

А. И. Комяк

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

*Рекомендовано
Учебно-методическим объединением
по естественнонаучному образованию в качестве пособия
для студентов учреждений высшего образования,
обучающихся по специальности
1-31 04 01 «Физика (по направлениям)»*

УДК 539.194(075.8)
ББК 22.38я73-1
К63

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор *А. А. Минько*;
кандидат физико-математических наук, доцент *Г. Ф. Стельмах*

Комяк, А. И.

К63 Молекулярная спектроскопия : пособие / А. И. Комяк. – Минск : БГУ, 2015. – 343 с.
ISBN 978-985-566-178-9.

В пособии рассмотрены основы спектроскопии молекул, результаты исследований их вращательных, колебательных, электронно-колебательных спектров в свободном и в конденсированном состояниях, условия формирования спектра, получения линейчатых спектров двухатомных молекул, а также изменения в спектрах при переходе к конденсированному состоянию.

Для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по специальности 1-31 04 01 «Физика (по направлениям)».

УДК 539.194(075.8)
ББК 22.38я73-1

ISBN 978-985-566-178-9

© А. И. Комяк, 2015
© БГУ, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Молекулы в отличие от атомов характеризуются многообразием форм движения, в связи с чем их спектры, соответствующие этим формам, весьма разнообразны. Например, кроме движения электронов в молекуле существует движение ядер: колебания, вращения и всевозможные поступательные перемещения. Это приводит к различным спектрам, наблюдаемым для молекулы: электронным, колебательным и вращательным, а с учетом взаимодействия всех форм движения – и к спектрам электронно-колебательно-вращательного, колебательно-вращательного типов.

Число электронов в многоатомной молекуле значительно больше, чем в атоме, поэтому электронная спектроскопия молекул гораздо богаче и разнообразнее спектроскопии атомов. Однако в данном издании для простоты будет рассмотрена электронная спектроскопия только внешних (валентных) электронов при ограничении нижних возбужденных электронных состояний, частоты переходов в которые регистрируются в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Вторая половина XX в. – время необычайно бурного и успешного развития молекулярной спектроскопии, создания надежных автоматизированных спектрометров инфракрасного, видимого и ультрафиолетового диапазонов, лазеров как мощных источников монохроматического возбуждения спектров, а также развития теоретических основ молекулярной спектроскопии. Использование компьютеров и новых методов расчета колебательных и электронных спектров молекул позволило оценить устойчивые состояния молекулы и предсказать электронный и колебательный спектры. Применение лазеров дало возможность изучить многие закономерности и объяснить структуру узколинейчатых молекулярных спектров, а также наблюдать многофотонные переходы в молекуле и влияние изотопного замещения в молекулах на положение, ширину и интенсивность линий в спектрах. Появилась возможность зарегистрировать тонкоструктурный спектр одной молекулы, находящейся в конденсированной среде.

Методы электронной спектроскопии успешно используются при изучении неупорядоченных конденсированных систем: жидких и стеклооб-

разных, полимеров, пористых стекол, жидких кристаллов и биологических систем. Существенный успех в изучении указанных объектов был связан с развитием техники временной спектроскопии, что позволило изучить динамику молекул в неупорядоченных средах в широком временном диапазоне (от нескольких секунд до фемтосекунд).

Обнаружены новые закономерности в формировании мгновенных спектров поглощения и флуоресценции. Вместе с этим значительно возросли возможности компьютерного моделирования процессов молекулярной динамики сложных образований, включающих поглощающую молекулу и молекулы (несколько сотен) окружения. Это стимулировало дальнейшее изучение влияния динамики молекул среды на формирование спектров поглощения и флуоресценцию. Влияние межмолекулярных взаимодействий на спектральные, кинетические, фотохимические и другие физико-химические свойства молекул представляет проблему большой научной и практической важности для молекулярной спектроскопии, физики конденсированного состояния вещества, лазерной физики, радиационной физики и других отраслей науки. Сегодня изучение спектроскопии является необходимой основой для фундаментальных исследований.

Глава 1

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СПЕКТРОСКОПИИ МОЛЕКУЛ

1.1. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ И ДЛИНЫ ВОЛНЫ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

В физике существуют разные виды излучения, простирающегося от длинных радиоволн до самых коротких, которые относятся к γ -излучению. Все излучения, согласно волновой теории, можно описать с помощью изменяющихся векторов напряженности электрических и магнитных полей, перпендикулярных друг другу и направлению распространения. Эти представления правильно объясняют многие явления оптического диапазона, однако свет нельзя рассматривать только как непрерывную волну, распространяющуюся в пространстве от излучателя к приемнику. С точки зрения корпускулярных представлений излучение в пространстве распространяется отдельными порциями (квантами или фотонами) с энергией $h\nu$ или hc/λ , где h – постоянная Планка, равная $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с; ν – частота излучения в с^{-1} (Гц); λ – длина волны света, которая связана с частотой излучения следующим соотношением: $\lambda = c/\nu$ или $\lambda \cdot \nu = c$. Здесь c – скорость света в вакууме, равная 299 792 458 м/с или приблизительно $3 \cdot 10^8$ м/с.

Согласно законам квантовой механики величина испущенного или поглощенного кванта света связана с величинами энергии двух стационарных состояний (E_i и E_k), между которыми произошел переход (рис. 1.1), т. е.

$$E_k - E_i = h\nu_{ki}. \quad (1.1)$$

Энергию кванта света можно вычислить, если измерить опытным путем длину волны поглощенного или испущенного света. Для измерения длин волн или частот в разных спектральных областях используют различные единицы. Наиболее распространенной единицей в спектроскопии является волновое число $\tilde{\nu}$, связанное с длиной волны соотношением

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda. \quad (1.2)$$

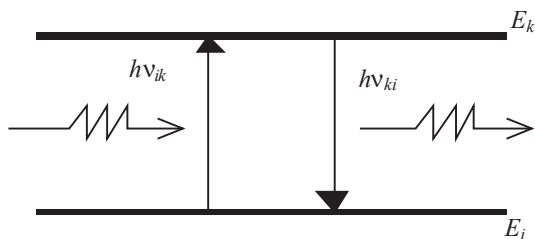


Рис. 1.1. Схема переходов с поглощением и испусканием квантов света частоты ν_{ik} и ν_{ki}

Согласно равенству (1.2) волновое число обратно пропорционально длине волны света и указывает, какое число длин волн укладывается в единице длины. Если длину волны измерять в сантиметрах, то волновое число будет измеряться в обратных сантиметрах (см^{-1}).

Например, если длина волны зеленого света $\lambda = 500$ нм, то волновое число $\tilde{\nu} = 1/\lambda = 20\,000 \text{ см}^{-1}$. Для расчета волнового числа полезно знать соотношения между размерами обычно наблюдаемого мира и микромира ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$, $1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$, $1 \text{ см} = 10^7 \text{ нм}$).

Согласно (1.1) разность энергий комбинирующих уровней пропорциональна частоте испускаемого или поглощаемого излучения в с^{-1} (Гц). Эту разность можно выразить через волновое число, если учесть, что $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$:

$$\Delta E_{ik} = E_k - E_i = h\nu_{ki} = hc\tilde{\nu}_{ki}. \quad (1.3)$$

Из (1.1) и (1.3) видно, что разность энергий пропорциональна частоте излучаемого кванта или волновому числу. Если для зеленого света $\lambda = 500$ нм, то волновое число $\tilde{\nu} = 1/\lambda = 20\,000 \text{ см}^{-1}$, а частота излучения $\nu = c/\lambda = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с} / 500 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ (Гц), т. е. шкалы энергий в волновых числах и в частотах пропорциональны. В спектроскопии применяется любая из этих шкал. Иногда приходится пользоваться пропорциональной им шкалой абсолютных температур T согласно соотношению

$$h\nu = kT, \quad (1.4)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; T – абсолютная температура по Кельвину.

В равенстве (1.4) температура T принимается такой, при которой энергия фотона $h\nu$ равна величине kT , являющейся мерой средней тепловой энергии молекулы.

В физике полупроводников чаще используют шкалу энергии, измеряемой в электронвольтах. Один электронвольт – это энергия, которую приобретает электрон, проходя разность потенциалов в один вольт. Для пе-

ревода единиц измерения энергии из одной шкалы в другую можно пользоваться переводными множителями, приведенными в табл. 1.1.

Расчеты значений переводных множителей проводили до второго знака после запятой, что является достаточным. Длины волн или частоты переходов с излучением или поглощением могут относиться к любому диапазону шкалы электромагнитных волн, начиная от самых длинных радиоволн и заканчивая самыми короткими волнами (наибольшими частотами), соответствующими γ -излучению. Различные диапазоны спектра электромагнитного излучения приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.1

Переводные множители единиц измерения энергии

Единицы измерения энергии	см ⁻¹	с ⁻¹ = Гц	Дж	эВ	К
1 см ⁻¹	1	$3 \cdot 10^{10}$	$1,99 \cdot 10^{-23}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	1,44
1 с ⁻¹ = 1 Гц	$3,34 \cdot 10^{-11}$	1	$6,62 \cdot 10^{-34}$	$4,14 \cdot 10^{-15}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
1 Дж	$5,03 \cdot 10^{22}$	$1,51 \cdot 10^{33}$	1	$6,24 \cdot 10^{18}$	$7,24 \cdot 10^{22}$
1 эВ	8065	$2,42 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	1	11 605,4
1 К	0,69	$2,08 \cdot 10^{10}$	$1,38 \cdot 10^{-23}$	$0,86 \cdot 10^{-4}$	1

Таблица 1.2

Длины волн, частоты и энергии различных диапазонов электромагнитного излучения

Диапазон	Длины волн	Частоты, Гц [с ⁻¹]	Энергия, см ⁻¹
Радиоволны	1000–10 м	$3 \cdot 10^5$ – $3 \cdot 10^7$	10^{-5} – 10^{-3}
Короткие радиоволны	10–10 ⁻² м	$3 \cdot 10^7$ – $3 \cdot 10^{10}$	10^{-3} –1
Микроволны	10 ⁻² –10 ⁻⁴ м 1 см – 0,1 мм	$3 \cdot 10^{10}$ – $3 \cdot 10^{12}$	1–10 ²
Дальний ИК	10 ⁻⁴ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ м 100–25 мкм	$3 \cdot 10^{12}$ – $1,2 \cdot 10^{13}$	10 ² – $4 \cdot 10^2$
Средний ИК	$2,5 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-6}$ м 25–2,5 мкм	$1,2 \cdot 10^{13}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^2$ – $4 \cdot 10^3$
Ближний ИК	$2,5 \cdot 10^{-6}$ – $7 \cdot 10^{-7}$ м 2,5–0,7 мкм	$1,2 \cdot 10^{14}$ – $4,3 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^3$ – $1,43 \cdot 10^4$
Видимый	$7 \cdot 10^{-7}$ – $3,6 \cdot 10^{-7}$ м 0,7–0,36 мкм	$4,3 \cdot 10^{14}$ – $8,4 \cdot 10^{14}$	$1,43 \cdot 10^4$ – $2,8 \cdot 10^4$
Ближний УФ	360–200 нм	$8,4 \cdot 10^{14}$ – $1,5 \cdot 10^{15}$	$2,8 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^4$
Дальний УФ	200–150 нм	$1,5 \cdot 10^{15}$ – $2 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^4$ – $6,6 \cdot 10^4$
Рентгеновский	150–0,1 нм	$2 \cdot 10^{15}$ – $3 \cdot 10^{18}$	$6,6 \cdot 10^4$ – 10^8
Гамма-излучение	< 0,1 нм	$> 3 \cdot 10^{18}$	$> 10^8$

Существует γ -спектроскопия, рентгеновская спектроскопия, оптическая спектроскопия и радиоспектроскопия. Оптическая спектроскопия включает ультрафиолетовую (УФ) спектроскопию, спектроскопию видимого диапазона и инфракрасную (ИК) спектроскопию. Границы диапазонов являются условными, равно как и соответствующие разделения диапазонов (дальняя, средняя, ближняя области), поскольку свойства излучения постепенно изменяются с длиной волны и провести резкое разграничение различных областей спектра невозможно.

С точки зрения строения вещества спектроскопию подразделяют в соответствии со свойствами, строением и составом физических объектов. Например, ядерная спектроскопия изучает переходы между уровнями энергии ядер и относится к ядерной физике. Атомная спектроскопия изучает электронные уровни энергии атомов и переходы между ними. Выяснение природы уровней энергии атома водорода сыграло огромную роль, указав путь к расшифровке спектров атомов более сложных элементов.

Молекулярная спектроскопия изучает электронные, колебательные и вращательные уровни энергии и переходы между ними, поэтому спектроскопия молекул отличается разнообразием и большой сложностью спектров по сравнению с атомной спектроскопией, если учесть взаимодействие всех видов движения в молекуле.

Спектроскопия конденсированных сред – кристаллов, аморфных тел и жидкостей – изучает уровни энергии этих систем и переходы между этими уровнями, приводящие иногда к сложным, перекрывающимся и уширенным спектральным полосам, в которых закодирована богатая информация о молекулярных взаимодействиях. Число нерешенных проблем в спектроскопии конденсированного состояния довольно значительно, заметно превосходит число проблем в спектроскопии свободных молекул.

Рассмотрим более детально молекулярную спектроскопию и спектроскопию конденсированных систем (жидкостей и кристаллов). Спектроскопия конденсированного состояния тесно связана с атомной и молекулярной спектроскопией и в значительной степени опирается на результаты этих разделов спектроскопии.

1.2. ШИРИНА УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Согласно квантовой механике молекулярная система, которая не подвержена внешним воздействиям (отсутствуют электрические или магнитные поля), находится в некотором стационарном состоянии, характеризующемся определенным значением энергии. Последовательная совокупность возможных значений энергии (уровней энергии) молекулярной

системы составляет ее энергетический спектр. Переходы между уровнями будут приводить к спектрам поглощения или испускания, а соответствующие частоты будут удовлетворять боровским условиям (1.1).

Энергетические уровни, а значит, и совокупность уровней – энергетические спектры, разделяются на две основные группы: дискретные и сплошные. Уровни энергии различной ширины приведены на рис. 1.2.

Квантовые переходы между строго дискретными уровнями будут приводить к излучению и поглощению света одной частоты, т. е. волны считаются монохроматическими. Но так как в действительности строго монохроматических линий не существует, то и уровни энергии будут характеризоваться некоторым интервалом ΔE_i энергий – шириной уровня (рис. 1.2, б). В соответствии с этим каждый квантовый переход, скажем, в испускании, характеризуется некоторым интервалом ΔE_{ki} разностей энергии – шириной линии. Она будет определяться суммой ширин комбинирующих уровней, т. е.

$$\Delta E_{ki} = \Delta E_k - \Delta E_i. \quad (1.5)$$

Ширину линии для свободной изолированной молекулярной системы называют естественной, которая следует из соотношения неопределенностей между энергией и временем. Если продолжительность существования системы равна Δt , то неопределенность энергии этой системы – ΔE , и связь между ними выражается через соотношение неопределенности

$$\Delta t \cdot \Delta E \sim \hbar, \quad (1.6)$$

где ΔE – ширина уровня, для которого время жизни $\tau = \Delta t$. Это соотношение характеризует одно из основных свойств микромира. Энергия E в микромире не может быть определена сколь угодно точно при конечном времени измерения Δt .

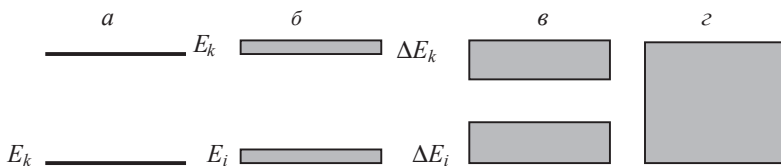


Рис. 1.2. Уровни энергии молекулярной системы:
a – строго дискретные, отвечающие определенным значениям энергии E_i и E_k ;
б – дискретные, но уширенные под влиянием различных причин;
в – зонные уровни, встречающиеся в твердых телах;
г – сплошные, соответствующие неограниченному движению электрона или молекулы в целом

Так как время измерения всегда конечно, а частота ν связана с энергией E соотношением (1.1), то в измерение частоты всегда входит некоторая неопределенность $\Delta\nu$ (погрешность частоты в герцах), а Δt – длительность измерения в секундах:

$$\Delta\nu \sim 1/\Delta t. \quad (1.7)$$

Например, измеряя частоту при длительности в 1 с нельзя получить точность выше 1 Гц. Наименьшую погрешность можно иметь только при бесконечно большом времени измерения. Уровень энергии будет бесконечно узким, если τ будет равно бесконечности, что имеет место для нормального состояния системы (самого низкого по энергии), для которого $\tau = \infty$. Оценим ширину возбужденного уровня энергии дипольного излучения, для которого $\tau \approx 10^{-8}$ с (см. 1.1). Из (1.6) следует, что $\Delta E \approx \hbar/\tau = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 5,03 \cdot 10^{22}/6,28 \cdot 10^{-8} \approx 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Эта величина является малой. Практически наблюдаемые спектральные линии всегда значительно шире (порядка 1 см^{-1}) естественной, так как в реальных условиях действует ряд механизмов, приводящих к уширению спектральных линий. Основная часть этих механизмов относится к взаимодействию молекул. Совместное действие многих причин уширения приводит к определенному контуру спектральных линий, который характеризует распределение интенсивности в линии как непрерывную функцию частоты ($I = f(\nu)$, рис. 1.3).

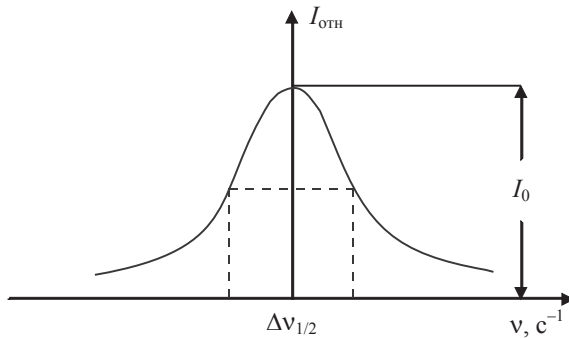


Рис. 1.3. Контур спектральной линии и ее ширина $\Delta\nu_{1/2}$

Контур спектральной линии имеет такую форму, которая может описываться определенной аналитической зависимостью интенсивности I от частоты ν . Область частот, соответствующая полуширине линии $\Delta\nu_{1/2}$, — это частотный интервал $\Delta\nu$, измеренный на уровне половины ее максимальной интенсивности I_0 (см. рис. 1.3). Ширина линии может быть различной — от одного до нескольких десятков обратных сантиметров. Широкие линии часто называют полосами, понимая под этим, что они состоят из большого числа узких линий. Такие полосы характерны для многоатомных молекул и конденсированных систем (жидкостей, кристаллов). Полосы также характеризуются определенным контуром и шириной.

