухатомной молекулы. Максимумы на кривых для колебательных состояний отвечают наиболее вероятным значениям расстояния между ядрами

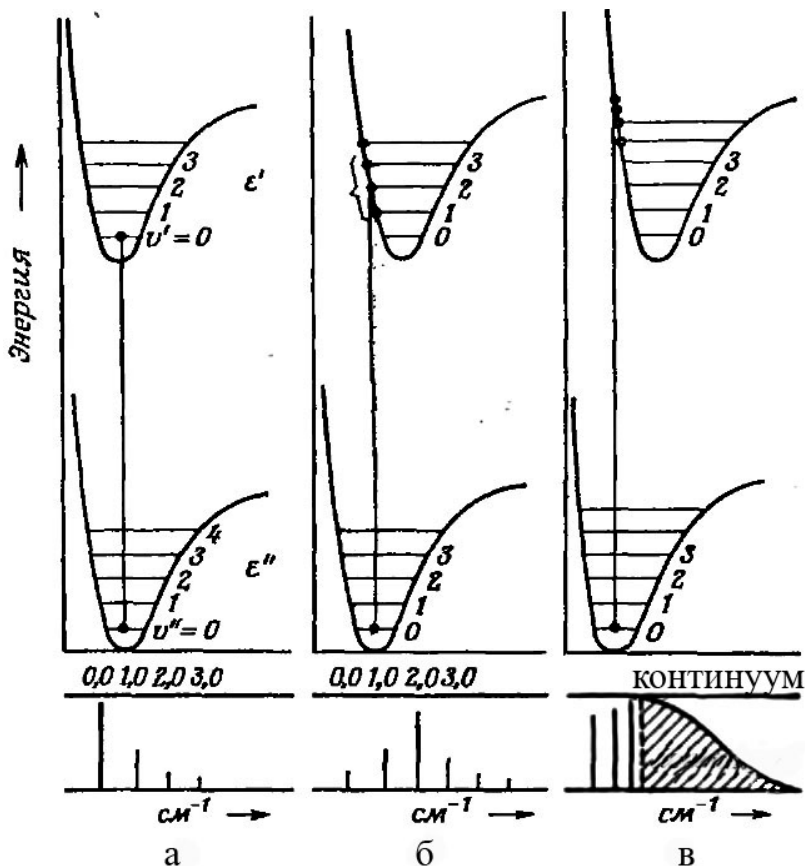


Рис. 5.12. Демонстрация принципа Франка–Кондона для различных ситуаций: а – межъядерное расстояние в верхнем и нижнем состояниях равны; б – межъядерное расстояние в верхнем состоянии несколько больше, чем в нижнем; в – межъядерное расстояние в верхнем состоянии намного больше, чем в нижнем

Случай *б* – верхнее электронное состояние имеет несколько большее межъядерное расстояние, чем основное. Теперь с наибольшей вероятностью вертикальный переход из состояния $v'' = 0$ приведет к более высокому верхнему колебательному состоянию, номер которого зависит от разницы между межъядерными расстояниями

верхнего и нижнего состояний (на рисунке $\nu' = 2$). Естественно, что переходы в более низкие или более высокие состояния будут менее интенсивными.

Случай ν – межъядерное расстояние в верхнем состоянии значительно больше, чем в нижнем, и поэтому переходы могут происходить как на колебательные уровни с высокими значениями ν' , так и в состояния, энергия которых превышает энергию диссоциации данного возбужденного состояния. Из этих последних состояний молекула диссоциирует за времена, меньшие периода колебания, и поскольку образовавшиеся при этом атомы могут иметь любое значение кинетической энергии, то и переходы не квантуются, и в результате в спектре будет наблюдаться континуум (нижняя часть рис. 5.12).

В случае спектров испускания и спектров поглощения из возбужденного колебательного состояния ситуация заметно сложнее, поскольку теперь переходы могут происходить из окрестностей обеих точек поворота колебательного движения; следовательно, каждая прогрессия (полоса) будет иметь два максимума интенсивности, которые совпадут между собой только в том случае, если равновесные межъядерные расстояния обоих состояний одинаковы.

Вращательная тонкая структура электронно-колебательных переходов

Итак, электронный спектр двухатомной молекулы состоит из одной или нескольких серий сходящихся к пределу линий. Но каждая из этих «линий» либо кажется широкой и размытой, либо, если разрешение спектрального прибора достаточно велико, распадается на большое число близкорасположенных линий. Так проявляется тонкая вращательная структура спектра.

С хорошей степенью точности можно пренебречь центробежным растяжением связи, тогда, согласно приближению Борна–Оппенгеймера, полная (за вычетом кинетической энергии поступательного движения) энергия двухатомной молекулы равна

$$\varepsilon_{\text{полн}} [\text{см}^{-1}] = \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{кол}} + BJ(J+1). \quad (5.27)$$

Изменение общей энергии можно представить в виде

$$\Delta\varepsilon_{\text{полн}} [\text{см}^{-1}] = \Delta\varepsilon_{\text{эл}} + \Delta\varepsilon_{\text{кол}} + \Delta[BJ(J+1)],$$

а волновое число спектральной линии, соответствующей этому изменению, в виде

$$\bar{\nu}_{\text{спектр}} [\text{см}^{-1}] = \bar{\nu}(\nu', \nu'') + \Delta [BJ(J+1)], \quad (5.28)$$

где $\bar{\nu}(\nu', \nu'')$ обозначает волновое число электронно-колебательного перехода. Это число соответствует какому-нибудь одному из переходов, а дальше будем уделять внимание тонкой вращательной структуре.

Правила отбора для J зависят от типа электронного перехода в молекуле. Если и верхнее, и нижнее электронные состояния не обладают электронным моментом количества движения относительно оси, соединяющей ядра ($^1\Sigma$ -состояния), то правилом отбора является условия $\Delta J = \pm 1$, тогда как для всех остальных переходов (когда хотя бы одно из состояний – либо верхнее, либо нижнее – обладает угловым моментом относительно оси молекулы) правило отбора имеет вид $\Delta J = 0$ или ± 1 . В последнем случае имеется дополнительный запрет: состояние с $J = 0$ не может переходить в другое состояние с $J = 0$. Таким образом, при переходах между $^1\Sigma$ -состояниями в спектре присутствуют только P - и R -ветви, тогда как для других переходов дополнительно появляются еще и Q -ветви.