Рассмотрим молекулярную систему, состоящую из трех энергетических уровней различной ширины (рис. 1.4). Уровень E_1 соответствует основному состоянию, поэтому имеет нулевую ширину. Второй уровень E_2 имеет естественную ширину, а третий уширен благодаря межмолекулярным взаимодействиям (рис. 1.4, *a*).

Далее предположим, что вероятности переходов сверху вниз одинаковы. Спектр испускания системы будет состоять из трех линий одинаковой интенсивности с частотами ν_{31} , ν_{32} и ν_{21} (рис. 1.4, *б*).

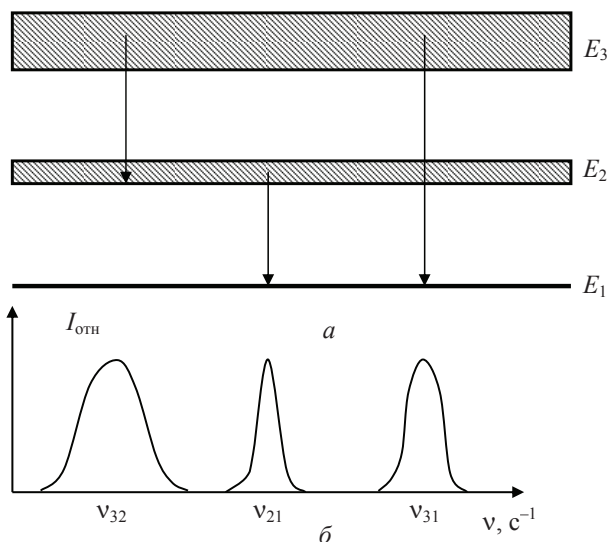


Рис. 1.4. Уровни энергии молекулярной системы и ширина линий, возникающих при переходах

Каждая из трех линий характеризуется своей шириной. Линия ν_{32} будет самой широкой из-за значительной ширины уровней 2 и 3. Самой узкой будет линия ν_{21} . Ширина ее определяется длительностью пребывания молекулы на уровне 2.

Контур естественной спектральной линии может быть определен методами классической физики и квантовой механики и задается выражением

$$I(\nu) = I_0 \frac{\gamma^2}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}, \quad (1.8)$$

где I_0 – интенсивность в центре линии; ν_0 – частота колебаний диполя; γ – коэффициент затухания осциллятора, сопоставляемого данному переходу.

Выражение (1.8) определяет симметричный контур резонансного типа с максимумом $\nu = \nu_0$. Значение $|\nu - \nu_0|$, при котором $I(\nu)$ уменьшается вдвое по сравнению с $I_0(\nu_0)$, равно $\gamma/2\pi$. Ширина линии вычисляется по формуле

$$\Delta\nu_{1/2} = 2|\nu - \nu_0| = \gamma/\pi. \quad (1.9)$$

Контур спектральной линии будет характеризоваться распределением интенсивности, общим для поглощения и испускания:

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu_0)} = f(\nu) = \frac{\gamma^2}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}. \quad (1.10)$$

Эта функция убывает с увеличением $|\nu - \nu_0|$, давая симметричный относительно частоты ν_0 контур. Такая форма контура называется естественной или лоренцевой (рис. 1.5). Все наблюдаемые линии, как правило, уширены. Для молекул в газе наиболее существенно так называемое доплеровское уширение, связанное с их хаотическим движением. Частота движущегося излучателя, принимаемого неподвижным приемником, будет зависеть от скорости и направления движения излучателя. Мерой хаотического движения молекул является температура T газа. Средняя энергия движения частиц газа равна kT , где k – постоянная Больцмана. Не все молекулы газа движутся с одинаковой скоростью.

Существует распределение частиц по скоростям, которое определяется в случае термодинамического равновесия законом Максвелла. Согласно этому распределению число молекул массы m , имеющих компоненту скорости ϑ_x в направлении оси x , величина которой заключена в интервале от ϑ_x до $\vartheta_x + d\vartheta_x$, равно

$$dn = C \exp\left(-\frac{m\vartheta_x^2}{2kT}\right) d\vartheta_x, \quad (1.11)$$

где C – некоторая постоянная величина; ϑ – скорость частицы.

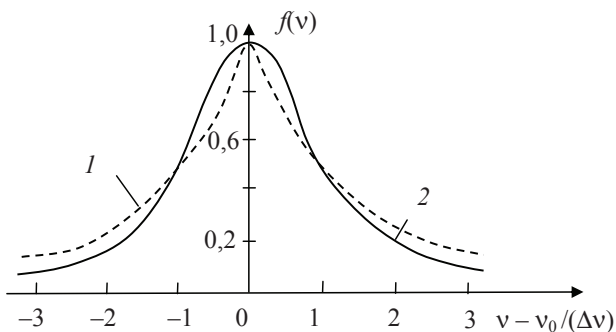


Рис. 1.5. Контуры спектральной линии:
1 – лоренцев; 2 – доплеровский

В связи с этим любое монохроматическое излучение молекулы будет восприниматься прибором как спектральная линия конечной ширины. Линия, ширина и контур которой определяются эффектом Доплера, называется доплеровской (см. рис. 1.5).

Это пример так называемого неоднородного уширения, в то время как уширение, связанное с сокращением длительности возбужденного состояния, которое не изменяет формы контура (лоренцевой формы), называется однородным уширением. Контур доплеровской линии определяется выражением

$$I(\nu) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{mc^2(\nu - \nu_0)}{2kT\nu_0} \right)^2 \right]. \quad (1.12)$$

Согласно этому выражению полуширина доплеровской линии определяется температурой молекул и массой движущихся частиц:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}. \quad (1.13)$$

Сведения об энергетическом спектре молекулярной системы можно получить из эксперимента и данных теоретического расчета. В последнем случае следует решить волновое уравнение Шрёдингера общего вида

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.14)$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона; E – собственное значение энергии, а Ψ – волновая функция, описывающая движение электрона.

Уравнение (1.14) можно получить из классического уравнения Гамильтона (1.14)

$$H(p, x) = E, \quad (1.15)$$

где H – функция Гамильтона, зависящая от импульса p и координаты x частицы.

Запишем функцию Гамильтона через импульсы и координаты:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x). \quad (1.16)$$

Она выражает закон сохранения энергии E замкнутой механической системы, т. е. сумма кинетической и потенциальной энергий для замкнутой системы есть величина постоянная:

$$E = T + V, \quad (1.17)$$

где E – полная энергия материальной точки, движущейся вдоль оси x ; T – кинетическая энергия; V – потенциальная энергия. Потенциальная энергия есть функция ее координаты.

Итак, можно записать, что

$$E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + V(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x). \quad (1.18)$$

При переходе от классического равенства к уравнению Шрёдингера необходимо обычные механические величины заменить их операторами. Оператору импульса \hat{p} соответствует величина

$$\hat{p} \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx}, \quad (1.19)$$

а квадрату этой величины – оператор

$$\hat{p}^2 \rightarrow \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} \right) \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} \right) = -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (1.20)$$

Координата x при переходе к квантовой формулировке законов движения сохраняет свой вид, т. е. $\hat{V}(x) = V(x)$. После указанной замены оператор Гамильтона \hat{H} примет вид

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x). \quad (1.21)$$

Итак, в операторе Гамильтона можно выделить две части: первое слагаемое соответствует оператору кинетической энергии, а второе – оператору потенциальной энергии.

Умножив равенство (1.21) справа и слева на волновую функцию $\Psi(x)$, получим уравнение Шрёдингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) \right] \Psi(x) = E\Psi(x), \quad (1.22)$$

которое часто представляется в виде

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - V)\Psi = 0. \quad (1.23)$$

Это дифференциальное уравнение второго порядка. Если ввести оператор «набла» $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$, то уравнение Шрёдингера можно переписать следующим образом:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - V)\Psi = 0. \quad (1.24)$$

Решив уравнение (1.23), получим собственные значения энергии E , соответствующие волновой функции $\Psi(x)$. Как правило, значения E составляют дискретный набор при ограничениях, налагаемых на функцию $\Psi(x)$.

Рассмотрим некоторые примеры. Самым простым уравнением Шрёдингера будет уравнение для нахождения значений энергии электрона, движущегося в поле ядра. Составим уравнение Шрёдингера для атома водорода:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0, \quad (1.25)$$

где $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = V$ – потенциальная энергия электрона в поле ядра; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума; r – расстояние электрона от ядра.

Решив это уравнение, получим дискретный набор значений энергии

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{\hbar^2 n^2}, \quad (1.26)$$

где m – масса электрона; \hbar – постоянная Планка; e – заряд электрона; n – целое число, принимающее значения $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$. Этот дискретный ряд значений энергии сходится к границе ионизации атома при $n = \infty$, $E_n = 0$. Предполагается, что потенциальная энергия электрона на бесконечно большом расстоянии от ядра равна нулю.

Уравнение Шрёдингера для гармонического осциллятора имеет вид

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E - \frac{kx^2}{2}\right)\Psi = 0, \quad (1.27)$$

где μ – приведенная масса осциллятора; k – квазиупругая постоянная.

Решение уравнения (1.27) дает равноотстоящий ряд значений энергии

$$E_n = (n + 1/2)h\nu, \quad (1.28)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

1.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО УРОВНЯМ ЭНЕРГИИ

Интенсивность линий или полос в спектрах поглощения и испускания зависит не только от вероятности переходов между уровнями энергии, но и от заселенности уровней, т. е. от того, сколько молекул находится на исходном уровне E_i при заданной температуре T . Существует закон, установленный Л. Больцманом, показывающий, как распределены молекулы по энергетическим уровням в условиях теплового равновесия. Число молекул на i -м уровне описывается экспоненциальной функцией вида

$$n_i = C \cdot n \cdot \exp(-E_i/kT), \quad (1.29)$$

где n – общее число молекул; C – постоянная, зависящая от температуры; E_i – энергия уровня; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Из соотношения (1.29) видно, что при стремлении температуры к абсолютному нулю ($T \rightarrow 0$) число молекул на i -м уровне также стремится к нулю, т. е. при температуре абсолютного нуля все молекулы будут находиться на нулевом уровне энергии.

Введем некоторые определения. Пусть в единице объема находится n молекул, обладающих определенным запасом энергии. В соответствии с законом (1.29) различные молекулы могут находиться в различных энергетических состояниях. Каждому E_i -му энергетическому уровню, если система обладает дискретным набором значений энергии E_1, E_2, \dots, E_i , будет соответствовать число молекул, равное n_i . Полное число молекул n будет, таким образом, равно

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i = \sum_i n_i. \quad (1.30)$$

Разделив правую и левую части равенства (1.30) на n , получим

$$1 = \sum_i \frac{n_i}{n} = \sum_i \rho_i, \quad (1.31)$$

где ρ_i есть n/n_i и характеризует долю частиц на i -м уровне энергии. Совокупность значений ρ_i , характеризующих долю молекул в том или ином

энергетическом состоянии, называется функцией распределения. Как видно из соотношения (1.31), функция распределения нормирована.

Функцию распределения молекул по энергетическим уровням можно ввести и для сплошного спектра значений энергии, когда рассматривают молекулы конденсированной среды. Для этого введем число молекул $dn(E)$, обладающих энергиями в интервале значений от E до $E + dE$. Пусть $\rho(E)$ – функция распределения молекул в сплошном спектре. Тогда

$$\rho(E)dE = dn(E)/n, \quad (1.32)$$

где $\rho(E)$ характеризует долю молекул, находящихся в единичном интервале значений энергии. При нормировании этой функции операцию суммирования надо заменить интегрированием, т. е.

$$\int_0^{\infty} \rho(E)dE = 1. \quad (1.33)$$

Знание функции распределения для спектроскопии молекул имеет чрезвычайно важное значение, так как она определяет не только интенсивность поглощения и испускания, но и другие особенности спектров. Вид функции распределения зависит от внутренних свойств молекул и характера внешних воздействий на систему, т. е. от условий проведения эксперимента. При введении понятия функции распределения не была принята во внимание степень вырождения уровней энергии E_i (статистический вес уровня g_i). С учетом этого число молекул на вырожденных уровнях будет пропорционально статистическому весу уровня g_i .

Все типы распределения по уровням энергии можно разделить на равновесные и неравновесные. Равновесное распределение молекул зависит от особенностей окружающей среды и почти не зависит от конкретных свойств молекул. Оно носит универсальный характер и имеет существенное значение при процессах теплового поглощения или испускания. Равновесное распределение осуществляется при полном термодинамическом равновесии внутри системы и с окружающей средой. При этом выполняется принцип детального равновесия: какое количество энергии система получает от внешнего источника по определенным каналам, такое же количество она должна и отдавать по тем же каналам.

Неравновесное распределение возникает при нарушении термодинамического равновесия под действием внешних причин (воздействием на систему световых потоков, потоков электронов или других элементарных частиц). Вид неравновесных функций распределения будет зависеть как от характера, так и от интенсивности внешних воздействий, а также от того, как реагирует сама система на эти воздействия.

Неравновесные функции распределения подразделяются в свою очередь на стационарные и нестационарные. Первые распределения не зависят от времени и характеризуют энергетические состояния молекул спустя некоторое время после постоянного внешнего воздействия. В системе молекул в этом случае устанавливается динамическое (подвижное) равновесие: сколько энергии система получает по возможным каналам, столько же она и отдает окружению по другим каналам.

Согласно законам статистической физики при термодинамическом равновесии вид функции распределения задается следующим соотношением:

$$\rho_i = c(T)g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (1.34)$$

где g_i – статистический вес уровня (число независимых состояний системы, характеризующихся одним и тем же значением энергии E_i); $c(T)$ – коэффициент, который находится из условия нормировки. Просуммируем справа и слева равенство по уровням энергии:

$$\sum_i \rho_i = c(T) \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (1.35)$$

далее получим

$$c(T) = \frac{1}{\sum_i g_i \exp(-E_i/kT)}. \quad (1.36)$$

В случае сплошного энергетического спектра равновесная функция распределения имеет следующий вид:

$$\rho(E)dE = c(T)g(E)e^{-E_i/kT} dE, \quad (1.37)$$

где

$$c(T) = \frac{1}{\int_0^{\infty} g(E)e^{-E/kT} dE}. \quad (1.38)$$

В формуле (1.37) $g(E)$ характеризует статистический вес уровня сплошного спектра (число независимых состояний в единичном интервале значений энергии). Дело в том, что для молекулярной системы число уровней энергии, приходящихся на единичный интервал энергии (с учетом основных, кратных и составных уровней), возрастает с ростом энергии E практически по линейному закону.

Знание коэффициентов $c(T)$ в формулах (1.34) и (1.37) необходимо только при изучении абсолютных значений интенсивности. При оценке относительных интенсивностей линий точного их значения не требуется.

С помощью выражения (1.34) найдем число молекул, находящихся в двух возбужденных состояниях i и k , причем состояние k более высокое. Возьмем отношение

$$\frac{n_k}{n_i} = \frac{g_k}{g_i} \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{kT}\right). \quad (1.39)$$

Пусть статистические веса уровней молекулы будут $g_k = g_i = 1$. Тогда $n_k/n_i = \exp(- (E_k - E_i)/kT)$. Если $E_k > E_i$, то n_k/n_i меньше единицы, т. е. чем выше энергия состояния E_k , тем меньше в нем молекул. Такое распределение молекул имеет место при термодинамическом равновесии. В неравновесной системе это распределение может быть нарушено, что типично для лазерных систем. Чтобы лазерная система генерировала излучение, необходимо создавать инверсную населенность уровней энергии, т. е. на k -м уровне число молекул должно быть больше, чем на i -м.

Произведем некоторые оценки населенностей уровней энергии, соответствующих колебательным степеням свободы молекулы $E_k - E_i = 1000 \text{ см}^{-1}$, $T = 293 \text{ К}$, $kT = 196 \text{ см}^{-1}$. Согласно уравнению (1.39) получим $n_k/n_i = g_k/g_i \exp(-5)$. Принимая, что $g_k = g_i = 1$, а число молекул на нижнем уровне n_i примерно равно числу Лошмидта $n_i \approx 2,9 \cdot 10^{18}$, получим $n_k \approx 2,9 \cdot 10^{18} \cdot 674 \cdot 10^{-5} \approx 10^{16}$, т. е. на k -м уровне на два порядка молекул меньше, чем на основном.

Если расстояние между колебательными подуровнями тяжелых молекул равно 200 см^{-1} , то $n_k/n_i = 0,37$, т. е. k -й уровень при комнатной температуре хорошо заселен. Зависимости относительных распределений молекул по колебательным подуровням для двух температур молекулы Br_2 приведены на рис. 1.6, а функции распределения молекул по колебатель-

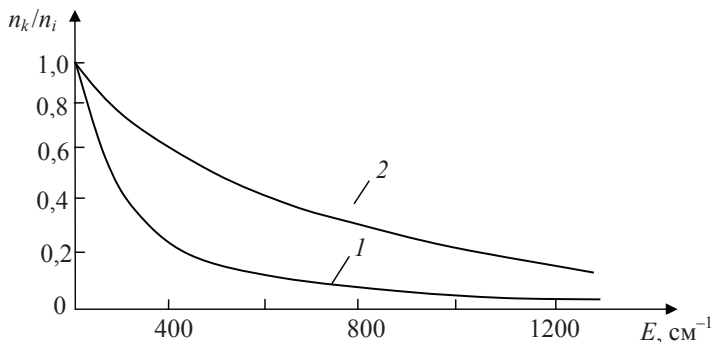


Рис. 1.6. Относительное распределение молекул по колебательным уровням энергии:
1) $T = 300 \text{ К}$; 2) $T = 1000 \text{ К}$

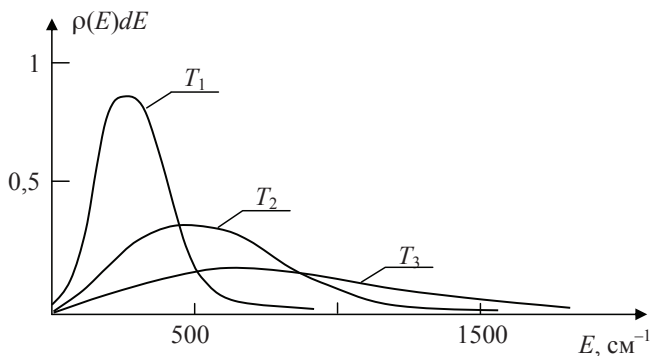


Рис. 1.7. Распределение молекул по колебательным подуровням энергии в некотором электронно-колебательном состоянии многоатомной молекулы при различных температурах: $T_1 < T_2 < T_3$

ным подуровням в одном электронно-колебательном состоянии многоатомной молекулы (плотность колебательных состояний $g(E)$ возрастает линейно с увеличением E) – на рис. 1.7.

Как видно (см. рис. 1.7), максимум функции распределения с уменьшением температуры T приближается к нулевой колебательной энергии и в пределе при $T = 0$ К все молекулы будут находиться на нулевом колебательном подуровне.