В этом случае уравнение (5.28) можно переписать следующим образом:

$$\bar{\nu}_{\text{спектр}} [\text{см}^{-1}] = \bar{\nu}(\nu', \nu'') + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1), \quad (5.29)$$

где B' и J' относятся к верхнему электронному состоянию, а B'' и J'' – к нижнему. В отличие от колебательно-вращательных спектров, в спектроскопии электронных переходов величины B' и B'' могут различаться существенно, т.к. могут существенно различаться равновесные межъядерные расстояния в верхнем и нижнем состояниях.

Таким образом, для P -, R - и Q -ветвей имеем

$$1) \text{ } P\text{-ветвь: } \Delta J = -1, \quad \Delta \varepsilon = \bar{\nu}_P = \bar{\nu}(\nu', \nu'') - (B' + B'')(J' + 1) + (B' - B'')(J' + 1)^2, \quad J' = 0, 1, 2, \dots; \quad (5.30)$$

$$2) \text{ } R\text{-ветвь: } \Delta J = +1, \quad \Delta \varepsilon = \bar{\nu}_R = \bar{\nu}(\nu', \nu'') + (B' + B'')(J'' + 1) +$$

$$+(B' - B'')(J'' + 1)^2, \quad J'' = 0, 1, 2, \dots; \quad (5.31)$$

$$3) Q\text{-ветвь: } \Delta J = 0, \quad \Delta \varepsilon = \bar{\nu}_Q = \bar{\nu}(v', v'') + (B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2, \quad J'' = 1, 2, 3, \dots \quad (5.32)$$

Как и в случае колебательно-вращательных спектров, ни на P -, ни на R -ветви в центре полосы нет линий. На рис. 5.13 все ветви изображены отдельно в предположении, что B' отличается от B'' на 10% и $B' < B''$. Видно, что в P -ветви расстояние увеличивается с ростом J' . R -ветвь располагается со стороны больших волновых чисел от центра полосы, и расстояние между линиями быстро уменьшается с увеличением J'' , причем настолько быстро, что в конце концов, достигнув некоторого максимального волнового числа (кант полосы), при дальнейшем увеличении J'' линии разворачиваются назад в сторону меньших волновых чисел, при этом расстояние между ними начинает нарастать. В силу запрета $J'' = J' \neq 0$ в центре полосы нет линии и на Q -ветви.

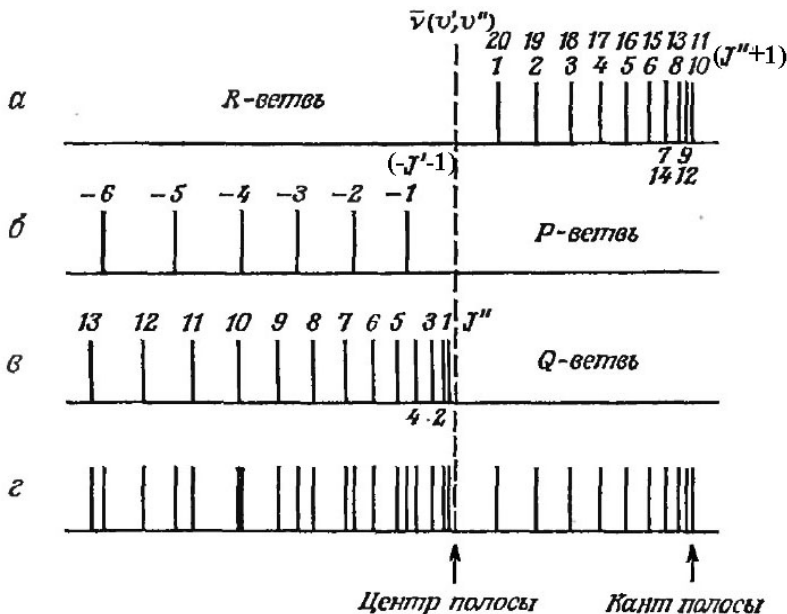


Рис. 5.13. Тонкая вращательная структура электронно-колебательного перехода в двухатомной молекуле: а, б, в – R-, P-, Q-ветви соответственно; г – суммарный спектр

В обсуждаемой ситуации ($B' < B''$) кант полосы появляется в R-ветви и со стороны больших волновых чисел; о такой полосе говорят, что она спадает в красную сторону, т.е. спадающий по интенсивности хвост полосы направлен в красную (низкочастотную) сторону спектра. Если же напротив ($B' > B''$), то все будет наоборот: 1) Q-ветвь расположена со стороны больших волновых чисел, 2) R-ветвь (по-прежнему находящаяся со стороны больших волновых чисел) состоит из серии линий с увеличивающимися расстояниями между ними и 3) кант полосы проявляется на P-ветви и со стороны меньших волновых чисел относительно центра полосы. О такой полосе говорят, что она имеет фиолетовое оттенение.

5.4. Спектры комбинационного рассеяния

При прохождении пучка света через прозрачную среду небольшая часть энергии излучения рассеивается, даже если эта среда тщательно очищена от пыли и других посторонних примесей. Если пучок света монохроматичен или содержит очень узкий диапазон частот, то рассеянный свет, состоящий преимущественно из излучения той же частоты, что и падающий (так называемое *рэлеевское рассеяние*), содержит дополнительно малую долю излучения других дискретных частот, больших и меньших исходной, именно этот вид рассеяния и называют *комбинационным рассеянием*.

Квантовая теория комбинационного рассеяния

Происхождение комбинационного рассеяния удобнее всего объяснить в рамках квантовой теории излучения: излучение частоты ν рассматривается как поток частиц (фотонов), обладающих энергией $h\nu$. Можно себе представить, что при столкновениях с молекулами фотоны рассеиваются, и, если рассеяние полностью упругое, они будут отклоняться от направления своего движения, не изменяя своей энергии. На приемник, установленный под прямым углом к направлению падающего пучка, будут при этом попадать фотоны с энергией, равной энергии фотонов исходного пучка.

Однако, при столкновении может произойти обмен энергией между фотоном и молекулой; такие столкновения называются неупруги-

ми. Молекула при этом либо приобретает, либо теряет часть своей энергии в соответствии с правилами квантования; при этом ее энергия изменится на величину ΔE (соответствующую разности энергий двух разрешенных состояний. Если молекула приобретает энергию ΔE , то после рассеяния фотон будет иметь энергию $h\nu - \Delta E$ и соответственно частоту излучения $\nu - \Delta E/h$. И, наоборот, если молекула потеряет энергию ΔE , частота рассеяния излучения будет равна $\nu + \Delta E/h$.

Излучение, рассеянное с частотой, меньшей, чем у падающего света, называется *стоксовым излучением*, тогда как излучение с большей частотой называется *антистоксовым*. Поскольку первое из них сопровождается увеличением энергии молекулы (которое при выполнении определенных правил отбора может произойти всегда), а второе вызывает уменьшение ее энергии (что может произойти только в том случае, если молекула уже находилась в возбужденном состоянии), то обычно стоксово излучение намного более интенсивно, чем антистоксово. Следует также отметить, что полная интенсивность излучения, рассеянного с частотами, отличающимися от частоты падающего пучка, чрезвычайно низка, и поэтому для его регистрации требуется аппаратура высокой чувствительности.

Классическая теория комбинационного рассеяния. Поляризуемость молекул

Если поместить молекулу в постоянное электрическое поле, молекула деформируется из-за того, что ядра будут притягиваться к отрицательному полюсу, а электроны – к положительному. Такое разделение центров зарядов приведет к образованию *наведенного электрического дипольного момента: молекула поляризуется*. Величина наведенного диполя μ зависит как от напряженности приложенного поля E , так и от того, насколько легко молекула под действием поля деформируется. Можно записать

$$\mu = \alpha E, \quad (5.33)$$

здесь α – *поляризуемость молекулы*.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу, например H_2 (рис. 5.14а). В данном случае поляризуемость анизотропна, т.е. образующие связь электроны легче смещаются в поле, направленном вдоль оси молекулы, чем в поперечном поле. Можно показать экспе-

риментально, например измеряя абсолютные интенсивности линий спектра комбинационного рассеяния, что при заданной напряженности приложенного поля наведенный дипольный момент вдоль оси молекулы примерно вдвое больше, чем в поперечном направлении; для других направлений поля наведенный дипольный момент принимает промежуточные значения. Часто поляризуемость в разных направлениях изображают с помощью эллипсоида поляризуемости – представленной на рис. 5.14б трехмерной поверхности, расстояние от которой до электрического центра молекулы (в данном случае, совпадающего с центром тяжести) пропорционально $1/\sqrt{\alpha_i}$, где α_i – поляризуемость вдоль направления, проходящего через точку i на поверхности и электрический центр молекулы.

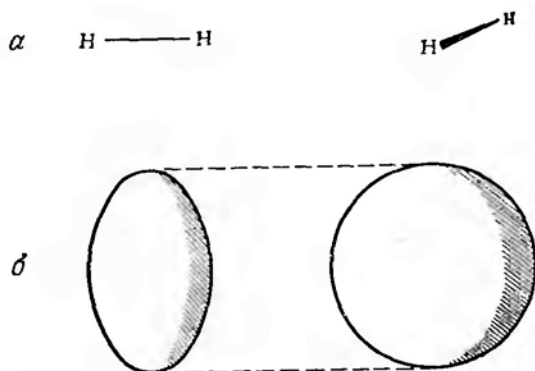


Рис. 5.14. Условный вид молекулы водорода и ее эллипсоида поляризуемости в двух взаимно перпендикулярных направлениях

Поскольку поляризуемость двухатомной молекулы во всех направлениях поперек оси молекулы одинакова, то сечение эллипсоида в этом направлении – круг. Все двухатомные молекулы, например CO , HCl , а также линейные многоатомные молекулы, например CO_2 , $\text{HC}\equiv\text{CN}$ и т.д., имеют эллипсоиды поляризуемости примерно одинаковой формы, отличаясь друг от друга только длинами большой и малой осей.

Когда такие молекулы попадают в поле излучения частоты ν , каждая из них оказывается в электрическом поле, изменяющемся во времени следующим образом:

$$E = E_0 \sin 2\pi\nu t, \quad (5.34)$$

следовательно, наведенный дипольный момент также будет осциллировать с частотой ν :

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin(2\pi\nu t). \quad (5.35)$$

Осциллирующий диполь излучает с частотой падающего на него излучения, и, таким образом, уравнение (5.35) представляет собой классическое объяснение рэлеевского рассеяния.

Если же в молекуле происходят, кроме того, некоторые внутренние движения (например, колебания или вращения), оказывающие *периодическое влияние на поляризуемость*, то осциллирующий диполь будет дополнительно испытывать колебательные или вращательные осцилляции. Рассмотрим, например, колебания частоты $\nu_{\text{кол}}$, которые влияют на поляризуемость; в этом случае можно записать

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin(2\pi\nu_{\text{кол}} t), \quad (5.36)$$

где α_0 – равновесная поляризуемость, а β характеризует скорость изменения поляризуемости при колебании. Тогда имеем

$$\mu = \alpha E = (\alpha_0 + \beta \sin(2\pi\nu_{\text{кол}} t)) E_0 \sin(2\pi\nu t), \quad (5.37)$$

и с учетом тригонометрического соотношения, выражающего произведение синусов через полуразность косинусов, можно записать

$$\begin{aligned} \mu = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu t) + 0.5\beta E_0 \{ \cos[2\pi(\nu - \nu_{\text{кол}}) t] - \\ - \cos[2\pi(\nu + \nu_{\text{кол}}) t] \}. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Из формулы (5.38) видно, что у осциллирующего диполя наряду с возбуждающей частотой ν появляются компоненты с частотой $\nu \pm \nu_{\text{кол}}$.

Следует подчеркнуть, что если колебания не влияют на поляризуемость молекулы, то $\beta = 0$ и диполь осциллирует только с частотой падающего излучения. Сказанное справедливо и для вращения молекул. Таким образом, можно сформулировать общее правило: для проявления спектров комбинационного рассеяния молекулы необходимо, чтобы ее вращение или колебание вызывали изменение какой-нибудь составляющей поляризуемости молекулы. Это означает, что может изменяться как *величина*, так и *направление* осей эллипсоида поляризации.