1.4. ВЕРОЯТНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

Интенсивность поглощения или излучения света молекулярной системой зависит не только от заселенности ее уровней энергии, но и от вероятности переходов. Согласно соотношению Бора, переход молекулярной системы из более высокого энергетического состояния в более низкое приводит к излучению кванта света частоты ν_{ki} , а при обратном переходе та же частота поглощается (см. рис. 1.1). Этот переход совершается мгновенно и носит случайный характер, т. е. для него нельзя предсказать время, в течение которого он произойдет. Можно только говорить о вероятности того, что такой переход произойдет за некоторое время Δt .

Существуют переходы спонтанные и вынужденные. Первые происходят только под влиянием внутренних причин, т. е. спонтанно, самопроизвольно, независимо от внешних факторов. Вынужденные переходы происходят под влиянием внешних воздействий, например при поглоще-

нии света под влиянием внешнего электромагнитного поля. Такие переходы получили название вынужденных, или индуцированных. Поглощение света – всегда вынужденный процесс.

Рассмотрим сначала спонтанные переходы и введем понятие вероятности спонтанного перехода. Для этого опять обратимся к двухуровневой молекулярной системе и представим на некоторое время, что все молекулы находятся на нижнем (невозбужденном) уровне i (что соответствует температуре абсолютного нуля $T = 0$). Далее возбудим двухуровневую молекулярную систему δ -образным световым импульсом (например, пикосекундной длительности) и переведем некоторое число частиц с нижнего i -го на k -й уровень. Пусть это число частиц равно n_k^0 . Счет времени начнем с прекращения действия δ -образного импульса. В системе начнутся спонтанные переходы возбужденных частиц сверху вниз. Число оставшихся частиц на k -м уровне есть функция времени $n_k = f(t)$. Будем наблюдать убыль числа частиц с верхнего уровня за время от t до $t + dt$. Обозначим эту убыль через dn_{ki} . Она пропорциональна числу частиц n_k в момент времени t и промежутку dt . Переходя к равенству, можно записать, что

$$-dn_{ki} = A_{ki}n_k dt, \quad (1.40)$$

где A_{ki} – коэффициент пропорциональности, характеризующий скорость процесса. Знак « \leftarrow » означает убыль частиц с k -го уровня. Из равенства (1.40) находим, что

$$A_{ki} = -\frac{dn_{ki}}{n_k dt}. \quad (1.41)$$

Коэффициент пропорциональности A_{ki} равен числу спонтанных переходов в единицу времени в расчете на одну возбужденную частицу или, иначе говоря, равен доле частиц, спонтанно перешедших сверху вниз в единицу времени. Его называют вероятностью спонтанного испускания или коэффициентом Эйнштейна для спонтанного перехода (коэффициент A). Эта величина имеет размерность, обратную времени (s^{-1}). Спонтанные переходы $k \rightarrow i$ приводят к уменьшению энергии частиц и к испусканию квантов света $h\nu_{ki}$ в соответствии с боровским условием

$$h\nu_{ki} = E_k - E_i.$$

Величина спонтанного испускания определяется свойствами самой испускающей системы и не зависит от времени. В любой заданный момент времени вероятность испускания возбужденной молекулой фотона одна и та же, независимо от того, когда эта молекула была возбуждена.

Закон убыли частиц с верхнего уровня можно получить довольно просто, интегрируя равенство (1.40) по числу частиц и по времени t , т. е.

$$\int_{n_k^0}^{n_k} \frac{dn}{n} = - \int_0^t A_{ki} dt, \quad (1.42)$$

откуда получим, что $\ln n_k - \ln n_k^0 = -A_{ki}t$ или $\ln(n_k/n_k^0) = -A_{ki}t$. После потенцирования запишем, что

$$n_k = n_k^0 \exp(-A_{ki}t). \quad (1.43)$$

Таким образом, получен закон убыли числа возбужденных частиц в зависимости от времени. Заселенность k -го уровня за счет спонтанных переходов убывает по экспоненциальному закону.

Различные частицы существуют в возбужденном состоянии различное время. Можно оценить время жизни возбужденного состояния как среднюю продолжительность нахождения частицы в возбужденном состоянии. Эта средняя продолжительность находится как время, за которое число возбужденных частиц убывает в e раз. Обозначим это время через τ_k и свяжем его с вероятностью спонтанного перехода A_{ki} .

На основании определения τ можно записать, что отношение

$$n_k^0/n_k = e. \quad (1.44)$$

С другой стороны, согласно (1.43)

$$n_k/n_k^0 = \exp(-A_{ki}t), \quad (1.45)$$

где $t = \tau_k$. Сравнивая (1.44) и (1.45), можно записать, что

$$A_{ki}\tau_k = 1 \quad \text{или} \quad \tau_k = 1/A_{ki}. \quad (1.46)$$

Таким образом, τ_k (среднее время пребывания частицы в возбужденном состоянии) обратно пропорционально вероятности спонтанного перехода. А сама вероятность $A_{ki} = 1/\tau_k$ характеризует среднее число фотонов, испускаемых частицей за единицу времени, если частицу возбуждать вновь после каждого перехода. Так как для электрических дипольных переходов τ порядка 10^{-8} с, то вероятность A_{ki} будет равна 10^8 с $^{-1}$, т. е. одна и та же частица в единицу времени может испустить 10^8 фотонов.

Если в системе кроме переходов с испусканием фотонов существуют и неоптические переходы (с вероятностью d_{ki}), которые на схемах обозначаются волнистыми стрелками, то закон убыли частиц из верхнего уровня останется таким же, как и (1.43), но только в показательной функции будет стоять множитель, учитывающий полную вероятность перехода $A_{ki} + d_{ki}$ сверху вниз.

Число частиц dn_{ik} , перешедших снизу вверх под действием падающей радиации плотности U_ν за время от t до $t + dt$, прямо пропорционально заселенности нижнего уровня энергии n_i , плотности падающей радиации U_ν и времени dt . При переходе к равенству можно записать, что

$$dn_{ik} = B_{ik}n_iU_\nu dt, \quad (1.47)$$

где B_{ik} – коэффициент пропорциональности, получивший название коэффициента Эйнштейна для поглощения. Зависимость числа частиц, перешедших вверх при поглощении, от плотности падающей радиации указывает на то, что процесс поглощения является вынужденным. Из (1.47) получим

$$B_{ik} = \frac{1}{U_\nu} \frac{dn_{ik}}{n_i dt} \quad (1.48)$$

или

$$B_{ik}U_\nu = F_{ik} = \frac{dn_{ik}}{n_i dt},$$

где F_{ik} – вероятность поглощения.

Коэффициент пропорциональности B_{ik} в формуле (1.47) равен числу поглощенных в единицу времени фотонов частоты ν_{ik} , рассчитанный на одну частицу с энергией E_i и на единицу плотности падающего излучения. Предполагается, что при каждом переходе частицы снизу вверх поглощается фотон $h\nu_{ik}$. При этом энергия молекулы возрастает за счет поглощения внешней радиации. Коэффициент B_{ik} называют коэффициентом Эйнштейна для поглощения. Произведение $B_{ik}U_\nu = dn_{ik}/(n_i dt)$, рассчитанное на единицу времени, имеет размерность (с^{-1}), равно доле частиц, поглощающих фотоны частоты ν_{ik} , и называется вероятностью поглощения F_{ik} (аналогично определяется и A_{ki}). Коэффициент B_{ik} , согласно (1.48), можно рассматривать как вероятность поглощения, рассчитанную на единицу плотности U_ν излучения, обуславливающего вынужденные переходы.

Наряду с переходами снизу вверх, ведущими к поглощению внешней радиации, существуют и обратные вынужденные переходы с более высокого энергетического уровня E_k на более низкий уровень E_i . Энергия молекулярной системы при этом уменьшается за счет увеличения энергии внешней радиации. Часто вынужденное излучение называют отрицательным поглощением. Число молекул, совершающих вынужденные переходы $k \rightarrow i$ за время dt , равно

$$dn_{ki}^{\text{ввн}} = -B_{ki}U_\nu n_k dt, \quad (1.49)$$

где $B_{ki} U_v$ – вероятность вынужденного испускания:

$$B_{ki} U_v = -\frac{dn_{ki}^{\text{вын}}}{n_k dt}. \quad (1.50)$$

Действительно, это выражение характеризует долю молекул, перешедших сверху вниз за единицу времени, а B_{ki} – коэффициент Эйнштейна для вынужденного испускания. Он характеризует собой вероятность вынужденного испускания под действием единичной плотности радиации. Коэффициенты Эйнштейна для вынужденного поглощения и испускания равны между собой:

$$B_{ki} = B_{ik}. \quad (1.51)$$

Если учесть степень вырождения соответствующих уровней (g_k и g_i), то соотношение (1.51) переписывается следующим образом:

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik}. \quad (1.52)$$

Отметим, что вынужденное испускание отличается от спонтанного своими характеристиками в направлении как распространения, так и поляризации. Если спонтанное излучение распространяется в любом направлении, то вынужденное испускание происходит в направлении распространения падающего на молекулу излучения. Поляризация вынужденного излучения совпадает с поляризацией падающего. Затем спонтанное испускание не зависит от воздействия внешнего излучения, а поглощение и вынужденное испускание определяются внешним воздействием (плотностью падающей на систему радиации U_v).

Как указывалось в п. 1.2, уровни энергии молекулярной системы не бесконечно узкие, а обладают конечной шириной. Тогда входящие в выражения (1.41), (1.48) и (1.50) коэффициенты Эйнштейна будут характеризовать вероятности полного перехода и являться интегральными величинами. Интегрирование в этих выражениях ведется по контуру линий испускания или поглощения

$$\begin{cases} A = \int_0^{\infty} A_{ki}(v) dv, \\ B = \int_0^{\infty} B_{ki}(v) dv. \end{cases} \quad (1.53)$$

Между коэффициентами Эйнштейна существует определенная связь, которая позволяет находить одни из них через другие. Эту связь попытаемся установить, используя и анализируя состояние полного термодинамического равновесия молекулярной системы с излучением. При термодинамическом равновесии выполняется принцип детального равновесия,

т. е. число переходов по всем каналам сверху вниз должно быть равно числу аналогичных переходов по тем же каналам снизу вверх. При соблюдении принципа детального равновесия число переходов с поглощением квантов света равно числу переходов с испусканием квантов с учетом спонтанных и вынужденных процессов.

Для рассматриваемой двухуровневой системы можно записать соотношение баланса всех переходов, т. е. число переходов, перешедших снизу вверх dn_{ik} с поглощением, равно числу переходов сверху вниз за время dt за счет вынужденных и спонтанных переходов, т. е.

$$dn_{ik}^{\text{ввн}} = dn_{ki}^{\text{ввн}} + dn_{ki}^{\text{сп}}. \quad (1.54)$$

Подставляя значения $dn_{ik}^{\text{ввн}}$, $dn_{ki}^{\text{ввн}}$ и $dn_{ki}^{\text{сп}}$ из равенств (1.40), (1.47) и (1.49), получим

$$B_{ik} U_{\nu} n_i = B_{ki} U_{\nu} n_k + A_{ki} n_k. \quad (1.55)$$

Из равенства (1.55) можно получить выражение для плотности радиации U_{ν} :

$$U_{\nu} = \frac{A_{ki} n_k}{B_{ik} n_i - B_{ki} n_k}. \quad (1.56)$$

Преобразовав выражение (1.56) и выполнив деление числителя и знаменателя на $B_{ki} n_k$, получим

$$U_{\nu} = \frac{A_{ki}/B_{ki}}{(B_{ik}/B_{ki})(n_i/n_k) - 1}. \quad (1.57)$$

Поскольку система находится в термодинамическом равновесии, то отношение населенностей соседних уровней равно

$$\frac{n_k}{n_i} = \frac{g_k}{g_i} \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{kT}\right) = \frac{g_k}{g_i} \exp\left(-\frac{h\nu_{ki}}{kT}\right). \quad (1.58)$$

Плотность излучения U_{ν} на частоте ν_{ki} будет равна плотности равновесного излучения при данной температуре. Указанную плотность выразим функцией Планка

$$U_{\nu}^{\text{равн}} = \frac{8\pi h \nu_{ki}^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_{ki}}{kT}\right) - 1}. \quad (1.59)$$

Подставив в формулу (1.57) равновесное значение плотности $U_{\nu}^{\text{равн}}$, получим

$$\frac{8\pi h \nu_{ki}^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_{ki}}{kT}\right) - 1} = \frac{A_{ki}/B_{ki}}{(B_{ik}/B_{ki})(n_i/n_k) - 1}. \quad (1.60)$$

Анализируя выражение (1.60) с учетом (1.58), можно установить, что оно верно только тогда, когда

$$A_{ki} = \frac{8\pi h\nu_{ki}^3}{c^3} B_{ki}, \quad (1.61)$$

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik}. \quad (1.62)$$

Переписав (1.61) несколько иначе с учетом (1.62), получим

$$A_{ki} = \frac{8\pi h\nu_{ki}^3}{c^3} \frac{g_i}{g_k} B_{ik}. \quad (1.63)$$

Таким образом, зная уровни энергии молекулярной системы, их статистические веса, можно находить коэффициенты Эйнштейна для поглощения при известных вероятностях спонтанных переходов.

Соотношения (1.39)–(1.46) получены при сохранении в молекулярной системе термодинамического равновесия с излучением, поэтому указанные выражения не содержат каких-либо параметров, зависящих от вида функции распределения и природы внешнего излучения. Следовательно, эти соотношения справедливы для любых внешних полей и функций распределения частиц в системе, т. е. являются универсальными.

1.5. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ПЕРЕХОДОВ

Вероятности переходов в квантовой механике выражаются через электрический и магнитный моменты переходов. В зависимости от типа изменяющегося момента перехода получаются различные типы излучения: электрически дипольное, магнитное дипольное, электрически квадрупольное и др.

Согласно положениям квантовой механики всякая изолированная система молекул, находящаяся в стационарном состоянии с энергией E_i и описываемая собственной функцией $\Psi_i(x)$ (x – обобщенная координата), будет находиться в нем неопределенно долго, до тех пор, пока какие-либо внешние воздействия не выведут ее из этого состояния.

Пусть, например, на молекулярную систему действует электромагнитное поле напряженности \vec{E} . Чтобы найти вероятности перехода между уровнями энергии $i \rightarrow k$, нужно решить временное уравнение Шрёдингера с учетом взаимодействия системы и внешнего поля. В этом случае гамильтониан системы запишется в виде

$$\hat{H}(x,t) = \hat{H}_0(x) + \hat{H}_{\text{вз}}(x,t), \quad (1.64)$$

где $\hat{H}_0(x)$ – гамильтониан системы в отсутствие поля, а $\hat{H}_{\text{вз}}(x,t)$ – гамильтониан, характеризующий взаимодействие молекулярной системы и поля. Если система обладает дипольным моментом $\vec{p}(x,t)$, то он будет взаимодействовать с волной, причем оператор взаимодействия равен

$$\hat{H}_{\text{вз}}(x,t) = \hat{E}(t)\hat{p}(x,t). \quad (1.65)$$

Временное уравнение Шрёдингера запишется в виде

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = H_0(x)\Psi(x,t) + \hat{E}(t)\hat{p}(x,t)\Psi(x,t), \quad (1.66)$$

где x – совокупность координат; t – время (иногда обозначается буквой τ).

Решение уравнения (1.66) запишется в виде

$$\Psi(x,t) = \sum_n b_n(t)\Psi_n(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right), \quad (1.67)$$

где

$$\Psi_n(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) - \quad (1.68)$$

собственные функции невозмущенной задачи. Коэффициент $b_n(t)$ зависит от времени, так как возмущающее поле также есть функция времени. Квадрат абсолютного значения $b_n(\Delta t)$ дает вероятность обнаружить систему в момент времени Δt в состоянии k , если в начальный момент времени система находилась в состоянии i . Таким образом, $|b_k(\Delta t)|^2$ дает вероятность перехода $i \rightarrow k$ за время Δt . Обозначим эту вероятность через F_{ik} . Квантово-механический расчет для этой величины в поглощении между невырожденными уровнями дает формулу

$$F_{ik}\Delta t = |b_k(\Delta t)|^2 = \frac{\pi^2}{\hbar^2} E_0^2 |M_{ik}|^2 \cos^2 \theta \Delta t, \quad (1.69)$$

где E_0 – амплитуда электрического вектора падающей волны для частоты $\nu_{ik} = (E_k - E_i)/\hbar$; θ – угол между направлением электрического вектора \vec{E} волны и дипольного момента \vec{p} , а

$$M_{ik} = \int \Psi_i \hat{p} \Psi_k d\tau \quad (1.70)$$

есть матричный элемент дипольного момента перехода ($d\tau$ – элемент объема).

Рассмотрим матричные элементы дипольных моментов перехода. Пусть существует молекулярная система, обладающая дискретными уровнями энергии E_1, E_2, \dots, E_n . Состояние движения электронов на каждом из этих уровней описывается волновыми функциями $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$. Матрица дипольного момента перехода запишется в виде

$$\begin{vmatrix} \bar{p}_{11} & \bar{p}_{12} & \dots & \bar{p}_{1n} \\ \bar{p}_{21} & \bar{p}_{22} & \dots & \bar{p}_{2n} \\ \bar{p}_{n1} & \bar{p}_{n2} & \dots & \bar{p}_{nn} \end{vmatrix}. \quad (1.71)$$

При этом диагональные элементы матрицы $\bar{p}_{11}, \bar{p}_{22}, \dots, \bar{p}_{nn}$ представляют собой дипольные моменты молекул в соответствующих стационарных состояниях, а недиагональные элементы (\bar{p}_{ik}) – дипольные моменты перехода из одного состояния в другое. В результате электронного перехода изменяются такие характеристики молекул, как поляризуемость, дипольный момент, распределение электронной плотности, свойства симметрии и др. Чтобы оценить интенсивность перехода, необходимо вычислить матричный элемент типа (1.70), где \bar{p} будет характеризовать изменение дипольного момента при переходе между уровнями $i \rightarrow k$.

Так как квадрат амплитуды поля можно выразить через плотность падающей радиации U_ν ($E_0^2 = 8\pi U_\nu$), то равенство (1.69) после сокращения на Δt переписывается в виде

$$F_{ik} = \frac{8\pi^3}{h^2} |M_{ik}|^2 U_\nu \cos^2 \theta. \quad (1.72)$$

Если есть молекулярный газ, в котором молекулы хаотически распределены по пространству, то выражение (1.72) необходимо усреднить по всем возможным значениям углов. Усреднение для $\cos^2 \theta$ равно $1/3$. Тогда для вероятности перехода с поглощением получим следующее выражение:

$$F_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |M_{ik}|^2 U_\nu. \quad (1.73)$$

Сравнив полученное значение F_{ik} с ранее записанным (1.48), найдем, что коэффициент Эйнштейна для поглощения

$$B_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |M_{ik}|^2. \quad (1.74)$$

Аналогичная формула получается и для коэффициента Эйнштейна для вынужденного испускания $k \rightarrow i$:

$$B_{ki} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |M_{ki}|^2. \quad (1.75)$$

Что касается вероятности спонтанных переходов, то квантовая механика их принципиально не может описать, так как эти переходы не зависят от внешних воздействий, а определяются исключительно внутренними свойствами самой молекулярной системы. Эти затруднения проистекают из-за того, что свойства вещества описываются в квантовой механике с квантовой точки зрения, а свойства поля – чисто классически. Однако эту трудность можно обойти, если воспользоваться феноменологической теорией, дающей связь между коэффициентами Эйнштейна и вероятностью спонтанных переходов. Исследуя соотношение (1.61) и подставив вместо B_{ki} его выражение по (1.75), получим

$$A_{ki} = \frac{64\pi^4 \nu_{ki}^3}{3hc^3} |M_{ik}|^2. \quad (1.76)$$

Формулы (1.74) и (1.76) получены для переходов между невырожденными уровнями энергии. Чтобы учесть степень вырождения уровней, надо воспользоваться соотношением (1.62).