Вращательные спектры комбинационного рассеяния

Выражение для вращательных уровней энергии линейных молекул в приближении нежесткого ротатора приводилось ранее (см. формулу (5.6)), однако в спектроскопии комбинационного рассеяния точность измерений такова, что учитывать член, содержащий постоянную центростремительного растяжения D , нет необходимости. Поэтому для описания уровней энергии достаточно более простого выражения (5.3), написанного в приближении жесткого ротатора. Переходы между вращательными уровнями комбинационного рассеяния подчиняются правилам отбора:

$$\Delta J = 0 \text{ или } \pm 2, \quad (5.39)$$

(напомним, что в микроволновой спектроскопии правила отбора $\Delta J = \pm 1$). Изменение вращательного квантового числа на две единицы при комбинационном рассеянии, а не на одну связано с симметрией эллипсоида поляризуемости. Легко видеть, что при вращении линейной молекулы, изображенной на рис. 5.14, относительно поперечной оси эллипсоид поляризуемости представляется наблюдателю одинаковым *дважды* за один полный оборот молекулы. Очевидно, что и вращение вокруг межъядерной оси не вызывает никаких изменений поляризуемости, следовательно, как и в инфракрасной и микроволновой спектроскопии, интерес представляют только поперечные вращения.

Если положить $\Delta J = (J_{\text{верх.сост}} - J_{\text{нижн.сост}})$, то пропадает правило отбора $\Delta J = -2$, поскольку при чисто вращательном переходе квантовое число верхнего состояния может быть только больше, чем у нижнего. Кроме того, при $\Delta J = 0$ не происходит никакого изменения энергии молекулы и имеет место только рэлеевское рассеяние. Комбинируя условие $\Delta J = +2$ с формулой (5.3) для энергетических уровней жесткого ротатора, получим

$$\bar{\nu}_{J+2 \rightarrow J} [\text{см}^{-1}] = B(J+3)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(4J+6). \quad (5.40)$$

Согласно классификации, принятой в спектроскопии, линии с $\Delta J = +2$ принадлежат к S -ветви. Таким образом, если при столкновении с фотоном молекула приобретает вращательную энергию, то возникает ряд линий S -ветви со стороны меньших волновых чисел относительно возбуждающей линии (стоксовы линии), а если, наоборот, молекула передает энергию фотону, то линии S -ветви появляются со

стороны больших волновых чисел (антистоксовы линии). Волновые числа этих спектральных линий задаются выражением

$$\bar{\nu} \left[\text{см}^{-1} \right] = \bar{\nu}_{\text{возб}} \pm 2B(4J + 6), \quad (5.41)$$

знак «плюс» соответствует антистоксовым линиям, «минус» – стоксовым, а $\bar{\nu}_{\text{возб}}$ – волновое число возбуждающего излучения.

Разрешенные переходы и соответствующий им спектр комбинационного рассеяния схематически представлены на рис. 5.15. Высота линий спектра условно представляет их интенсивности, которые определяются населенностями соответствующих уровней (см. рис. 5.3). Следует заметить, что стоксовы и антистоксовы линии имеют сравнимые интенсивности; это следует из того, что в данных условиях населено большое число уровней и переходы вниз и вверх примерно равновероятны.

Если в формулу (5.41) подставить $J = 0$, то станет ясно, что первая линия спектра отстоит от возбуждающей линии на $6B \text{ см}^{-1}$, тогда как последующие линии отстоят одна от другой на $4B \text{ см}^{-1}$. Для двухатомных и легких трехатомных молекул вращательный спектр комбинационного рассеяния обычно разрешается, что дает возможность получить значение B , а следовательно, и момент инерции, и длину связей таких молекул. Если теперь вспомнить, что гомоядерные двухатомные молекулы (O_2 , H_2) не имеют инфракрасных и микроволновых спектров, поскольку не обладают дипольным моментом, однако дают вращательные спектры комбинационного рассеяния, то становится очевидным, что метод комбинационного рассеяния позволяет получить такие данные о структуре молекул, какие невозможно получить при изучении вышеупомянутых спектров. Таким образом, метод комбинационного рассеяния существенно дополняет методы микроволновой и инфракрасной спектроскопии.

Следует отметить, что если у молекулы имеется центр симметрии (O_2 , H_2 , CO_2), то на спектры комбинационного рассеяния, как и на инфракрасные спектры, будет влиять ядерный спин. Так, у O_2 и CO_2 (поскольку спин ядра кислорода равен нулю) в спектрах отсутствует каждый второй вращательный уровень. Например, в случае O_2 отсутствуют уровни с четными J , и, таким образом, в спектре будут отсутствовать переходы, которые на рис. 5.15 соответствует $J = 0, 2, 4, \dots$. В спектрах H_2 и других молекул, содержащих ядра с ненулевым спи-

ном, появляется чередование интенсивности спектральных линий. У линейных молекул с более чем тремя тяжелыми атомами моменты инерции столь велики, что их вращательная тонкая структура в спектрах комбинационного рассеяния часто не может быть разрешена.

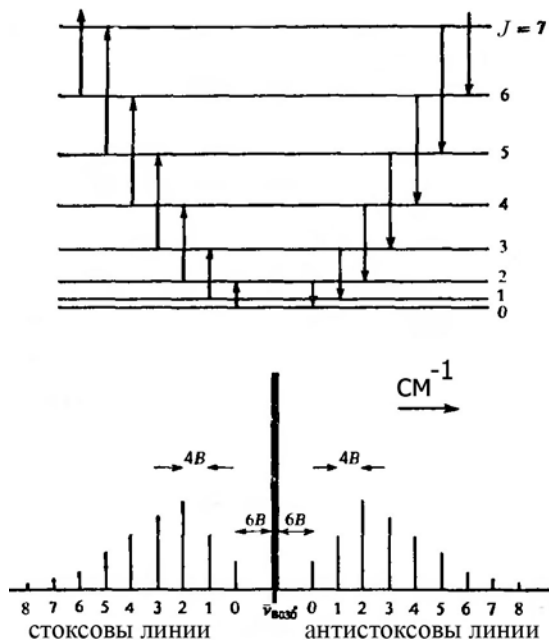


Рис. 5.15. Вращательные уровни энергии двухатомной молекулы и вращательный спектр комбинационного рассеяния, образующийся при переходе между ними. Номера у линий соответствуют значениям J нижнего уровня

Активность колебаний в комбинационном рассеянии

Если молекула имеет низкую симметрию или совсем ее не имеет, в комбинационном рассеянии считаются активными *все* колебания. Но когда молекула достаточно симметрична, без детального рассмотрения не всегда ясно, изменяется ли поляризуемость при колебаниях. Например, все три колебания молекулы воды вызывают изменения по крайней мере какой-нибудь одной характеристики эллипсоида (величина осей, их положение) поляризуемости, и, следовательно, все они активны в комбинационном рассеянии. Однако в КР-спектрах

воды удастся обнаружить только линии, соответствующие симметричным валентным колебаниям. Интенсивность линий, которые соответствуют двум другим колебаниям (деформационному и антисимметричному валентному), настолько мала, что их не удастся обнаружить. Оказывается, это общее положение для спектров комбинационного рассеяния: ***симметричным колебаниям соответствуют интенсивные линии***; несимметричные колебания, если и проявляются в спектре комбинационного рассеяния, то очень слабо.

Принцип исключения

Если молекула имеет центр симметрии, то колебания, активные в комбинационном рассеянии, неактивны в инфракрасных спектрах и наоборот. Если центра симметрии нет, то некоторые (не обязательно все) колебания могут быть активными в обоих типах спектров одновременно.

Обратное утверждение также верно, т.е. отсутствие общих линий в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасных означает, что молекула имеет центр симметрии. Правда, здесь необходима некоторая осторожность: колебание может быть в принципе активным в комбинационном рассеянии, но тем не менее не наблюдаться из-за малой интенсивности линий. Но если уж некоторые колебания дают линии и в спектре комбинационного рассеяния, и в инфракрасном спектре, то можно с уверенностью утверждать, что у молекулы центра симметрии нет.

Колебательные спектры комбинационного рассеяния

Для каждого типа колебаний можно написать уравнение, аналогичное (5.15). Это выражение справедливо для молекул любой формы и любых типов колебаний. Правило отбора (5.17) также является общим и для комбинационного рассеяния, и для инфракрасных спектров; причем в обоих случаях вероятность переходов $\Delta \nu = \pm 2, \pm 3, \dots$ быстро убывает.

Переходя к типам колебаний, активным в спектрах комбинационного рассеяния, и применяя правило отбора (5.17) к выражению для энергетических уровней (5.15), получим энергию перехода:

$$\begin{aligned} 1) \quad \nu = 0 \rightarrow \nu = 1: \Delta \varepsilon_{\text{основн}} [\text{см}^{-1}] &= \bar{\omega}_e (1 - 2\chi_e); \\ 2) \quad \nu = 0 \rightarrow \nu = 2: \Delta \varepsilon_{\text{обертон}} [\text{см}^{-1}] &= 2\bar{\omega}_e (1 - 3\chi_e); \end{aligned} \quad (5.42)$$

$$3) \quad \nu = 1 \rightarrow \nu = 2: \Delta \varepsilon_{\text{горяч}} [\text{см}^{-1}] = \bar{\omega}_e (1 - 4\chi_e).$$

Поскольку вероятность комбинационного рассеяния в принципе очень мала, можно полностью пренебречь еще более слабыми обертонами и «горячими» полосами и в дальнейшем ограничиться только нормальными колебаниями. Это не значит, что разрешенные обертоны и горячие полосы вообще нельзя наблюдать; просто их учет мало что добавит к тому, о чем будет идти речь ниже. Можно ожидать, что линии спектра комбинационного рассеяния будут отстоять от возбуждающей линии на расстояния, соответствующие волновому числу данного активного нормального колебания, другими словами,

$$\bar{\nu}_{\text{основн}} [\text{см}^{-1}] = \bar{\nu}_{\text{возб}} \pm \Delta \varepsilon_{\text{основн}}, \quad (5.43)$$

где знак «минус» относится к стоксовым линиям (когда молекула увеличивает свою энергию за счет возбуждающего излучения), а знак «плюс» – к антистоксовым. Интенсивность антистоксовых линий часто лежит ниже порога чувствительности спектрометров, поскольку при нормальных температурах в состоянии $\nu = 1$ обычно находится очень мало молекул.

Поэтому, как правило, колебательный спектр комбинационного рассеяния молекулы выглядит довольно просто. Он состоит из серии сравнительно интенсивных линий с низкочастотной стороны от возбуждающей линии; иногда также заметна зеркально-симметричная серия намного более слабых линий с высокочастотной стороны. Расстояния от каждой из этих линий до центра возбуждающей линии сразу же дают частоты основных колебаний, активных в комбинационном рассеянии.

В качестве примера можно привести спектр хлороформа CHCl_3 , молекулы типа симметричного волчка (рис. 5.16а). Возбуждающей была интенсивная линия ртути 4558.3 \AA , волновые числа на рисунке отсчитываются от этой линии. Линии КР расположены при 262, 366, 368, 761, 1216 и 3010 см^{-1} с низкочастотной (стоксовой) стороны; чтобы дать представление об интенсивности антистоксовых линий, с высокочастотной стороны показана линия – 262 см^{-1} . Для сравнения приведен инфракрасный спектр этой же молекулы. Видно, что сильные линии поглощения наблюдаются при волновых числах, точно соответствующих линиям спектра КР. У данной молекулы должно быть девять нормальных колебаний ($3N - 6$), т.к. она обладает достаточно высокой симметрией, то три колебания дважды вырождены,

поэтому остается только шесть различных основных колебаний. Видно, что все они активны как в инфракрасной области, так и в комбинационном рассеянии. Отсюда следует то, что и следовало ожидать: данная молекула центра симметрии не имеет.

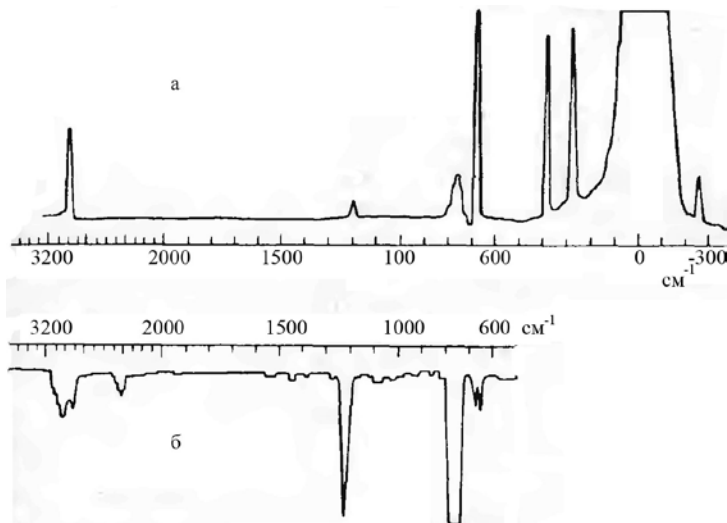


Рис. 5.16. Сравнение спектра (а) КР- и (б) ИК-поглощения хлороформа. На обоих спектрах изменяется масштаб оси абсцисс при 2000 см^{-1}