Таким образом, выражения (1.74) и (1.76) позволяют теоретически находить вероятность переходов, если известны матричные элементы моментов переходов. Расчеты матричных элементов методами квантовой механики представляют некоторые трудности, поэтому вероятности переходов в основном определяют опытным путем. В большом числе случаев, не прибегая к сложным расчетам, можно сделать заключение о порядке величины матричного элемента момента перехода. Обычно для любого типа излучения или поглощения (дипольного, квадрупольного, магнитного) часть матричных элементов обращается в нуль. Это так называемые запрещенные переходы. Условия, определяющие, какие переходы разрешены, а какие запрещены, получили название правил отбора.

1.6. ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ

Вероятности переходов всех типов определяются следующими величинами: для дипольных переходов – величиной p_{ik} электрически дипольного момента, для квадрупольных переходов – величиной Q_{ik} электрически квадрупольного момента, для магнитного дипольного перехода – величиной μ_{ik} магнитного дипольного момента. Указанные величины обычно отличны от нуля не для всех переходов, что существенно сказывается на интенсивности соответствующих полос в спектрах и играет важную роль при интерпретации спектров молекул.

Правила отбора в первую очередь определяются симметрией молекулы. Зная симметрию уровней энергии, можно для данного вида излучения (дипольного, квадрупольного, магнитного) найти правила отбора, пользуясь только теорией групп, не прибегая к расчетам величин моментов перехода. Эти правила, вообще говоря, различны для электрически дипольного, квадрупольного и магнитного дипольного излучений.

Разрешенным электрически дипольным переходам соответствуют большие (по сравнению с квадрупольным и магнитным дипольным излучениями) вероятности. Переходы, запрещенные для дипольного излучения, обычно называют просто запрещенными, хотя они и могут быть разрешенными для квадрупольного и магнитного излучений.

Правила отбора зависят от поведения составляющих дипольного, квадрупольного и магнитного моментов при операции симметрии, а также от симметрии уровней энергии E_i и E_k , соответствующих данному переходу. Эти правила получаем, рассмотрев поведение составляющих P_{ik} , Q_{ik} , M_{ik} для дипольного, квадрупольного и магнитного моментов относительно элементов симметрии молекулы. Через эти составляющие выражаются матричные элементы соответствующих переходов.

Проанализируем матричный элемент дипольного момента перехода, который имеет следующий вид:

$$M_{ik} = \int \Psi_i^* \hat{p}_{ik} \Psi_k d\tau, \quad (1.77)$$

где \vec{p}_{ik} – составляющая дипольного момента перехода; Ψ_i и Ψ_k – волновые функции, описывающие поведение электрона на уровнях E_i и E_k .

Так как матричный элемент M_{ik} есть интеграл, т. е. некоторое число, то оно не должно изменяться при любых операциях симметрии, возможных для данной молекулярной системы. Если же матричный элемент меняет знак при операциях симметрии, то это означает, что $M_{ik} = -M_{ik}$. А этого не может быть. Следовательно, $M_{ik} = 0$ и соответствующий переход $E_i \rightarrow E_k$ запрещен.

Из постоянства матричного элемента M_{ik} следует, что если M_{ik} не меняет знака при операции симметрии, то обе волновые функции должны либо сохранять знак, либо менять его на обратный. В этом случае комбинируют уровни энергии одного типа симметрии. Если M_{ik} меняет знак, то одна из волновых функций должна сохранять знак, а другая – менять его на обратный. При этом комбинируют уровни энергии противоположных типов симметрии, что и определяет правила отбора по симметрии для молекулярной системы.

Поведение составляющих дипольного, магнитного и квадрупольного моментов при операциях симметрии можно определить, если учесть, что составляющие дипольного момента p_x , p_y и p_z ведут себя как координаты x , y , z , а составляющие квадрупольного момента Q_{xx} , Q_{yy} , Q_{zz} , Q_{xy} , Q_{yz} , Q_{xz} – как произведения координат x^2 , y^2 , z^2 , xy , yz , xz . Составляющие магнитного момента μ_x , μ_y , μ_z ведут себя как произведения координат yz , xz , xy , что вытекает из пропорциональности магнитного момента механическому. Составляющие механического момента выражаются через координаты следующим образом:

$$\begin{cases} M_x = m(y\dot{z} - z\dot{y}), \\ M_y = m(z\dot{x} - x\dot{z}), \\ M_z = m(x\dot{y} - y\dot{x}), \end{cases} \quad (1.78)$$

где m – масса электрона.

Механический момент есть аксиальный вектор или антисимметричный тензор второго ранга с составляющими $M_{yz} = -M_{zy}$, $M_{zx} = -M_{xz}$, $M_{xy} = -M_{yx}$. В записи (1.78) M_x есть M_{yz} , M_y есть M_{zx} и M_z есть M_{xy} .

Важным является правило отбора для группы отражений в центре (инверсия). Так как дипольный момент p при инверсии меняет знак, а магнитный μ и квадрупольный Q не меняют его, то для дипольного излучения или поглощения четные уровни комбинируют с нечетными, а при магнитном и квадрупольном излучении или поглощении – четные с четными, а нечетные с нечетными.

Это правило отбора является альтернативным. Переходы, разрешенные для дипольного излучения, являются запрещенными для магнитного и квадрупольного излучений и наоборот. Оно справедливо для молекул, имеющих центр симметрии i .

Важным правилом отбора для простейших линейных молекул является изменение момента количества движения и его проекции относительно оси молекулы. Для дипольного и магнитного излучений правила отбора одинаковы и имеют вид

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (1.79)$$

$$\Delta m = 0, \pm 1, \quad (1.80)$$

где ΔJ – изменение момента количества движения относительно оси молекулы, а Δm – изменение проекции этого момента.

Для квадрупольного излучения правила отбора отличаются тем, что возможны переходы с изменением ΔJ и Δm на ± 2 , т. е.

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \quad (1.81)$$

$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (1.82)$$

Приведенные правила отбора (1.79)–(1.82) соответствуют закону сохранения момента количества движения в процессах поглощения и испускания фотонов и устанавливаются квантовой механикой. При этом получаются некоторые дополнительные правила отбора. Для дипольного и магнитного излучений невозможна комбинация

$$J = 0 \leftrightarrow J = 0,$$

при которой оба момента количества движения равны нулю. Для квадрупольного излучения добавляется еще комбинация

$$J = 0 \leftrightarrow J = 1.$$

Более подробно правила отбора будут анализироваться при рассмотрении каждого вида спектра: вращательного, колебательного и электронного.

1.7. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КЛАССИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ОСЦИЛЛЯТОРОМ

Любая молекула состоит из атомов, связанных между собой валентными силами электрического происхождения. Положительные заряды сосредоточены в ядрах атомов, а отрицательные – в электронах, образующих химические связи между атомами. Если молекула достаточно симметрична, то центр тяжести положительных зарядов у нее совпадает с центром тяжести отрицательных, поэтому дипольный момент ее равен нулю.

Дипольный момент – это произведение заряда на расстояние ($\vec{p} = e\vec{r}$) в диполе, т. е. в системе, состоящей из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов ($+e$ и $-e$), находящихся на расстоянии r друг от друга. Дипольный момент – величина векторная, направленная от отрицательного заряда к положительному. Величина дипольного момента измеряется в дебаях. Дебай составляет 10^{-18} электростатических единиц. Эта величина оценивается из межатомного расстояния порядка 10^{-8} см и заряда электрона порядка 10^{-10} единиц СГС. В СИ дипольный момент измеряется в Кл · м, $1 \text{ Дб} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Величина дипольного момента зависит от строения молекулы и асимметрии распределения электронного облака не только валентных электронов, но и неподеленных электронных пар. В многоатомной молекуле результирующий дипольный момент есть векторная сумма дипольных моментов ее отдельных связей. Дипольный момент может быть по-

стоянным, определяющимся строением молекулы, ее отдельных связей, и наведенным, появляющимся в молекуле под действием внешнего электромагнитного поля (индуцированный дипольный момент).

Дипольный момент молекулы в общем виде записывается следующим образом:

$$\vec{p} = \sum_i e_i \vec{r}_i, \quad (1.83)$$

где e_i – заряд i -го электрона; \vec{r}_i – радиус-вектор, характеризующий состояние i -го заряда от центра тяжести. Принимается, что центр тяжести молекулы совпадает с центром положительного заряда. При отсутствии в молекуле электрического дипольного момента необходимо учитывать моменты более высокого порядка (магнитные дипольные, квадрупольные и другие октупольные) и рассматривать взаимодействие электрического поля волны с указанными октуполями.

Пусть на молекулу действует внешнее электромагнитное поле, которое изменяется по закону

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t + \delta), \quad (1.84)$$

где E_0 – амплитуда электрического вектора поля; ω – круговая частота. Под влиянием поля заряд в молекуле придет в движение, его энергия будет увеличиваться, а энергия поля уменьшаться.

Будем считать, что смещение заряда происходит по оси x . Тогда работа, совершаемая световой волной при сдвиге заряда за время dt , будет:

$$dA = dW_{\text{полг}} = eE dx, \quad (1.85)$$

где $e\vec{E} = \vec{F}$ есть сила, действующая на заряд со стороны поля; dx – величина смещения заряда. Влиянием магнитного поля на заряд пренебрегаем ввиду малости соответствующей силы.

Уравнение движения электрического диполя, находящегося в переменном электрическом поле типа (1.84), запишется в следующем виде:

$$m\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + kx = eE = eE_0 \cos(\omega t + \delta), \quad (1.86)$$

где x – расстояние между зарядами диполя; m – приведенная масса системы «электрон – протон» (она практически равна массе электрона, так как масса ядра гораздо больше массы электрона); k – квазиупругая постоянная, определяющая силу, стремящуюся вернуть заряд e в положение равновесия; γ – постоянная, определяющая наличие сил трения, пропорциональных скорости движения. Решение уравнения (1.86) при начальных условиях ($x_{t=0} = x_0$, $\dot{x}_{t=0} = \dot{x}_0$) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
x = & \left(\frac{\dot{x}_0 + \gamma x_0}{\omega_1} \sin \omega_1 t + x_0 \cos \omega_1 t \right) \exp(-\gamma t) - \frac{eE_0}{2m\omega_1} \exp(-\gamma t) \times \\
& \times \left\{ \frac{(\omega_1 + \omega) \cos(\omega_1 t - \delta) + \gamma \sin(\omega_1 t - \delta)}{(\omega_1 + \omega)^2 + \gamma^2} + \frac{(\omega_1 - \omega) \cos(\omega_1 t + \delta) + \gamma \sin(\omega_1 t + \delta)}{(\omega_1 - \omega)^2 + \gamma^2} \right\} + \\
& + \frac{eE_0}{m \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2 \right]} \left\{ (\omega_0^2 - \omega^2) \cos(\omega t + \delta) + 2\gamma \omega \sin(\omega t + \delta) \right\}, \quad (1.87)
\end{aligned}$$

где

$$\omega_1^2 = \frac{k}{m} - \gamma^2 = \omega_0^2 - \gamma^2. \quad (1.88)$$

Первый член в выражении (1.87) представляет собой свободные затухающие колебания, второй (в фигурных скобках) – вынужденные затухающие, а третий – вынужденные незатухающие. Если воздействие поля на диполь продолжается довольно долго ($t \gg 1/\gamma$), то первые два члена исчезнут, останется только третий член, который описывает вынужденные колебания диполя. Энергия, поглощаемая диполем, согласно (1.85) будет равна

$$\begin{aligned}
dW_{\text{погл}} = eE \cdot dx = e\dot{x}E \cdot dt = & \frac{e^2 E_0^2}{m \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2 \right]} \times \\
& \times \left[2\gamma \omega^2 \cos^2(\omega t - \delta) - \omega(\omega_0^2 - \omega) \sin(\omega t + \delta) \cos(\omega t + \delta) \right] dt. \quad (1.89)
\end{aligned}$$

Вычислим среднее значение энергии поглощения диполя за период колебания. Тогда соотношение (1.89) значительно упростится:

$$d\bar{W}_{\text{погл}} = \frac{E_0^2 \gamma \omega^2 \frac{e^2}{m}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2} dt. \quad (1.90)$$

Анализ соотношения (1.90) показывает, что поглощательная способность диполя зависит от разности частот падающего света ω и частоты собственных колебаний диполя ω_0 . Максимум поглощения достигается при условии резонанса, когда $\omega = \omega_0$. Константа γ влияет на полуширину полосы. Чем меньше γ , тем уже полоса поглощения.

Если на диполь падают волны широкого спектра, то диполь будет совершать вынужденные колебания всех возможных частот и поглощать энергию всех волн в соответствии с равенством (1.90). Полная энергия, поглощенная диполем за время dt , будет равна

$$dW_{\text{погл}} = dt \frac{\gamma e^2}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega^2 E_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (1.91)$$

(интегрирование ведется по всем падающим частотам ω).

Вычислим интеграл (1.91) в предположении, что амплитуда падающей волны не изменяется в пределах полосы поглощения ($E_0 = \text{const}$), а ширина полосы поглощения $\Delta\omega \ll \omega_0$, что практически соответствует экспериментальным данным. Преобразуем подынтегральное выражение, вынеся предварительно E_0^2 за знак интеграла. В итоге получим выражение

$$\begin{aligned} \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2} &= \frac{\omega^2}{(\omega - \omega_0)^2 (\omega_0 + \omega)^2 + 4\gamma^2 \omega^2} \cong \\ &\cong \frac{\omega_0^2}{(\omega_0 - \omega)^2 \cdot 4\omega_0^2 + 4\gamma^2 \omega_0^2} = \frac{1}{4(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}. \end{aligned} \quad (1.92)$$

Принимаем $\omega = \omega_0$, если облучение ведется светом, спектральный состав которого не сильно отличается от резонансной частоты ω_0 . Интегрировать будем в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, так как для $\omega < 0$ подынтегральная функция практически равна нулю, т. е.

$$dW_{\text{погл}} = dt \frac{\gamma e^2 E_0^2}{8\pi m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}. \quad (1.93)$$

Здесь учтено, что $d\nu = d\omega/2\pi$. Сделав замену переменных $\omega - \omega_0 = \gamma z$, $d\omega = \gamma dz$, запишем интеграл в виде

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} = \frac{1}{\gamma} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dz}{1 + z^2} = \frac{1}{\gamma} \text{arctg } z \Big|_{-\infty}^{+\infty} = \frac{\pi}{\gamma}. \quad (1.94)$$

После подстановки (1.94) в (1.93) получим

$$dW_{\text{погл}} = \frac{e^2 E_0^2}{8m} dt. \quad (1.95)$$

Так как $E_0^2 = 8\pi U$, где U – поток электромагнитной энергии, то

$$dW_{\text{погл}} = \frac{\pi e^2}{m} U dt, \quad (1.96)$$

Формула (1.96) справедлива в том случае, если падающая монохроматическая волна плоская и направление колебаний вектора \vec{E} совпадает с направлением колебаний диполя. Если диполь находится в поле E , где все направления поля равновероятны, то формула (1.96) приобретает мно-

житель $1/3$, возникающий за счет усреднения по всем направлениям. Тогда равенство (1.96) заменяется следующим выражением:

$$dW_{\text{погл}} = \frac{\pi e^2}{3m} U dt. \quad (1.97)$$

Согласно выражению (1.97) поглощение диполя не зависит от постоянной γ , характеризующей потери излучения за счет наличия сил трения. Затем поглощение диполя пропорционально плотности падающей радиации U , что всегда выполняется в пределах линейной оптики. Энергия, поглощенная диполем, одна и та же (при постоянном U) вне зависимости от того, передает эту энергию диполь другим молекулам, излучает ее в виде света или она идет на увеличение его собственной энергии. Эти положения хорошо выполняются на опыте.

С другой стороны, в формулу (1.97) не входит частота колебаний диполя, т. е. все диполи, колеблющиеся с разной частотой, поглощают одну и ту же энергию, что, вообще говоря, не выполняется на опыте. На практике обнаруживается несколько полос поглощения или излучения, каждая из которых характеризуется своей величиной энергии поглощения $dW_{\text{погл}}$ и частотой. При этом экспериментальные закономерности трудно описать одной формулой (1.97), полученной для поглощения классического осциллятора. Данное противоречие полностью разрешается квантовой электродинамикой, которая учитывает квантовые свойства молекулярных систем.

В рамках классической электродинамики была сделана попытка устранения указанного противоречия путем введения в формулу (1.97) некоторой эмпирической постоянной f (силы осциллятора), характеризующей особые свойства данной молекулярной системы. Сила осциллятора характеризует участие одного или нескольких электронов молекулы в процессе поглощения света. С другой стороны, она в некоторой мере выражает соответствие поглощения молекулярной системой поглощению классического осциллятора и характеризует величину доли поглощения света реальной молекулой по отношению к поглощению классического осциллятора. Эта величина безразмерна, и если она равна единице, то значение поглощения молекулярной системой в точности аналогично поглощению классического диполя $\vec{p} = e\vec{r}$. Если величина силы осциллятора близка к единице, то говорится, что поглощение электрически дипольного типа моделируется определенным образом расположенным в молекуле диполем. Если полоса поглощения характеризуется силой осциллятора на два-три порядка меньше единицы, то такую слабую полосу поглощения приписывают магнитному диполю либо электрическому квадруполью.

С учетом силы осциллятора и формулы (1.97) мощность поглощения в области определенной спектральной полосы выразится равенством

$$\frac{dW_{\text{погл}}}{dt} = f_{\text{погл}} \frac{\pi e^2}{3m} U, \quad (1.98)$$

где $f_{\text{погл}}$ – сила осциллятора для поглощения.

Квантовая теория более детально раскрыла смысл силы осциллятора, связав эту величину с коэффициентами Эйнштейна для поглощения и испускания, а через них – с матричными элементами дипольных моментов переходов.