Вращательная тонкая структура

Тонкая вращательная структура спектров КР, как правило, разрешена только в спектрах двухатомных молекул. Учитывая, что для колебательно-вращательных энергетических уровней двухатомных молекул справедливо (5.18), а правила отбора для J имеют вид (5.39), для вращательной структуры перехода $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ можно записать:

$$\Delta J = 0: \Delta \varepsilon_Q [\text{см}^{-1}] = \bar{\nu}_0 \quad \text{для любых } J; \quad (5.44)$$

$$\Delta J = +2: \Delta \varepsilon_S [\text{см}^{-1}] = \bar{\nu}_0 + B(4J + 6), \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.45)$$

$$\Delta J = -2: \Delta \varepsilon_O [\text{см}^{-1}] = \bar{\nu}_0 - B(4J + 6), \quad J = 2, 3, 4, \dots, \quad (5.46)$$

где $\bar{\nu}_0 = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e)$, а индексы O , Q и S относятся соответственно к линиям O -ветви ($\Delta J = -2$), Q -ветви ($\Delta J = 0$) и S -ветви ($\Delta J = +2$).

Стоксовы линии (т.е. линии более низкой частоты, чем возбуждающее излучение) будут наблюдаться при следующих волновых числах:

$$\bar{\nu}_Q [\text{см}^{-1}] = \bar{\nu}_{\text{возб}} - \Delta \mathcal{E}_Q = \bar{\nu}_{\text{возб}} - \bar{\nu}_0 \quad \text{для любых } J;$$

$$\bar{\nu}_O [\text{см}^{-1}] = \bar{\nu}_{\text{возб}} - \Delta \mathcal{E}_O = \bar{\nu}_{\text{возб}} - \bar{\nu}_0 + B(4J + 6), \quad J = 2, 3, 4, \dots,$$

$$\bar{\nu}_S [\text{см}^{-1}] = \bar{\nu}_{\text{возб}} - \Delta \mathcal{E}_S = \bar{\nu}_{\text{возб}} - \bar{\nu}_0 - B(4J + 6), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

На рис. 5.17 изображен соответствующий спектр, где для полноты показаны также чисто вращательные линии, находящиеся в непосредственной близости к возбуждающей линии. Следует отметить, что в спектре КР присутствует сильная линия Q -ветви, в то время как в ИК-спектре двухатомной молекулы ее нет. На основании простого анализа O - и S -ветвей спектра КР можно получить значение постоянной B и, следовательно, момент инерции и длину связи.

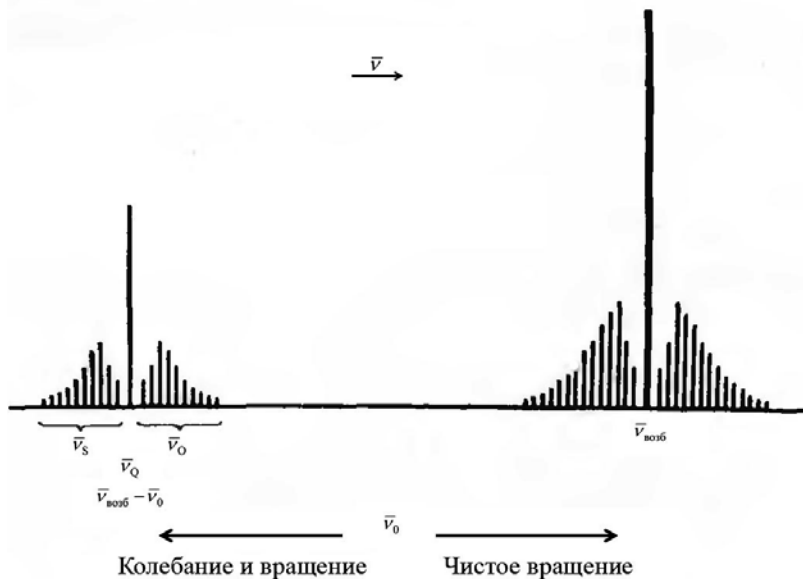


Рис. 5.17. Чисто вращательный и колебательно-вращательный КР-спектры двухатомной молекулы с частотой основного колебания $\bar{\nu}_0 [\text{см}^{-1}]$. Показаны только стоксовы линии

Намного более слабые антистоксовы линии могут наблюдаться на таких же расстояниях, но со стороны высоких частот относительно возбуждающей линии. Разрешение спектров КР обычно недостаточно для того, чтобы можно было замечать такие тонкие детали, как центробежное растяжение или отклонение от приближения Борна–Оппенгеймера.

Поляризация и комбинационное рассеяние света

Рассмотрим колебания молекул типа сферического волчка (примером молекул этого типа является тетраэдрическая молекула метана CH_4), которая имеет сферический эллипсоид поляризуемости (рис. 5.18). Пусть на эту молекулу падает пучок неполяризованного излучения, направленный вдоль оси z . Поскольку эллипсоид поляризуемости сферический, то поляризуемость молекулы во всех направлениях одинакова, следовательно, наведенный дипольный момент будет ориентирован в плоскости электрического вектора, возбуждающего излучения и, значит, всегда перпендикулярно направлению пучка. Таким образом, наведенный диполь независимо от ориентации молекулы всегда будет находиться в плоскости xy . Эта ситуация изображена на рис. 5.19. Ясно, что электрический вектор рассеянного, т.е. излученного осциллирующими диполями, света также будет находиться в плоскости xy . Поэтому при наблюдении света, рассеянного под прямым углом к падающему пучку, скажем, вдоль оси x , на детектор попадает лишь излучение, электрический вектор которого направлен вдоль оси y , т.е. линейно-поляризованное. Таким образом, свет, комбинационно-рассеянный симметричным колебанием, полностью линейно-поляризован независимо от степени поляризации возбуждающего излучения.

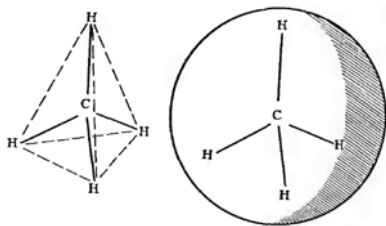


Рис. 5.18. Тетраэдрическая конфигурация молекулы метана и ее сферический эллипсоид поляризуемости

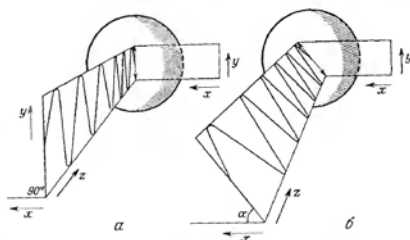


Рис. 5.19. Возникновение линейной поляризации при комбинационном рассеянии на симметричном колебании молекулы

типа сферического волчка

В случае же антисимметричного валентного колебания этой молекулы (одна из C–H связей удлиняется, а три другие укорачиваются и наоборот) поверхность поляризуемости принимает форму эллипсоида. Теперь при взаимодействии возбуждающего излучения с молекулой наведенный дипольный момент будет наибольшим в направлении наиболее легкой поляризуемости, т.е. вдоль меньшей оси эллипсоида. В ансамбле неориентированных молекул, из которых состоит исследуемый образец, эти оси ориентированы случайным образом по отношению к падающему излучению, и в отличие от сферически-симметричного колебания наведенные диполи будут ориентированы хаотически. Следовательно, наблюдаемая линия комбинационного рассеяния не будет поляризована.

5.4. Общие замечания о спектрах многоатомных молекул

В многоатомных молекулах, как и в двухатомных, ядра связаны друг с другом посредством электронов. Различным состояниям электронной оболочки молекулы соответствуют различные (электронные) состояния молекулы как целого. Отдельным электронам в молекуле, вообще говоря, нельзя приписать определенных значений квантовых чисел.

Полная энергия молекулы (если пренебречь спином и магнитными взаимодействиями) состоит из потенциальной и кинетической энергий электронов и потенциальной и кинетической энергий ядер. Если считать ядра неподвижными, то электронная энергия будет постоянной, но ее величина меняется с изменением положения ядер.

Поскольку масса электронов намного меньше массы ядер, то при одной и той же энергии электроны движутся гораздо быстрее, чем ядра; и поэтому, даже если положения ядер больше не считать фиксированными, электронная энергия принимает значение, соответствующее положению ядер в данный момент. Таким образом, чтобы изменить положение ядер, надо затратить работу не только на преодоление кулоновских сил отталкивания ядер, но и на необходимое изменение электронной энергии. Иными словами, сумма электронной энергии и энергии кулоновского взаимодействия ядер представляет собой потенциальную энергию, обуславливающую колебания ядер.

В молекуле, состоящей из N атомов, имеется $3N - 6$ (или в линейных молекулах – $3N - 5$) относительных координат, которые полно-

стью описывают движение ядер. Поэтому потенциальную энергию, обуславливающую движение ядер в данном электронном состоянии, можно представить в пространстве $3N - 5$ (или $3N - 4$) измерений посредством $3N - 6$ -мерных (или $3N - 5$ -мерных) поверхностей. Каждое электронное состояние многоатомной молекулы характеризуется такой потенциальной поверхностью. Потенциальные поверхности различных электронных состояний могут сильно различаться по своей форме. Если потенциальная поверхность не имеет минимума, то электронное состояние нестабильно; если потенциальная поверхность имеет хотя бы один минимум, то электронное состояние стабильно. Нередко встречаются потенциальные поверхности с несколькими минимумами (иногда соответствующие различным изомерам). Как правило, потенциальные поверхности различных электронных состояний имеют минимумы при разных значениях межъядерных расстояний; симметрия молекулы часто бывает различной в разных электронных состояниях.

Почти все электронные переходы в многоатомных молекулах дают спектры в видимой и ультрафиолетовой областях и лишь очень немногие – в инфракрасной области. Изучение этих спектров позволяет получать информацию о различных электронных состояниях, их вращательных и колебательных энергетических уровнях. Значение изучения электронных спектров состоит в том, что они содержат информацию об электронной структуре этих молекул, геометрической структуре в возбужденных электронных состояниях и об ионизационных потенциалах, энергии диссоциации и т.д.

В то время как спектры атомов существенно не зависят от внешних параметров, таких как температура, растворитель или агрегатное состояние, спектры молекул сильно зависят от этих факторов. Например, водородная связь ингибирует вращение и колебание, что немедленно проявляется в колебательной и вращательной структурах спектров. В отличие от спектров, полученных при комнатной температуре, спектры, полученные при низких температурах (например, при температуре кипения азота), часто обнаруживают вращательную структуру, вызываемую селективным замораживанием степеней вращательной свободы. Такие эффекты часто используют при биохимических исследованиях с целью получения полной картины исследуемого объекта.

На рис. 5.20 представлен пример зависимости колебательной структуры 1, 2, 4, 5-тетразина 1 (небольшой молекулы) от температуры и вида растворителя.

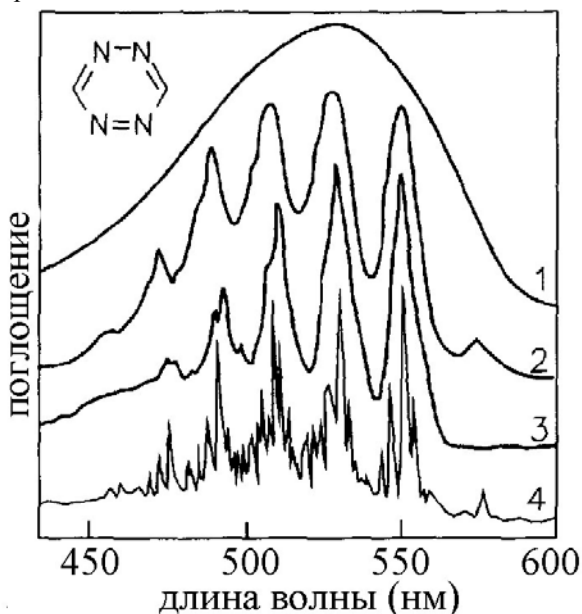


Рис. 5.20. Колебательная структура 1, 2, 4, 5-тетразина 1. 1 – спектр в воде при комнатной температуре; 2 – спектр в циклогексане при комнатной температуре; 3 – спектр при -196°C в изопентан-метилциклогексановой матрице; 4 – спектр паров при комнатной температуре²

В больших и сложных молекулах количество возможных нормальных колебаний очень велико; у каждого из них есть вращательная структура (возможны и внутренние вращения). Значителен и ангармонизм, создающий связи между разными колебаниями (особенно при высоких возбуждениях). Разделение электронного, колебательного и вращательного движений при усложнении молекулы стано-

² Mason S.F., The electronic spectra of N-heteroaromatic systems. Part IV. The vibrational structure of the $n \rightarrow \pi$ band of sym-tetrazine. J. Chem. Soc. – 1959. – P. 1263.