Пусть в единице объема находится n поглощающих молекул (осцилляторов). Тогда мощность поглощения падающей радиации будет равна

$$\frac{dW_{\text{погл}}}{dt} = f_{\text{погл}} \frac{\pi e^2}{3m} U_{\nu} n. \quad (1.99)$$

Если сопоставить выражение (1.99) с мощностью поглощения при квантово-механическом рассмотрении

$$\frac{dW_{\text{погл}}}{dt} = n_i B_{ik} h \nu_{ik} U_{\nu}, \quad (1.100)$$

то получим

$$f_{\text{погл}} = \frac{3mh\nu_{\text{max}}}{\pi e^2} B \quad (1.101)$$

(здесь B имеет смысл интегрального по частоте коэффициента Эйнштейна; ν_{max} – максимума полосы поглощения).

Формула (1.101) выражает непосредственную связь силы осциллятора с интегральным по частоте коэффициентом Эйнштейна для поглощения. Сопоставляя коэффициенты Эйнштейна для поглощения и испускания, можно показать связь силы осциллятора для излучения $f_{\text{изл}}$ с этими коэффициентами:

$$f_{\text{изл}} = \frac{3mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{\text{изл}}^2} A = \frac{3mh\nu_{\text{изл}}}{\pi e^2} B, \quad (1.102)$$

где A и B – интегральные коэффициенты Эйнштейна для спонтанного и вынужденного излучения; $\nu_{\text{изл}}$ – среднее значение частоты излучения, обычно его принимают за значение максимума полосы.

1.8. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМОЙ

Свет, проходя через вещество, испытывает ряд изменений, которые проявляются в уменьшении его интенсивности. Он может отражаться, рассеиваться и, наконец, поглощаться. В последнем случае его энергия превращается во внутреннюю энергию вещества. Для установления закона поглощения будем считать, что отражение и рассеяние слишком малы и ими можно пренебречь.

Основной закон поглощения света справедлив как для электронных (видимый и ультрафиолетовый диапазон), так и для колебательных и вращательных спектров (инфракрасный диапазон, включая и микроволновую область). Наиболее простой вид этот закон имеет только для монохроматического излучения.

Для вывода закона поглощения рассмотрим тонкий слой dx внутри поглощающей свет среды (рис. 1.8).

Среда имеет вид прямоугольного параллелепипеда с длиной l и площадью сечения 1 см^2 . Если в этот параллелепипед входит монохроматический поток с интенсивностью I_0 , а на выделенный слой dx падает поток интенсивности I , то вследствие поглощения выходящий из слоя свет будет иметь интенсивность $I - dI$, где dI – потери света вследствие поглощения внутри слоя толщиной dx . Согласно закону, установленному Т. П. Бугером в 1729 г. и подробно разработанному И. Г. Ламбертом в 1760 г., величина потери световой энергии в однородной среде пропорциональна толщине слоя dx . Иными словами, каждый тонкий слой внутри однородной среды поглощает определенную долю входящего в него потока, т. е. поглощающая способность молекул не зависит от энергии падающего света I . Выполнение закона было подтверждено в рамках линейной оптики.

Математическая формулировка закона Бугера – Ламберта может быть получена исходя из вышесказанного. Не принимая во внимание потери световой энергии на отражение и учитывая линейную зависимость между ослаблением света и толщиной слоя, а также пропорциональность ослабления величине падающего потока, можно записать, что

$$dI = -k_v I dx, \quad (1.103)$$

где k_v – постоянная, характеризующая поглощение слоя.

$$k_v = -\frac{dI}{I dx}. \quad (1.104)$$

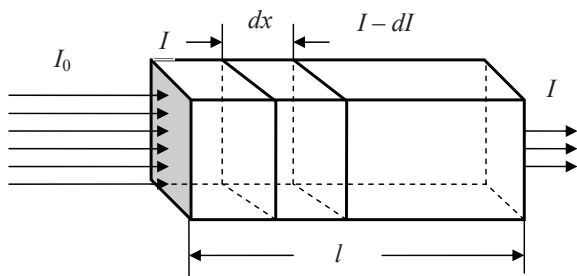


Рис. 1.8. Ослабление светового потока при поглощении

Она характеризует относительное уменьшение потока излучения на единицу длины (знак « \leftarrow » означает уменьшение светового потока). Иначе говоря, коэффициент ослабления k_v (поглощения) равен доле энергии, которая поглощается в единицу времени в единице объема. Размерность коэффициента k_v обратная размерности длины [см^{-1}].

При получении спектров поглощения имеем дело со слоями конечной толщины l . Допустим, что до попадания в слой вещества свет имел интенсивность I_0 . Найдем интенсивность света, прошедшего слой вещества l . Необходимо проинтегрировать дифференциальное уравнение (1.103) от I_0 до I в интервале x от 0 до l . Тогда

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k_v \int_0^l dx \quad \text{или} \quad \ln I - \ln I_0 = -k_v l. \quad (1.105)$$

После потенцирования получим

$$I = I_0 e^{-k_v l}, \quad (1.106)$$

где I – интенсивность света, выходящего из слоя l . Выражение (1.106) дает математическую запись закона Бугера – Ламберта.

Согласно этому закону поток излучения при прохождении поглощающего слоя убывает экспоненциально. Это справедливо, если коэффициент поглощения не зависит от величины падающего потока. Указанная независимость является основным положением линейной оптики.

Коэффициент поглощения представляет собой важную индивидуальную характеристику вещества. В общем случае он зависит от частоты (длины волны). Совокупность коэффициентов поглощения в шкале частот или длин волн составляет спектр поглощения вещества.

Обычно методами спектроскопии определяется отношение световых потоков I_1 и I_2 , характеризующих ослабление интенсивности, при прохождении светом слоев вещества толщиной l_1 и l_2 . Этим методом наиболее точно измеряется коэффициент поглощения k , причем устраняются погрешности измерений, связанные с отражением света на границах сред.

Рассмотрим связь коэффициента поглощения k_v с квантово-механическими характеристиками вещества и света. При поглощении света молекула переходит из нижнего состояния i в верхнее состояние k . Изменение интенсивности света вдоль оси X из-за поглощения пропорционально числу молекул n_i в i -м состоянии, вероятности перехода $F_{ik} = B_{ik} U_v$ и величине поглощаемого кванта $h\nu_{ik}$, т. е.

$$dI = -B_{ik} U_v h\nu_{ik} n_i dx. \quad (1.107)$$

Знак « \leftrightarrow » в выражении (1.107) характеризует потери световой энергии вследствие поглощения. В системе могут происходить процессы индуцированного испускания света, которые будут повышать энергию падающего излучения, т. е. система будет переходить из состояния k в состояние i с испусканием кванта света $h\nu_{ki}$. Для простоты будем считать, что процессом индуцированного испускания можно пренебречь.

В случае параллельного светового пучка интенсивность света I представляет собой поток энергии частотой ν_{ik} и связана с плотностью энергии U_ν соотношением

$$I = cU_\nu, \quad (1.108)$$

где c – скорость света.

Подставив значение плотности энергии U_ν из равенства (1.108) в уравнение (1.107), после небольшого преобразования получим

$$\frac{dI}{I} = -\frac{B_{ik}h\nu_{ik}}{c}n_i dx. \quad (1.109)$$

Сопоставив равенство (1.104) с (1.109), установим, что коэффициент поглощения положителен и определяется вероятностью перехода (коэффициент Эйнштейна для поглощения) и населенностью исходного n_i уровня энергии, т. е.

$$k_\nu = \frac{B_{ik}h\nu_{ik}}{c}n_i. \quad (1.110)$$

Пусть молекулы поглощающего вещества находятся в прозрачном растворителе (в растворе). Коэффициент поглощения k_ν в формуле закона Бугера – Ламберта (1.106) обычно заменяют произведением нового коэффициента поглощения k'_ν (или ϵ_ν) на число молекул в единице объема C (концентрация) растворенного вещества:

$$k_\nu = k'_\nu C. \quad (1.111)$$

При этом предполагается, что способность молекулы поглощать излучение не зависит от числа молекул в единице объема. Тогда уравнение (1.106) запишется в виде

$$I = I_0 e^{-k'_\nu C l}. \quad (1.112)$$

Это выражение получило название закона Ламберта – Бера. Он был сформулирован М. А. Бером в 1852 г. Поглощение света слоем вещества пропорционально числу молекул, растворенных в единице объема, т. е. их концентрации. Область применения этого закона более узкая, чем закона Бугера – Ламберта, так как в нем предположена независимость ко-

эфициента поглощения k'_v от концентрации. Это предположение не всегда соблюдается в точности, особенно при больших концентрациях. В последнем случае за счет межмолекулярного взаимодействия могут появляться группы молекул (ассоциаты), которые будут вносить дополнительное поглощение.

Иногда на практике для большего удобства закон Ламберта – Бера пишут в форме

$$I = I_0 10^{-\alpha_v C l}, \quad (1.113)$$

где α_v – десятичный молекулярный коэффициент поглощения. Обычно его называют коэффициентом погашения или экстинкции. Если выражать концентрацию C в молях на литр, то α_v называют молярным коэффициентом экстинкции. Он связан с молярным коэффициентом поглощения (1.112) соотношением $\alpha_v \cong 2,3k'_v$. Эти коэффициенты характерны для каждого вещества, и зависимость их от частоты или длины волны определяет спектр поглощения.

При абсорбционных измерениях обычно используют величину пропускания слоя

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-k'_v C l} \quad (1.114)$$

или оптическую плотность

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = k'_v C l. \quad (1.115)$$

Пользуясь десятичными логарифмами, получим

$$D_{10} = \lg \frac{I_0}{I} \alpha_v C l. \quad (1.116)$$

Сравнив (1.114), (1.115) и (1.116), получим связь между T и D :

$$D_{10} = -\lg T \quad \text{или} \quad D = -\ln T. \quad (1.117)$$

Введение оптической плотности очень удобно при вычислениях, так как она меняется всего на несколько единиц, в то время как величина I/I_0 может изменяться на несколько порядков. Кроме того, величина оптической плотности линейно зависит от величины коэффициента поглощения, концентрации и толщины поглощающего слоя, что делает ее удобной для аналитической работы. Интенсивность полного поглощения по всей полосе выразится следующим образом:

$$k = \int_0^{\infty} k(\nu) d\nu$$

или

$$\alpha = \int_0^{\infty} \alpha(\nu) d\nu. \quad (1.118)$$

В равенстве (1.118) интегрирование ведется по контуру линии, а в случае электронных полос поглощения – по всей полосе поглощения. Интеграл (1.118) в литературе известен под названием интеграла абсорбции Т. П. Кравца, который вывел его в 1812 г. Знание интеграла Кравца позволяет вычислить силу осциллятора соответствующей спектральной полосы по следующей формуле:

$$f = \frac{3mc}{\pi e^2} \int_0^{\infty} k(\nu) d\nu. \quad (1.119)$$

Здесь $k(\nu)$ измеряется в см^{-1} , а ν – в с^{-1} .

Необходимо отметить, что формула (1.119) справедлива для свободных молекул (пар, газ). В случае конденсированной среды в эту формулу надо ввести множитель $\varphi(n)$, учитывающий влияние среды на поле световой волны и на поглощающую частицу. Для растворов $\varphi(n)$ обычно принимается равным

$$\varphi(n) = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}, \quad (1.120)$$

где n – среднее значение в пределах полосы поглощения показателя преломления среды. Если воспользоваться молярным коэффициентом поглощения $\alpha(\nu)$, а частоту ν выразить в см^{-1} и в формулу (1.119) подставить численные значения молекулярных постоянных, то сила осциллятора будет связана с интегралом абсорбции следующим соотношением:

$$f = 1,3 \cdot 10^{-8} \int_0^{\infty} \alpha(\nu) d\nu. \quad (1.121)$$

Эта формула справедлива для поглощения ансамбля молекул, которые можно моделировать линейными электрическими осцилляторами.

Глава 2 ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

2.1. ВРАЩЕНИЕ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ. КЛАССИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ

Рассмотрим двухатомную молекулу, состоящую из двух ядер на некотором расстоянии r_e , которое назовем равновесным, и обращающихся вокруг ядер электронов. Связь между атомами в такой молекуле обусловлена электрическими силами взаимодействия между заряженными частицами (электронами и ядрами). Несмотря на то что двухатомная молекула представляет собой некоторую динамическую систему из движущихся электронов и ядер, для простоты изучения картины вращения рассмотрим ее упрощенную модель. Согласно этой модели молекула представляется в виде жесткого образования, по форме напоминающего гимнастическую гантель (рис. 2.1).

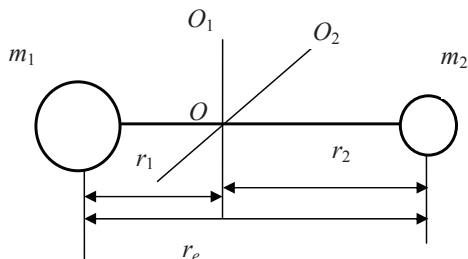


Рис. 2.1. Модель двухатомной молекулы:
 OO_1, OO_2 – оси вращения; r_1, r_2 – расстояния центров масс атомов m_1 и m_2 от оси вращения (центра тяжести молекулы);
 r_e – равновесное расстояние ($r_1 + r_2 = r_e$)

С точки зрения вращения она представляет собой жесткий ротор (расстояние между атомами r_e постоянно). Вращается указанная система вокруг осей, проходящих через центр тяжести. Общее число таких осей

равно трем. Однако вращение вокруг оси, проходящей через ядра атомов, не приводит к изменению энергии. Ядра считаются точечными, а массой электронов по сравнению с массой ядер пренебрегают, поэтому момент инерции вокруг указанной оси равен нулю. В двухатомной молекуле следует учитывать две различные оси вращения (OO_1 и OO_2), перпендикулярные оси молекулы, т. е. две вращательные степени свободы.

Для описания движения построенной модели двухатомной молекулы как целого необходимо получить выражения ее кинетической (T) и потенциальной (V) энергий для данного вида движения (вращения). Зная выражения для энергий, составим уравнение движения и решим его. В результате получим значения координат как функций времени, т. е. законы движения рассматриваемой модели.

Поскольку для жесткого ротатора $r_e = \text{const}$ и потенциальная энергия $V = \text{const}$, которую можно положить равной 0, тогда полная энергия E ротатора равна кинетической энергии вращающихся масс m_1 и m_2 вокруг одной из осей (OO_1 или OO_2), т. е.

$$E = T + V = T = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} \quad (E = T, \text{ так как } V = 0), \quad (2.1)$$

где v_1 и v_2 – линейные скорости движения атомов, находящихся на расстоянии r_1 и r_2 от оси вращения. Вводя вместо линейной скорости угловую ω ($v_1 = \omega r_1$ и $v_2 = \omega r_2$), выражение (2.1) можно переписать следующим образом:

$$T = \frac{\omega^2}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2), \quad (2.2)$$

где выражение в скобках есть сумма моментов инерции I_1 и I_2 вращающихся атомов относительно оси вращения; r_1 и r_2 – расстояния массы атомов от оси вращения.

Можно показать, что $I = I_1 + I_2$; $I = \mu r_e^2$, где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса молекулы, а r_e – равновесное расстояние между атомами.

С учетом сказанного равенство (2.2) можно переписать следующим образом:

$$T = \frac{I \omega^2}{2}, \quad (2.3)$$

где I – момент инерции двухатомной молекулы. Таким образом, кинетическая энергия вращающейся молекулы пропорциональна квадрату угловой скорости и является функцией температуры. Это свидетельствует о

том, что молекула может вращаться с любой скоростью ω , определяемой температурой среды.

Поглощать или испускать радиацию могут те молекулы, у которых при вращении будет изменяться дипольный момент. Известно, что дипольный момент есть вектор. Он может изменяться и по величине, и по направлению. Так как расстояние между атомами в двухатомной молекуле принимается постоянным (жесткий ротатор), то при вращении молекулы дипольный момент изменяется только по направлению. Следовательно, поглощать или испускать радиацию будут те молекулы, которые обладают постоянным дипольным моментом. К таким относятся все молекулы, состоящие из неодинаковых атомов (например, CO, NO, HCl и др.). У них центр тяжести положительных зарядов не совпадает с центром тяжести отрицательных зарядов. Все бездипольные молекулы, состоящие из одинаковых ядер, не обладают чисто вращательными спектрами поглощения и испускания. Эти молекулы имеют достаточно высокую симметрию ($D_{\infty h}$), и у них центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают, т. е. отсутствует дипольный момент.

При комнатной температуре значительная часть молекул находится на сравнительно высоких (возбужденных) уровнях вращательной энергии, так как значения вращательной энергии довольно малы ($10 \div 100 \text{ см}^{-1}$). Распределены они по этим уровням в соответствии с законом Больцмана. Доля молекул, имеющих вращательную энергию в интервале от $E_{\text{вр}}$ до $E_{\text{вр}} + dE_{\text{вр}}$, выражается формулой

$$dn(E_{\text{вр}}) = A e^{-E_{\text{вр}}/kT} dE_{\text{вр}}, \quad (2.4)$$

где $dE_{\text{вр}} = I\omega_{\text{вр}}d\omega_{\text{вр}}$ с учетом выражения (2.3); A – некоторая постоянная величина.

Пусть полное число молекул в единице объема с любыми вращательными энергиями равно n_0 . Это же число молекул можно найти, пользуясь выражением (2.4), если проинтегрировать по всем вращательным энергиям от 0 до ∞ :

$$n_0 = A \int_0^{\infty} e^{-E_{\text{вр}}/kT} dE_{\text{вр}} = AkT, \quad (2.5)$$

откуда $A = n_0/kT$.

С учетом постоянной A формулу (2.4) можно переписать следующим образом:

$$dn(E_{\text{вр}}) = \frac{n_0 I}{kT} e^{-I\omega^2/2kT} \omega_{\text{вр}} d\omega_{\text{вр}}. \quad (2.6)$$

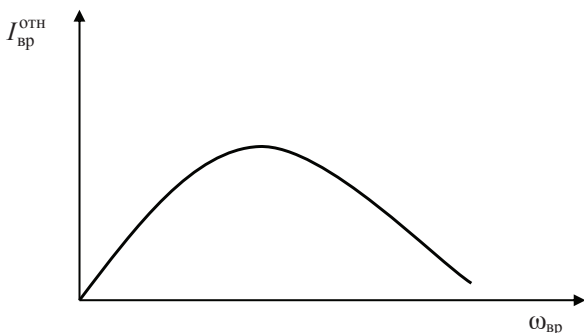


Рис. 2.2. Распределение интенсивности вращательных линий в полосе (классический случай)

Классическое распределение интенсивности во вращательной полосе совпадает с распределением молекул по различным вращательным состояниям, определяемым формулой (2.6), и графически представлено на рис. 2.2.

Так как по классической теории частоты $\omega_{вр}$ могут изменяться непрерывно, то полоса должна быть сплошной.

2.2. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ

Совсем по-иному подходит квантовая механика для нахождения энергии жесткого ротатора. Общий квантово-механический подход для нахождения энергии заключается в решении уравнения Шрёдингера для жесткого ротатора

$$\hat{H}\Psi_{вр} = E_{вр}\Psi_{вр}, \quad (2.7)$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона для жесткого ротатора; $\Psi_{вр}$ – вращательная волновая функция; $E_{вр}$ – собственное значение энергии оператора.

Учитывая, что для жесткого ротатора можно считать его потенциальную энергию $V = 0$, оператор Гамильтона будет равен только оператору кинетической энергии \hat{T} такой системы. Уравнение Шрёдингера для стационарных состояний жесткого ротатора формально будет совпадать с уравнением движения свободной частицы с кинетической энергией T и массой m :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \hat{T} \right)\Psi = 0, \quad (2.8)$$

где \hat{T} – оператор кинетической энергии частицы; ∇^2 – оператор Лапласа. Символ ∇^2 (набла в квадрате) означает оператор, определяемый соотно-

шением $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Для вращающегося ротатора это уравнение можно переписать следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\nabla^2\Psi_{\text{вр}} = E_{\text{вр}}\Psi_{\text{вр}}, \quad (2.9)$$

где I – момент инерции вращения. Если это уравнение переписать в сферических координатах r, θ, φ , связанных с декартовыми координатами x, y, z соотношениями $x = r \sin \theta \sin \varphi, y = r \sin \theta \cos \varphi, z = r \cos \theta$, то оно примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi_{\text{вр}}}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi_{\text{вр}}}{\partial \theta} \right) \right] = E_{\text{вр}} \Psi_{\text{вр}}. \quad (2.10)$$

Здесь учтено то обстоятельство, что из общего выражения Лапласиана

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

первый член равен нулю, так как радиальная координата не изменяется в процессе вращения (жесткий ротатор). Поэтому вращательная волновая функция $\Psi_{\text{вр}}$ зависит только от угловых координат θ и φ , а значение r равно r_e . Таким образом, вращение двух масс m_1 и m_2 вокруг одной из осей, проходящих через центр тяжести системы, заменяется вращением массы μ (приведенная масса молекулы), находящейся на расстоянии r_e от центра сферической системы координат (рис. 2.3).

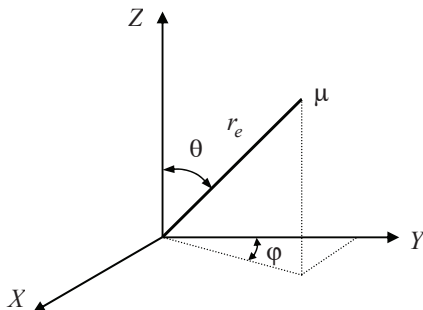


Рис. 2.3. Сферическая система координат для рассмотрения вращательного движения двухатомной молекулы (μ – приведенная масса молекулы)

Решение уравнения (2.9) можно представить в виде произведения двух функций $\Psi(\theta, \varphi) = f(\theta)j(\varphi)$, где функции f и j зависят только от одной переменной. Учет граничных условий приводит к тому, что значение энергии $E_{\text{вр}}$ принимает только дискретные собственные значения:

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1), \quad (2.11)$$

где J – вращательное квантовое число, принимающее значение $0, 1, 2, 3, \dots$

Выражение для энергии вращательных состояний молекулы можно получить гораздо проще, не решая уравнения Шрёдингера, а приняв во внимание только квантование момента вращения \vec{P} .

Согласно законам квантовой механики для свободной системы (в данном случае двухатомной молекулы) квантуется квадрат момента количества движения. Он принимает ряд дискретных значений, определяемых формулой

$$P^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad (2.12)$$

где J – вращательное квантовое число, принимающее целые значения ($J = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Одновременно квантуется и проекция вращательного момента количества движения на выделенное направление относительно неподвижной (лабораторной) системы координат. Эту систему координат будем обозначать X', Y', Z' в отличие от системы координат X, Y, Z , связанной с молекулой. Проекция момента вращения относительно неподвижной оси (например, оси Z') равна

$$p_{z'} = \hbar m_J, \quad (2.13)$$

где $m_J = J, J-1, \dots, 0, \dots, -J$ принимает $2J+1$ значений. Энергия вращающейся молекулы не зависит от проекции момента количества движения, а только от величины квадрата момента, т. е.

$$E_{\text{вр}} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{P^2}{2I}. \quad (2.14)$$

Здесь учтено, что $P = I\omega$.

Так как энергия молекулы не зависит от проекции момента количества движения, а только от квадрата момента, то говорят, что вращательные уровни энергии свободной молекулы всегда вырождены со степенью вырождения $g = 2J+1$ (кроме уровня $J = 0$, для которого $g = 1$). Это связано с произвольностью ориентации момента количества движения относительно неподвижной системы координат.

Принимая во внимание выражение (2.12) для квадрата момента количества движения, равенство (2.14) можно переписать следующим образом:

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I_e} J(J+1), \quad (2.15)$$

где значение момента инерции I_e относится к равновесному расстоянию между атомами (от лат. «*equilibrium*» – «равновесие»). Как видим, с учетом квантования квадрата момента количества движения получено значение вращательной энергии, как и в (2.11). Согласно выражению (2.15) коэффициент при вращательном квантовом числе есть величина постоянная для данной молекулы. Обозначим этот коэффициент через $B_e = \frac{\hbar^2}{2I_e}$. Тогда формулу (2.15) можно переписать более просто:

$$E_{\text{вр}} = B_e J(J+1), \quad (2.16)$$

где B_e – вращательная постоянная, относящаяся к минимуму кривой потенциальной энергии и соответствующая равновесному расстоянию между атомами. Эта постоянная полностью определяет значение вращательной энергии двухатомной молекулы. При изучении оптических спектров вращательную постоянную B_e обычно выражают в см^{-1} (в СИ она, как и энергия, выражается в Дж). Оценим для молекул H_2 и HCl величину B_e в Дж и в см^{-1} , для чего будем использовать ряд фундаментальных постоянных $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$; $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$; а. е. м. = $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$; $\text{H} = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$; $\text{Cl}^{35} = 58,1 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$; $r_e^{\text{H}_2} = 0,074 \text{ нм}$; $r_e^{\text{HCl}} = 0,1275 \text{ нм}$.

Вычислим моменты инерции I_e :

$$\begin{aligned} I_e^{\text{HCl}} &= \mu r_e^2 = \frac{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} m_{\text{Cl}}} (r_e)^2 = \\ &= \frac{1,673 + 58,1}{59,773} 10^{-27} \text{ кг} (1,275)^2 10^{-20} \text{ м}^2 \cong 2,644 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2. \end{aligned}$$

Вычислим B_e в Дж:

$$B_e^{\text{H}_2} = \frac{\hbar^2}{2I_e^{\text{H}_2}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e^{\text{H}_2}}.$$

Учитывая, что величина $\frac{h^2}{8\pi^2}$ постоянна и равна в СИ $5,56 \cdot 10^{-69} \text{ Дж}^2 \cdot \text{с}^2$, то выражение для $B_e^{\text{H}_2}$ будет иметь более простой вид

$$B_e^{\text{H}_2} = \frac{5,56 \cdot 10^{-69}}{I_e^{\text{H}_2}} = \frac{5,56 \cdot 10^{-69}}{0,46 \cdot 10^{-47}} \cong 1,21 \cdot 10^{-21} \text{ Дж};$$

$$B_e^{\text{HCl}} = \frac{5,56 \cdot 10^{-69}}{I_e^{\text{HCl}}} = \frac{5,56 \cdot 10^{-69}}{2,644 \cdot 10^{-47}} \cong 0,21 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Вычислим B_e в см^{-1} (так как $\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc}$, то для выражения B_e в см^{-1} необходимо полученные величины выразить в СГС). Итак, получим

$$B_e^{\text{H}_2} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e^{\text{H}_2} c} (\text{см}^{-1}) = \frac{2,7992 \cdot 10^{-46}}{I_e^{\text{H}_2}} = \frac{2,7992 \cdot 10^{-46}}{0,46 \cdot 10^{-47}} \cong 60,85 \text{ см}^{-1};$$

$$B_e^{\text{HCl}} = \frac{2,7992 \cdot 10^{-46}}{2,644 \cdot 10^{-47}} \cong 10,59 \text{ см}^{-1}.$$

Из оценки вращательной постоянной B_e видно, что чисто вращательные спектры располагаются в далекой ИК-области, соответствующей сантиметровому и миллиметровому диапазонам.

Так как значения вращательной энергии квадратично зависят от вращательного квантового числа J , то уровни вращательной энергии представляют собой расходящуюся последовательность.

Значения $E_{\text{вр}}$ в зависимости от вращательного квантового числа J приведены в табл. 2.1, а межъядерные расстояния двухатомных молекул – в табл. 2.2. Чтобы описать спектр поглощения или испускания, необходимо знать вероятности переходов между уровнями энергии и правила отбора.

Согласно квантовой механике разрешены переходы только между соседними вращательными состояниями, т. е. изменение вращательного квантового числа подчиняется правилу отбора, $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$. Здесь и далее нижнее вращательное состояние будем обозначать двумя штрихами (J''), а верхнее – одним (J'). Положение линий во вращательном спектре поглощения (надо взять разность между энергиями верхнего и нижнего состояния) будет выражаться следующей формулой (постоянная Планка опускается, так как энергия и волновое число измеряются в одних и тех же единицах):

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{вр}} &= E'_{\text{вр}} - E''_{\text{вр}} = \tilde{\nu}_{\text{вр}} = \\ &= B_e(J+1)(J+2) - B_e J(J+1) = 2B_e(J+1). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Таблица 2.1

**Значения вращательной энергии $E_{вр}$
двухатомной молекулы в зависимости от J**

$E_{вр}$	0	$2B_e$	$6B_e$	$12B_e$	$20B_e$	$30B_e$	$42B_e$	$56B_e$	$72B_e$
J	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Таблица 2.2

**Вращательные постоянные B_e , межъядерные расстояния r_e
некоторых двухатомных молекул**

Молекула	$B_e, \text{см}^{-1}$	$r_e, \text{нм}$	$D^*, \text{см}^{-1}$
H ₂	60,84	0,07417	$466 \cdot 10^{-7}$
HD	45,64	0,07417	–
D ₂	30,444	0,07416	–
H ₂ ⁺	29,95	0,1057	$199 \cdot 10^{-7}$
HF	20,96	0,0917	$2153 \cdot 10^{-9}$
HCl	10,59	0,1275	$532 \cdot 10^{-9}$
HBr	8,471	0,1414	$346 \cdot 10^{-9}$
HJ	6,511	0,1609	$206 \cdot 10^{-9}$
N ₂	1,998	0,1098	$5,48 \cdot 10^{-9}$
CO	1,9212	0,1131	–
O ₂	1,445	0,1207	$5,0 \cdot 10^{-9}$
F ₂	0,8902	0,1413	$3,3 \cdot 10^{-9}$
I ₂	0,0374	0,2665	$5,0 \cdot 10^{-12}$

Примечание: D^* – постоянная центробежного растяжения.

Таким образом, разность между соседними уровнями вращательной энергии линейно возрастает с увеличением вращательного квантового числа J . Как видно из рис. 2.4 и анализа выражения (2.17), линии спектра поглощения находятся на одинаковом расстоянии, равном $2B_e$. Таким

образом, спектр жесткого ротатора представляет собой набор равноотстоящих линий и расположен в области, которая определяется вращательной постоянной B_e . Если учесть, что это значение для самой легкой молекулы H_2 равно $60,84 \text{ см}^{-1}$, а для значительно более тяжелой $J_2 - 0,0374 \text{ см}^{-1}$, то чисто вращательные спектры располагаются в области приблизительно от $0,1$ до 200 см^{-1} . В длинах волн этот диапазон занимает область от 10 см до $0,05 \text{ мм}$ (микроволновая область спектра).

Для спектров комбинационного рассеяния (КР) правила отбора для квантового числа J имеют следующий вид:

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 2, \quad (2.18)$$

т. е. комбинируют между собой только четные или нечетные уровни.

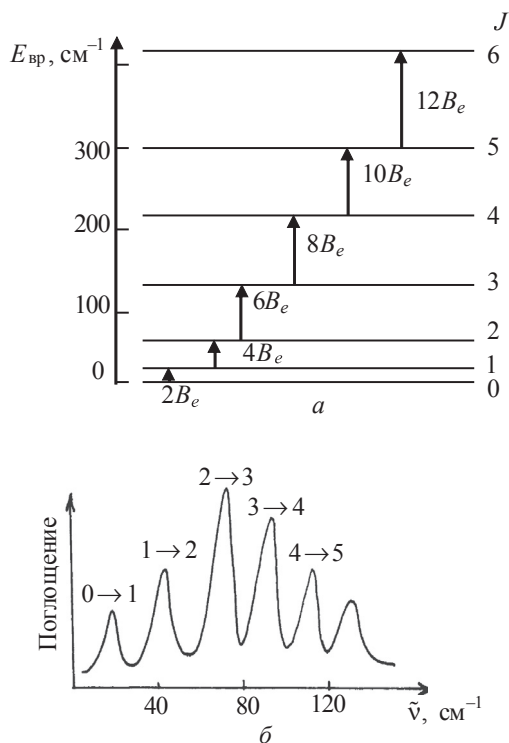


Рис. 2.4. Уровни вращательной энергии в молекуле HCl:
 а – переходы между уровнями;
 б – длинноволновой ИК-спектр поглощения молекулы HCl

Частоты переходов при этом будут возрастать с увеличением вращательного квантового числа J . Это возрастание описывается следующей формулой:

$$\tilde{\nu}_{\text{вр}}^{\text{KP}} = E_{\text{вр}}^{J'} - E_{\text{вр}}^{J''} = B_e(J+2)(J+3) - B_e J(J+1) = 4B_e(J+3/2). \quad (2.19)$$

Спектр будет состоять из равноотстоящих линий с интервалом $4B_e$. Начало первой линии КР отстоит от линии возбуждения (от нуля отсчета) на расстоянии $6B_e$. Схематический вид спектра КР для двухатомной молекулы приведен на рис. 2.5.

Чисто вращательный спектр КР двухатомной молекулы будет состоять из стоксовой и антистоксовой областей, причем стоксовая область будет располагаться в сторону уменьшения частоты относительно возбуждающей

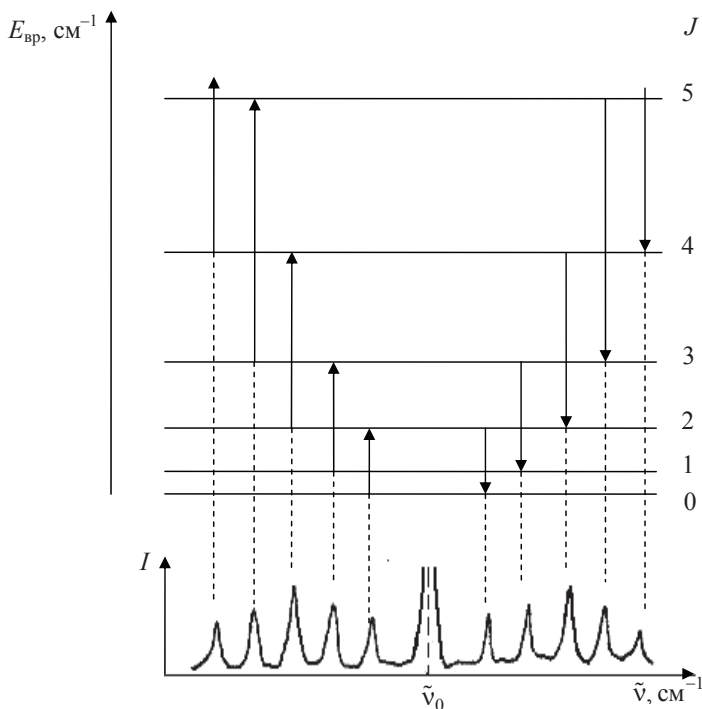


Рис. 2.5. Схема образования чисто вращательного спектра КР: слева – стоксовая область; справа – антистоксовая область

линии $\tilde{\nu}_0$ (в этом месте будет регистрироваться рэлеевское рассеяние), а антистоксовая область – в сторону увеличения частоты. Квант рассеянного света в последнем случае увеличивает свою энергию на величину вращательного кванта в соответствии с правилами отбора за счет перехода молекулы из более высоких возбужденных вращательных состояний в более низкие. При комнатной температуре ($kT = 208,6 \text{ см}^{-1}$) все вращательные состояния при небольших J достаточно хорошо заселены. Чисто вращательными спектрами КР будут обладать все двухатомные молекулы. Спектр КР молекулы HCl в стоксовой области приведен на рис. 2.6. Интенсивность линий зависит от вероятности переходов и заселенности соответствующих уровней энергии. Согласно квантовой механике вероятности переходов между соседними уровнями практически одинаковы, но так как вращательные уровни заселены неодинаково, то интенсивность вращательных линий будет изменяться по спектру в соответствии с заселенностью уровней энергии.

При равновесном распределении число молекул на i -м уровне подчиняется закону Больцмана

$$n_i = n_0 g_i e^{-E_i^{\text{вп}}/kT}, \quad (2.20)$$

где n_0 – число молекул на нулевом уровне энергии; g_i – статистический вес уровня ($g_i = 2J + 1$); k – постоянная Больцмана; T – температура. Перепишем формулу (2.20) иначе:

$$n_i = n_0 (2J + 1) e^{-E_i^{\text{вп}}/kT}. \quad (2.21)$$

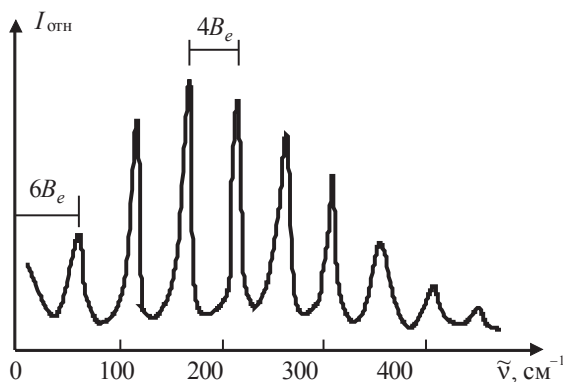


Рис. 2.6. Спектр КР молекулы HCl (стоксовая область, газ $P = 3,7$ атм)

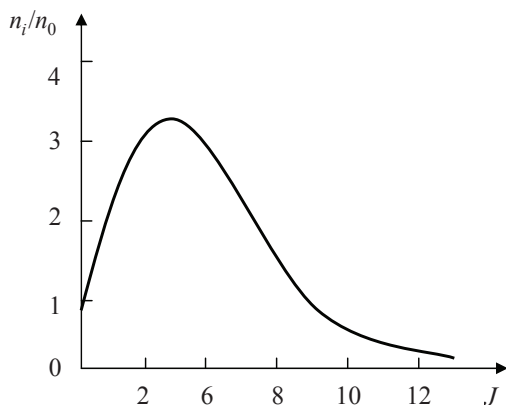


Рис. 2.7. Относительная заселенность вращательных уровней молекулы HCl ($T = 300$ К)

Число молекул во вращательном состоянии определяется фактором Больцмана $e^{-\frac{B_e J(J+1)}{kT}}$, поэтому при малых J функция n_i сначала растет, а затем при сравнительно больших J будет уменьшаться и стремиться к нулю. График зависимости относительной заселенности вращательных уровней энергии молекулы HCl от вращательного квантового числа J приведен на рис. 2.7.