вится все менее четким. Поэтому даже при малой ширине уровней из-за их многочисленности часто происходит перекрытие уровней и в результате для данного электронного состояния возникает довольно широкая энергетическая «квазизона», это и объясняет *диффузный характер спектров* даже в парах.

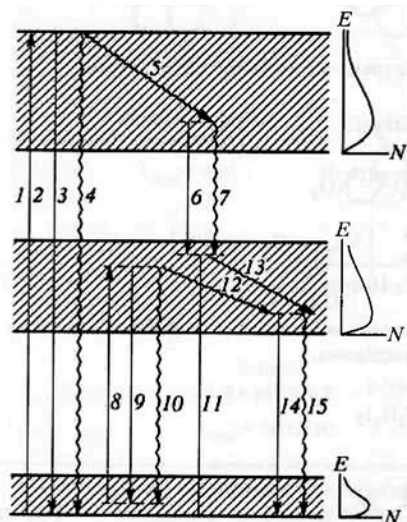


Рис. 5.21. Возможные механизмы перераспределения энергии возбуждения сложных молекул. Прямыми стрелками обозначены излучательные переходы, волнистыми – безызлучательные, наклонными – перераспределение энергии внутри квазизоны; 6, 7, 14, 15 – переходы из установившегося равновесного распределения, 3, 9, 11 – горячая люминесценция. Справа на рисунке приведены схемы распределения молекул по энергиям

Этим процессам внутримолекулярных взаимодействий в жидких и твердых растворах сопутствуют столкновение и взаимодействие с молекулами среды. В результате за очень короткое время устанавливается и поддерживается равновесное распределение молекул по энергиям внутри квазизоны – происходит термализация. Происходят и переходы $V \rightarrow R \rightarrow T$, т.е. в конечном счете переход в тепло; поэтому распределение по уровням внутри квазизоны, как правило, соответствует температуре среды (обмен энергией колебаний с растворителем происходит за время порядка 10^{-10} – 10^{-12} с). На рис. 5.21 показано перераспределение энергии возбуждения внутри квазизоны. Смешивание элек-

тронных состояний вместе с указанными факторами стимулирует и безызлучательные переходы в низшие электронные состояния, даже если квазизоны не перекрываются (хотя чаще перекрытие имеет место). Эксперимент показывает, что и в газе при низких давлениях есть диссипация энергии электронного возбуждения.

Современные теории объясняют безызлучательные переходы процессами передачи электронного возбуждения в высокие колебательные возбуждения низших электронных состояний, возвращение из которых в исходные электронные маловероятно из-за быстро происходящего перераспределения $V' \rightarrow V$ между близкими уровнями – колебаниями другой симметрии. *Мерой «сложности»* молекулы является степень и скорость перераспределения энергии.

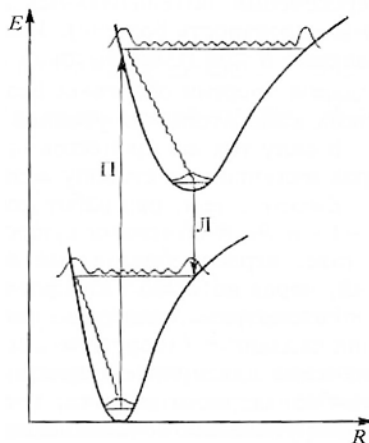


Рис. 5.22. Схематичное изображение потенциальных кривых для сложных молекул и возможные пути переходов и дезактивации возбуждения. На рисунке показано также распределение вероятностей нахождения атома в соответствующем состоянии

Выше уже было сказано, что для многоатомной молекулы энергия взаимодействия составляющих ее N атомов в функции расстояния между ними изображается $(3N - 6)$ -мерной поверхностью; сечение этой поверхности по одной из колебательных координат дает «потенциальную кривую для данного колебания». (Среди всех колебаний обычно можно выделить одно или очень немногие наиболее сильно взаимодействующие с движением электронов.) На рис. 5.22 и 5.23

изображены такие потенциальные кривые и возможные пути переходов и дезактивации. Здесь показаны переходы в самые нижние состояния, хотя они возможны между разными возбужденными состояниями. Так происходит $V' \rightarrow V$ -обмен с дальнейшим $V' \rightarrow V \rightarrow T$ -обменом. Особенно вероятны переходы при пересечении потенциальных кривых (вблизи края потенциальной ямы вероятность больше).

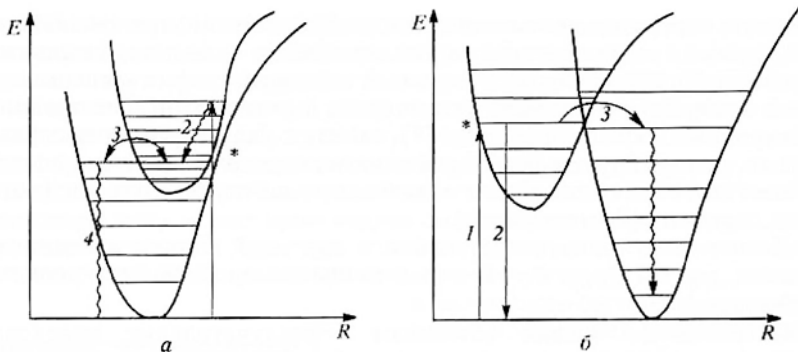


Рис. 5.23. То же, что и на рис. 5.22, при сближении (а) или пересечении (б) потенциальных кривых

Литература

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
2. Ельяшевич М.А. Общие вопросы спектроскопии. М.: КомКнига, 2006.
3. Ельяшевич М.А. Молекулярная спектроскопия. М.: КомКнига, 2006.
4. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007.
5. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1966.
6. Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МФТИ, 1998.

Учебное издание

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА ПО ЕГО ИЗЛУЧАТЕЛЬНО-
ПОГЛОЩАТЕЛЬНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ.
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Учебно-методическое пособие

Составитель: **Ткаченко** Светлана Ивановна,

Редактор *Л.В. Себова*. Корректор *О.П. Котова*

Подписано в печать 15.04.2012. Формат 60×84 1/16. Усл. печ. л. 3,0.

Уч.-изд. л. 3,0. Тираж 100 экз. Заказ № 175.

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Московский физико-технический институт (государственный универси-
тет)», Отдел оперативной полиграфии «Физтех-полиграф»

Отдел оперативной полиграфии «Физтех-полиграф»
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9
E-mail: rio@mail.mipt.ru