Значение J для максимума интенсивности можно приближенно оценить, если продифференцировать выражение (2.21) по J . Приравняв dn_i/dJ к нулю, получим

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2B_e}} - \frac{1}{2}. \quad (2.22)$$

Учитывая, что для комнатной температуры $kT \cong 208,6 \text{ см}^{-1}$, а для HCl $B_e = 10,59 \text{ см}^{-1}$, получим $J_{\max} \cong 3$, т. е. функция (2.21) имеет максимум при J , равном трем. Для более тяжелых молекул, у которых B_e достаточно мало (например, F_2), максимум заселенности уровня при одной и той же температуре приходится на большее J (для молекулы F_2 $J_{\max} \cong 10$).

Если совокупность молекул содержит различные изотопы (например, молекулы $C^{12}O^{16}$ и $C^{13}O^{16}$), то их вращательные спектры будут слегка отличаться, так как у более тяжелого изотопа B_e будет меньше и спектр молекулы $C^{13}O^{16}$ располагается со стороны меньших частот. Измеряя положение линий с большой точностью, можно вычислить равновесное

расстояние r_e между атомами в молекуле. С другой стороны, если оно известно из рентгеноструктурных или нейтронографических измерений, то, имея вращательные спектры, можно определить массу изотопа. Если дополнительно измерять интенсивность линий вращательного спектра, то можно определить относительное содержание изотопного вещества.

До настоящего времени двухатомную молекулу рассматривали как жесткое образование и возможными изменениями межъядерного расстояния пренебрегали. В действительности, если отвлечься от колебаний, при увеличении вращения межъядерное расстояние молекулы будет изменяться за счет центробежных сил вращения. При этом, чем интенсивнее вращение, тем больше центробежные силы будут растягивать молекулу. Это приведет к увеличению момента инерции I_e и к уменьшению вращательной постоянной B_e . В энергетическом спектре жесткого ротатора совокупность уровней энергии представляла собой расходящуюся последовательность. Для нежесткого ротатора эта последовательность будет сходящейся. Аналитическое выражение для вращательной энергии нежесткого ротатора имеет следующий вид:

$$E_{\text{вр}} = B_e J(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad (2.23)$$

где D – постоянная центробежного растяжения, которая всегда положительна и по порядку величины равна 10^{-6} см^{-1} (для молекулы водорода она несколько больше). Это величина мала по сравнению с B_e . При малых J поправочным членом $DJ^2(J+1)^2$ можно пренебречь, но начиная со значений $J \cong 10$ его уже необходимо учитывать. Правила отбора для нежесткого ротатора остаются такими же, как и для жесткого. Для ряда двухатомных молекул приведены вращательные постоянные B_e и межъядерные расстояния r_e , полученные из вращательных спектров (табл. 2.2).

2.3. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

2.3.1. Деление молекул на сферические, симметричные и асимметричные волчки

Если многоатомную молекулу, атомы которой не располагаются на одной прямой, рассматривать как твердое тело (жесткий ротатор), то вращение его может быть весьма сложным. Это вращение разлагают обычно по трем взаимно перпендикулярным направлениям – главным осям вращения, которые пересекаются в центре масс молекулы. Моменты инерции вокруг трех взаимно перпендикулярных осей вращения могут быть представлены с помощью эллипсоида инерции, ориентация ко-

того фиксирована в молекуле, а центр массы молекулы совпадает с центром эллипсоида инерции. Каждый эллипсоид имеет три взаимно перпендикулярные главные оси. Если выбрать систему координат так, чтобы оси X , Y , Z совпадали с главными осями эллипсоида инерции, то уравнение эллипсоида инерции может быть записано в виде

$$\frac{X^2}{I_X^2} + \frac{Y^2}{I_Y^2} + \frac{Z^2}{I_Z^2} = 1, \quad (2.24)$$

где I_X , I_Y , I_Z – моменты инерции относительно главных осей, называемые главными моментами инерции. Многоатомная молекула будет обладать тремя главными моментами инерции, которые обозначим через I_A , I_B и I_C .

Вращение любой молекулы можно выразить через ее вращение относительно главных осей инерции. Для рассмотренных выше двухатомных молекул (см. рис. 2.1) эллипсоид инерции является плоским диском, так как момент инерции относительно оси молекулы равен нулю ($I_Z = 0$), а два других момента равны друг другу ($I_X = I_Y$). Вращающаяся нелинейная несимметричная молекула, у которой все три главных момента инерции различны, называется асимметричным ротатором (асимметричным волчком). Его главные моменты инерции обычно располагаются в порядке их возрастания:

$$I_A < I_B < I_C. \quad (2.25)$$

Трем моментам инерции соответствуют три вращательные постоянные, обозначаемые через A , B и C :

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_A}, \quad B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B}, \quad C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_C}. \quad (2.26)$$

Эти постоянные соответствуют равновесной конфигурации молекулы (минимуму потенциальной энергии, значок «e» для постоянных опусканием) и располагаются в порядке их уменьшения

$$A > B > C. \quad (2.27)$$

Если в молекуле три главных момента инерции равны ($I_A = I_B = I_C$), то она относится к сферическому волчку. Этот случай осуществляется для довольно симметричных молекул типа CH_4 , CCl_4 , UF_6 , которые относятся к точечным группам симметрии T_d , O_h . В силу высокой симметрии у таких молекул отсутствует постоянный дипольный момент и эллипсоид поляризуемости представляет собой сферу (рис. 2.8). Поэтому указанные молекулы не имеют чисто вращательных спектров поглощения и комбинационного рассеяния.

Выше были рассмотрены два крайних случая: случай высокосимметричных и несимметричных молекул (сферические и асимметрические волчки). Большую группу составляют молекулы, у которых два момента

инерции могут быть равны (например, $I_A = I_B$ или $I_B = I_C$). К этой группе относятся молекулы, имеющие симметрию C_{3v} (например, NH_3 , FCH_3 и др.). Такие молекулы относятся к симметричным ротаторам (симметричные волчки). Симметричные волчки в свою очередь подразделяются на вытянутые волчки, у которых $I_A < I_B = I_C$ (ось Z) совпадает с осью наименьшего момента инерции I_A (рис. 2.9):

$$I_A(I_Z) < I_B(I_Y) = I_C(I_X),$$

и сплюснутые волчки, у которых $I_A(I_X) = I_B(I_Y) < I_C(I_Z)$. Здесь ось Z совпадает с осью наибольшего момента инерции I_C (рис. 2.10).

Линейная молекула является частным случаем слишком вытянутого симметричного волчка, у которого $I_A(I_Z) = 0$, а два самых больших момента инерции $I_B(I_Y)$ и $I_C(I_X)$ равны между собой.

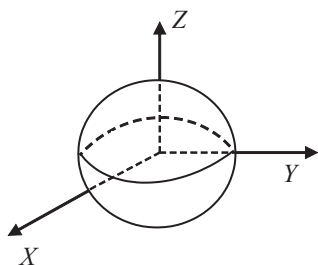


Рис. 2.8. Эллипсоид полярзуемости сферического волчка ($I_A = I_B = I_C$)

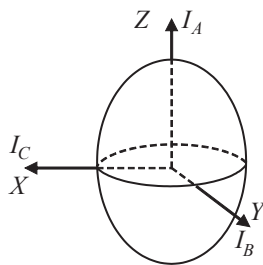


Рис. 2.9. Эллипсоид полярзуемости симметрично вытянутого волчка ($I_A < I_B = I_C$)

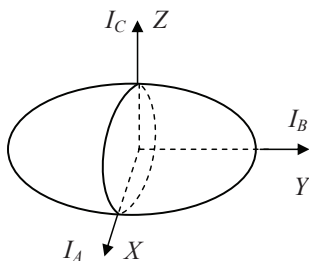


Рис. 2.10. Эллипсоид полярзуемости симметричного сплюснутого волчка ($I_A = I_B < I_C$)

С учетом определения трех главных моментов инерции для вращательных постоянных A , B и C симметричных волчков будем иметь следующие соотношения:

- случай симметричного вытянутого волчка

$$A > B = C; \quad (2.28)$$

- случай симметричного сплюснутого волчка

$$A = B > C. \quad (2.29)$$

Сделаем несколько замечаний относительно выбора осей симметрии. Осью наибольшей симметрии будем всегда выбирать ось Z . Однако для вытянутого симметричного волчка эта ось соответствует оси наименьшего момента инерции (I_A) в соответствии с условием (2.25), согласно которому моменты инерции волчков располагаются в порядке их возрастания.

Для сплюснутого волчка ось симметрии Z совпадает с осью наибольшего момента инерции I_C , т. е. здесь не происходит нарушения порядка между A , B и C и X , Y и Z .

Случай асимметричного волчка будем рассматривать как промежуточный между крайними случаями вытянутого и сплюснутого симметричных волчков. Например, пусть A и C будут постоянными, а величину B будем изменять от значения C до A . Таким образом, будем совершать переход от вытянутого волчка к сплюснутому через промежуточный переход асимметричного волчка, для которого $A > B > C$. Чем меньше отличается B от C или от A , тем ближе асимметричный волчок к симметричному, вытянутому или сплюснутому. В качестве параметра, характеризующего асимметрию волчка, обычно вводят отношение

$$\chi = \frac{2B - A - C}{A - C}. \quad (2.30)$$

Для вытянутого симметричного волчка, когда $B = C$, $\chi = -1$; для сплюснутого волчка, когда $A = B$, $\chi = 1$. Для асимметричного волчка, у которого B есть среднее между A и C , т. е.

$$B = \frac{A + C}{2},$$

это отношение обращается в нуль ($\chi = 0$). При значениях χ , близких к -1 , получаем слегка асимметричный волчок, близкий к вытянутому симметричному; при χ , близких к $+1$, получаем слегка асимметричный волчок, близкий к сплюснутому симметричному.

Для многих молекул существенным является не только параметр χ , но и значение отношения $\frac{A - C}{A}$, которое определяет различие между по-

стоянными A и C . Это отношение может изменяться от 0 до 1. Нуль получаем, если $A = C$. В соответствии с (2.27) постоянная B также должна быть равна A или C . Следовательно, имеем дело со сферическим волчком, у которого $I_A = I_B = I_C$. Предельное значение $\frac{A-C}{A}$, равное 1, получается при $A = \infty$, т. е. $I_A = 0$ (случай $C = 0$ невозможен, так как он соответствует $I_C = \infty$), что осуществляется для линейных молекул. Таким образом, линейную молекулу можно рассматривать как предельный случай вытянутого симметричного волчка, для которого $I_A \rightarrow 0$.

В случае плоских молекул момент инерции относительно оси I_C , перпендикулярной плоскости молекулы (эта ось является одной из главных осей), равен сумме моментов инерции I_A и I_B относительно двух других главных осей, лежащих в плоскости молекулы, т. е.

$$I_C = I_A + I_B. \quad (2.31)$$

Из соотношения между моментами инерции можно найти соотношения между вращательными постоянными:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{A} + \frac{1}{B},$$

откуда

$$C = \frac{AB}{A+B}. \quad (2.32)$$

В случае симметричного волчка, когда $I_A = I_B$, формула (2.31) приобретает простой вид

$$I_C = 2I_A, \quad (2.33)$$

т. е. момент инерции относительно оси симметрии сплюснутого волчка равен удвоенному моменту инерции относительно любой перпендикулярной к ней оси. Этот случай реализуется для плоских молекул с выделенной осью симметрии порядка $n \geq 3$ (например, молекула бензола C_6H_6 , ион NO_3^- и др.).

2.3.2. Вращательные уровни энергии сферического волчка

У молекул типа сферического волчка три главных момента инерции равны: $I_A = I_B = I_C$. У них эллипсоид поляризуемости представляет собой сферу и отсутствует дипольный момент, поэтому они не активны в ИК- и КР-спектрах и представляют только теоретический интерес.

Однако имеется одно существенное отличие молекул типа сферического волчка от линейных молекул, рассмотренных в п. 2.1, которое заключается в числе вращательных степеней свободы. Последнее будет проявляться в степени вырождения вращательных уровней энергии. Вращательные уровни молекул типа сферического волчка легко можно найти, если записать классическое выражение для энергии вращения молекулы с тремя моментами инерции, отличными от нуля. Это выражение будет иметь вид

$$E_{\text{вр}} = \frac{1}{2} \left(\frac{P_X^2}{I_X} + \frac{P_Y^2}{I_Y} + \frac{P_Z^2}{I_Z} \right), \quad (2.34)$$

где P_X, P_Y, P_Z – составляющие механического момента по подвижным осям, за которые выбираются главные оси инерции, а I_A, I_B, I_C – соответствующие моменты инерции вокруг этих осей. Учитывая тот факт, что для сферического волчка все три момента инерции равны ($I_A = I_B = I_C$), формулу (2.34) можно переписать следующим образом:

$$E_{\text{вр}} = \frac{1}{2I} (P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) = \frac{P^2}{2I}, \quad (2.35)$$

где $P^2 = P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2$.

Учитывая затем квантование квадрата момента количества движения, формулу (2.35) перепишем иначе:

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad (J = 0, 1, 2, 3, \dots), \quad (2.36)$$

где $B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$, что совпадает с B_e из выражения (2.16). Таким образом, вращательные уровни молекулы типа сферического волчка определяются той же формулой, что и вращательные уровни двухатомной линейной молекулы. Существенное различие имеется в числе вращательных степеней свободы.

Для характеристики вращательного движения двухатомной молекулы достаточно было двух степеней свободы. Для этого вводились два квантовых числа J и m_J , определяющих значения квадрата момента количества движения и проекции момента количества движения на одну из неподвижных в пространстве координатных осей.

Молекула типа сферического волчка, как и любая нелинейная молекула, будет иметь три вращательные степени свободы. Для полной характеристики ее вращательного движения необходимо задать три квантовых числа. Два ранее названных квантовых числа J и m_J сохраняют свой смысл, а, скажем, k будет определять значение проекции момента количества движения на одну из подвижных координатных осей. Направление этих осей мо-

жет быть выбрано произвольно, т. е. их можно выбрать совпадающими с направлением главных моментов инерции. Необходимо только, чтобы эти оси вращались вместе с молекулой. Проекция момента количества движения на подвижную ось, которую выбирают совпадающей с осью Z , квантуется совершенно так же, как и проекция на неподвижную ось, а именно:

$$p_z = \hbar k, \quad (2.37)$$

где $k = J, (J-1), \dots, 0, \dots, -1, \dots, -J$, т. е. принимает $2J+1$ значений.

Так как энергия от квантового числа k не зависит, то получается дополнительное вырождение уровней энергии кратности $2J+1$. Это вырождение имеет место наряду с вырождением m_J кратности $(2J+1)$, т. е. вырождение сохраняется относительно проекций момента количества движения на подвижную и неподвижную оси координат. Общая степень вырождения уровней энергии молекул типа сферического волчка по m_J и k равна

$$g_i = (2J+1)(2J+1) = (2J+1)^2. \quad (2.38)$$

Для каждого вращательного числа J возможны $2J+1$ ориентации момента относительно неподвижных и $2J+1$ относительно подвижных осей, что и приводит к $(2J+1)^2$ возможным состояниям.

Как видно в п. 2.2, число молекул во вращательном состоянии с заданным значением J будет определяться формулой

$$n_J = n_0 g_i e^{-\frac{E_{\text{вр}}}{kT}} = n_0 (2J+1)^2 e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}. \quad (2.39)$$

Сравнивая формулы (2.39) и (2.21) видим, что для молекул типа сферического волчка большая их доля будет находиться на более высоких вращательных уровнях, чем для линейных молекул с той же вращательной постоянной B и температурой T . Например, для вращательного уровня $J=4$ различие в статистических весах уровней энергии для линейной молекулы и молекулы типа сферического волчка равно 9, а для $J=10$ это различие будет более 20. Эти различия принимаются во внимание и особенно существенны при термодинамических расчетах.

Чисто вращательные спектры имеют место лишь у молекул, которые только случайно (а не в силу высокой симметрии) являются сферическими волчками. В этом случае дипольный момент у них не обязательно равен нулю, а эллипсоид полярзуемости не должен быть сферой.

2.3.3. Вращательные уровни энергии и спектры молекул типа симметричного волчка

Симметричным волчком будем называть молекулу, в которой равны два главных момента инерции ($I_B = I_C$ для вытянутого волчка или $I_A = I_B$ для сплюснутого). Третий момент инерции не равен нулю и не совпадает

с двумя другими. Примером вытянутого симметричного волчка является молекула метилфторида FCN_3 , в которой три атома водорода тетраэдрически связаны с атомом углерода, а атом фтора находится на большем расстоянии от атома углерода по сравнению с водородом. Вращение такой молекулы вокруг оси $\text{C} - \text{F}$ (ось симметрии молекулы) отличается от вращения вокруг двух других осей, перпендикулярных данной. Моменты инерции относительно двух других осей равны $I_B = I_C$. Момент инерции относительно направления связи $\text{C} - \text{F}$ (I_A) хотя и мал, но им пренебрегать нельзя. Вклад во вращение вокруг этой оси (она совпадает с осью симметрии молекулы) вносят три атома водорода, расположенных вне ее.

Уровни энергии симметричного волчка можно найти через квадраты соответствующих моментов количества движения:

$$E_{\text{вр}} = \frac{1}{2} \left(\frac{P_X^2}{I_X} + \frac{P_Y^2}{I_Y} + \frac{P_Z^2}{I_Z} \right). \quad (2.40)$$

Для симметричного вытянутого волчка $I_X = I_Y$, а $I_Z < I_Y$. Ось Z совпадает с осью наименьшего момента инерции $\left(A = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_Z} \right)$.

Формулу (2.40) можно переписать следующим образом:

$$E_{\text{вр}} = \frac{1}{2I_Y} (P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_Z} - \frac{1}{I_Y} \right) P_Z^2. \quad (2.41)$$

В формуле (2.40) добавили и вычли выражение P_Z^2/I_Y . В первый член выражения (2.41) входит квадрат полного момента P^2 , который квантуется и равен $BJ(J+1)$ (см. (2.2)), а во второй член – проекция квадрата момента на ось Z , являющуюся осью симметрии волчка. Проекция момента P_Z квантуется и принимает значения $P_Z = \hbar k$. Таким образом, квантованное выражение для энергии вращения будет иметь вид

$$E_{\text{вр}}^{J,k} = \frac{\hbar^2}{2I_Y} J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_Z} - \frac{\hbar^2}{2I_Y} \right) k^2. \quad (2.42)$$

Введя вращательные постоянные, получим

$$E_{\text{вр}}^{J,k} = BJ(J+1) + (A - B)k^2, \quad (A > B), \quad (2.43)$$

$$(J = 0, 1, 2, \dots; k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Для случая сплюснутого волчка ось Z является осью наибольшего момента инерции I_C , и, учитывая, что $I_A = I_B$, можно записать

$$E_{\text{вр}}^{J,k} = BJ(J+1) + (C - B)k^2, \quad (C < B), \quad (2.44)$$

$$(J = 0, 1, 2, \dots; k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots).$$

В этих формулах вращательная постоянная B соответствует моменту инерции относительно осей, перпендикулярных оси симметрии.

Какие же значения могут принимать величины k и J ? По законам квантовой механики обе величины могут быть равны либо целому числу, либо нулю. Полный момент инерции молекулы (квантовое число J) может быть довольно большим, т. е. J может принимать значения от $0, 1, 2, \dots, \infty$. Однако бесконечно больших J трудно достичь, так как реальная молекула при большой скорости вращения может распасться на части. Если величина J выбрана, то на число k сразу накладываются ограничения: k не может превышать J , так как J характеризует полный момент. Пусть $J = 2$, тогда для k могут реализоваться значения $k = 2, 1, 0, -1, -2$. Чем больше энергии приходится на вращение вокруг оси, перпендикулярной оси симметрии, тем меньше k . Так как энергия квадратично зависит от k , то k может принимать и отрицательные значения. Из наглядных представлений положительным и отрицательным значениям k можно поставить в соответствие вращение по и против часовой стрелки относительно оси симметрии.

Таким образом, при заданном значении J могут реализоваться следующие значения k :

$$k = J, J - 1, J - 2, \dots, 0, -1, \dots, -(J - 1), -J,$$

т. е. всего $2J + 1$ значений.

Первый член в формулах (2.43) и (2.44) совпадает с выражением энергии (2.16) для линейной молекулы (k в квадрате входит в формулы (2.43) и (2.44)).

Каждый уровень вращательной энергии с заданным значением J и кратностью вырождения $2J + 1$ расщепляется на $J + 1$ составляющую по отношению к абсолютной величине $|k|$, которая принимает значения от 0 до J . Так как энергия зависит от k^2 , то для величины k указывают его абсолютное значение. Степень вырождения уровней с заданными значениями J и k равна $2(2J + 1)$, а уровней с заданным значением J и с $k = 0$ равна $2J + 1$. Для уровней $k = 0$ сохраняется только вырождение, связанное с независимостью энергии от квантового числа m_J , принимающего $2J + 1$ значений. Остальные уровни ($k \neq 0$) являются дважды вырожденными по отношению к k .

Расстояние между уровнями с различными k (при заданном J) зависит для вытянутого волчка от величины $A - B$, а для сплюснутого волчка – от величины $C - B$, т. е. оно тем больше, чем сильнее отличаются соответствующие моменты инерции. Для вытянутого волчка уровни энергии расположены тем выше, чем больше ($A - B > 0$), а для сплюснутого волчка уровни расположены тем ниже, чем больше k ($C - B < 0$). Расположение уровней вращательной энергии и переходов между ними для вытянутого

волчка с k от 0 до 3 ($B = C = 1,0 \text{ см}^{-1}$, $A = 1,5 \text{ см}^{-1}$, левая часть рисунка) и для сплюснутого волчка ($B = A = 1,5 \text{ см}^{-1}$, $C = 1,0 \text{ см}^{-1}$, правая часть рисунка) показано на рис. 2.11. Между ними отмечены уровни энергии асимметричного волчка ($A = 1,5 \text{ см}^{-1}$, $B = 1,25 \text{ см}^{-1}$, $C = 1,0 \text{ см}^{-1}$).

В рассмотренном примере вращательные постоянные не очень сильно отличаются друг от друга, поэтому при заданном J уровни с различными k близки друг к другу. При большом различии моментов инерции, что часто имеет место для реальных молекул, нормальный порядок уровней с различными J может нарушаться. Например, для вытянутого волчка уровень с $J = 3$, $k = 0$, будет лежать ниже уровня с $J = 2$, $k = 2$.

Чтобы получить спектр ИК-поглощения симметричного ротатора, необходимо знать правила отбора для квантовых чисел J и k . Расчеты показывают, что для дипольного поглощения и испускания имеет место $\Delta J = \pm 1$ (правило отбора, аналогичное двухатомной молекуле) и $\Delta k = 0$. Последнее соотношение для $\Delta k = 0$ говорит о том, что при переходах проекция момента количества движения на ось волчка не должна изменяться. Это справедливо как для спектров поглощения и испускания, так и для спектров КР. Переходы в поглощении и испускании показаны стрелками на рис. 2.11.

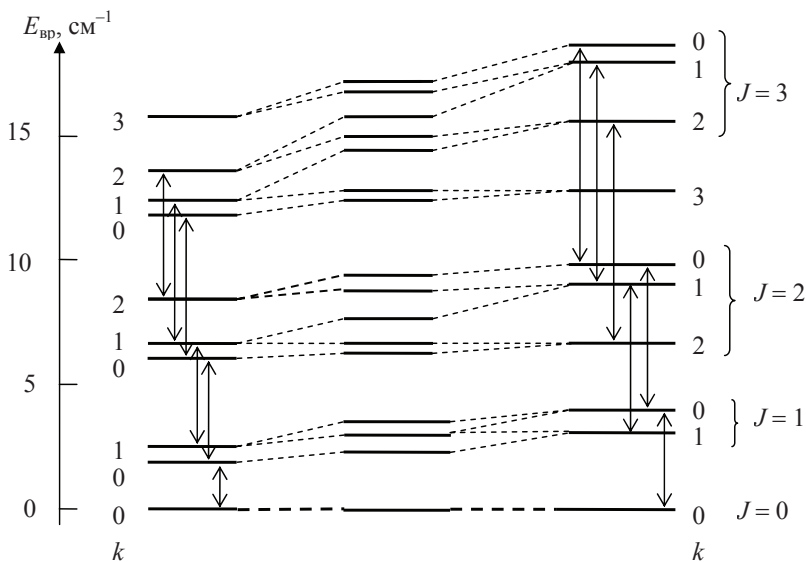


Рис. 2.11. Уровни энергии и переходы между ними симметричных волчков (слева – вытянутого, справа – сплюснутого). Между ними приведены уровни энергии асимметричного волчка

Положение линий чисто вращательных спектров можно определить, если, пользуясь формулой (2.43) или (2.44), взять разность энергий $E_{\text{вр}}$ между соседними уровнями:

$$\tilde{\nu}_{\text{вр}} = \Delta E_{\text{вр}} = E_{\text{вр}}^{J',k} - E_{\text{вр}}^{J'',k} = B[J'(J'+1) - J''(J''+1)].$$

Если для ИК-поглощения $\Delta J = 1$, $J' = J'' + 1$, $J' = J$, то

$$\tilde{\nu}_{\text{вр}}^{\text{ИК}} = \Delta E_{\text{вр}}^{J,k} = E_{\text{вр}}^{J+1,k} - E_{\text{вр}}^{J,k} = 2B(J+1). \quad (2.45)$$

Таким образом, в поглощении и испускании получается серия равноотстоящих линий, как это имелось для двухатомной молекулы.

Для КР возможные переходы определяются следующими правилами отбора:

$$\Delta J = \pm 1, \pm 2, \quad (2.46)$$

что дает (при $J' = J'' + 1$, $J' = J'' + 2$, $J' = J$) серии линий

$$\tilde{\nu}_{\text{вр}}^{\text{КР}} = \Delta E_{\text{вр}} = E_{\text{вр}}^{J+2,k} - E_{\text{вр}}^{J,k} = 4B(J+3/2) \quad (2.47)$$

при $\Delta J = 2$ ($J = 1, 2, \dots$) и

$$\tilde{\nu}_{\text{вр}}^{\text{КР}} = \Delta E_{\text{вр}} = E_{\text{вр}}^{J+1,k} - E_{\text{вр}}^{J,k} = 2B(J+1) \quad (2.48)$$

при $\Delta J = 1$ ($J = 1, 2, 3, \dots$).

В последнем случае переход $J'' = 0 \rightarrow J' = 0$ запрещен дополнительными правилами отбора. Действительно, правило отбора $\Delta k = 0$ означает, что изменение момента количества движения для вращения вокруг оси симметрии (k – вращательное квантовое число для осевого вращения) не приводит к изменению поляризуемости, т. е. при этом вращении отсутствует спектр КР. Наличие для состояний с $k = 0$ лишь переходов с $\Delta J = \pm 2$ означает, что в переходах $\Delta J = \pm 1$ не может участвовать основное состояние ($J = 0$). Для всех ненулевых J число k не может быть отличным от нуля и переходы $\Delta J = \pm 1$ являются разрешенными.

Таким образом, в спектре КР получены две серии линий, одна из которых (2.48) совпадает с аналогичной серией для двухатомной молекулы ($\tilde{\nu}_{\text{вр}}^{\text{КР}} = \Delta E_{\text{вр}} = 6B, 10B, 14B, \dots$). Линии второй серии ($\tilde{\nu}_{\text{вр}}^{\text{КР}} = \Delta E_{\text{вр}} = 4B, 6B, 6B, 10B, \dots$) расположены вдвое чаще, чем линии первой серии, и через одну совпадают с линиями первой серии, что приводит к чередованию интенсивностей. Это чередование не надо смешивать с чередованием интенсивностей, обусловленным ядерным спином.

Как видно, формулы (2.43) и (2.44) содержат только одну вращательную постоянную B . Поэтому по расстоянию между вращательными линиями молекулы типа симметричного волчка можно определить момент инерции

относительно осей, перпендикулярных оси симметрии волчка. Момент инерции относительно оси симметрии вытянутого (постоянная A) или сплюснутого (постоянная C) волчка определить нельзя. Примером молекул, имеющих характерные вращательные спектры поглощения и моделирующихся симметричными волчками, являются молекулы NH_3 , PH_3 и др.

Необходимо учесть, что полученные формулы (2.43) и (2.44) являются приближенными и не учитывают изменения в спектрах, которые происходят в результате центробежного растяжения. Для симметричного волчка центробежное растяжение зависит не только от квантового числа J , но и от числа k . При учете центробежного растяжения в формулах (2.43) и (2.44) добавляются члены четвертого порядка относительно J и k . С учетом этих членов для вращательной энергии симметричного вытянутого волчка получим формулу

$$E_{\text{вр}}^{J,k} B J(J+1) + (A-B)k^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{J,k} k^2 - D_k k^4. \quad (2.49)$$

Постоянные D_J , D_k и $D_{J,k}$ слишком малы по сравнению с B , A и C . При ИК-поглощении ($\Delta J = 1$, $\Delta k = 0$) для возможных переходов имеем формулу

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{вр}}^{\text{ИК}} &= E_{\text{вр}}^{\text{ИК}} = E_{\text{вр}}^{J+1,k} - E_{\text{вр}}^{J,k} = \\ &= 2BJ(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{J,k}(J+1)k^2. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Второй член в формуле вызывает только небольшое изменение расстояний между линиями, последний член, зависящий от k , вызывает расщепление линий $J \rightarrow J+1$ на $J+1$ составляющих, соответствующих значениям k от 0 до J . Для оценки величин постоянных D_J и $D_{J,k}$ приведем их значения, полученные Горди для молекулы метилфторида FCH_3 : $B = 0,851 \text{ см}^{-1}$, $D_J = 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, $D_{J,k} = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$.

Несмотря на то что $D_{J,k}$ мало ($10^{-4} \div 10^{-6}$ В), указанное расщепление для вращательных линий удается наблюдать благодаря высокой разрешающей способности применяемых современных спектрометров.

2.3.4. Уровни энергии и спектры молекул типа асимметричного волчка

Для получения картины расположения уровней энергии асимметричного волчка необходимо рассматривать уровни энергии волчков, близких к двум простейшим крайним случаям – вытянутого и сплюсненного симметричного волчка. Общее выражение энергии вращения имеет вид

$$E_{\text{вр}} = \frac{P_X^2}{2I_X} + \frac{P_Y^2}{2I_Y} + \frac{P_Z^2}{2I_Z} = \frac{4\pi^2 A}{h^2} P_X^2 + \frac{4\pi^2 B}{h^2} P_Y^2 + \frac{4\pi^2 C}{h^2} P_Z^2. \quad (2.51)$$

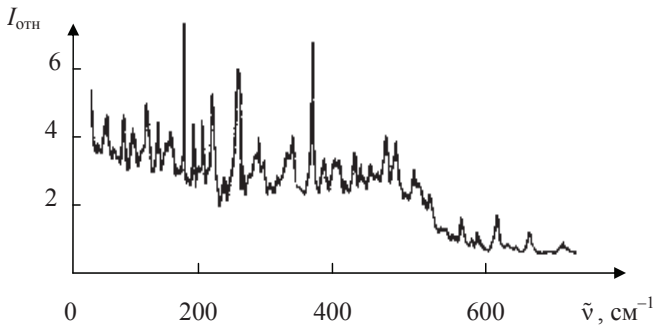
В случае асимметричного волчка все три постоянные (A , B и C) различны. Если их расположить в порядке убывания, то $A > B > C$ (для $I_A < I_B < I_C$). Вытянутый симметричный волчок соответствует случаю, когда $B = C$, а сплюснутый – когда $A = B$. Разные значения B в интервале между A и C соответствуют различной степени асимметрии волчка. Если B отличается от A и C на небольшую величину, то волчок может быть назван слегка асимметричным. Изменение уровней энергии при изменении B от C до A показано на рис. 2.11. Уровни слева соответствуют вытянутому симметричному волчку ($B = C$), а уровни справа – сплюсненному ($B = A$). Наличие небольшой асимметрии приводит к расщеплению уровней энергии с противоположными знаками k (k_- и k_+). Эти уровни являются вырожденными у симметричных волчков. Двукратно вырожденным уровням вращательной энергии симметричных волчков соответствуют пары весьма близких уровней асимметричных волчков. Последние можно называть компонентами дублетных уровней. При этом вращательным уровням сплюснутого симметричного волчка соответствуют нижние дублеты асимметричного волчка, для которых $\tau < 0$ ($\tau = k_- - k_+$), а уровням вытянутого симметричного волчка – верхние дублеты асимметричного волчка, для которых $\tau \geq 0$ ($\tau = -J, -J + 1, \dots, +J$). Таким образом, самый нижний уровень будет J_{-J} , а самый верхний – J_{+J} . Для частного случая, когда $A = 1,5 \text{ см}^{-1}$, $B = 1,25 \text{ см}^{-1}$, $C = 1,0 \text{ см}^{-1}$ ($\chi = 0$), соответствующее расположение уровней показано на рис. 2.11 в центре. Как видим, с увеличением J характерной является близость двух нижних и двух верхних уровней. Для $J = 2$ нижний уровень соответствует уровню с $k = 0$ для вытянутого волчка и уровню с $k = 2$ для сплюснутого, т. е. обозначается как 2_{02} . Индекс τ , равный разности k_{-1} и k_1 , может применяться для обозначения уровней асимметричного волчка. Например, для уровней $J = 2$ будут употребляться символы $2_{02} = 2_{-2}$, $2_{12} = 2_{-1}$, $2_{11} = 2_0$, $2_{21} = 2_{+1}$ и $2_{20} = 2_{+2}$.

Вращательные уровни молекулы воды ($A = 27,79 \text{ см}^{-1}$, $B = 14,51 \text{ см}^{-1}$, $C = 9,29 \text{ см}^{-1}$) как первый случай интерпретации вращательной структуры типа асимметричного волчка приведены в табл. 2.3.

Спектр асимметричного волчка весьма сложен (рис. 2.12). Наблюдаемые линии определяются как по расположению вращательных уровней, так и правилами отбора. Эти правила включают все изменения вращательного квантового числа J для дипольного поглощения и испускания ($J = \pm 1$) и правила отбора, связанные с симметрией уровней асимметричного волчка.

Значения энергии вращательных уровней молекулы H_2O , cm^{-1}

$J = 0$	$E_{\text{вр}}$	$J = 1$	$E_{\text{вр}}$	$J = 2$	$E_{\text{вр}}$	$J = 3$	$E_{\text{вр}}$	$J = 4$	$E_{\text{вр}}$
0	0	1_{-1}	23,73	2_{-2}	70,09	3_{-3}	136,76	4_{-4}	222,07
		1_0	37,09	2_{-1}	79,43	3_{-2}	142,23	4_{-3}	224,81
		1_{-1}	42,31	2_0	95,15	3_{-1}	173,31	4_{-2}	275,50
				2_{-1}	134,98	3_0	206,35	4_{-1}	300,44
				2_{-2}	136,24	3_{-1}	212,24	4_0	315,83
						3_{-2}	286,80	4_{-1}	384,03
						3_{-3}	286,93	4_{-2}	385,44
								4_{-3}	490,64
								4_{-4}	490,79

Рис. 2.12. Чисто вращательный спектр КР воды (пар, $T = 430 \text{ K}$)

Необходимо напомнить, что чисто вращательные спектры поглощения и испускания будут иметь молекулы, у которых есть постоянный дипольный момент. К таким относятся все молекулы, имеющие симметрию C_1 , C_2 , C_s и C_{2v} . Молекулы симметрии C_i и D_2 , C_{2h} и D_{2h} не имеют чисто вращательных спектров поглощения и испускания в силу того, что дипольный момент у них равен нулю.

Чисто вращательные спектры КР будут иметь все молекулы типа асимметричного волчка. Для высоких вращательных уровней молекул типа асимметричного волчка необходимо учитывать центробежное растяжение, которое будет приводить лишь к смещению вращательных линий, а не к их расщеплению, как это наблюдалось для молекул типа симметричного волчка.

2.4. ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

Знание вращательного спектра двухатомной молекулы позволяет вычислять равновесное межъядерное расстояние, если массы атомов m_1 и m_2 известны из масс-спектроскопических или других измерений. Связь между вращательной постоянной B_e [см⁻¹] и моментом инерции I_e дает-ся следующим выражением:

$$B_e = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e} [\text{Дж}] = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e c} [\text{см}^{-1}].$$

Учитывая далее, что $I_e = \mu r_e^2$, и выражая c в см/с, I_e в кг · м², h в Дж · с, получим

$$r_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{h}{2B_e \mu c}} [\text{м}]. \quad (2.52)$$

С той же точностью ($\sim 10^{-4}$) определяется и равновесное расстояние ($r_e^{\text{H}_2} = 0,07417$ нм), что превосходит точность лучших нейтронографических измерений этого расстояния.

В качестве примера приведем расчет равновесного расстояния r_e для молекулы водорода. Примем следующие значения молекулярных постоянных: $h = 1,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с; $B_e = 60,84$ см⁻¹; $c = 2,998 \cdot 10^{10}$ см/с⁻¹; $\mu = 1,673 \cdot 10^{-27}$; $\pi = 3,14$. Подстановка указанных значений в формулу (2.52) дает значение $r_e = 0,07417$ нм, что совпадает с табличными данными (см. табл. 2.2). Точность, с которой r_e может быть определено для двухатомной молекулы, определяется главным образом степенью точности, с которой известна постоянная Планка h , входящая в формулу (2.52). В настоящее время постоянная Планка определена с точностью ($\sim 10^{-4}$); с той же точностью определяется и равновесное расстояние ($r_e^{\text{H}_2} = 0,07417$ нм).

С другой стороны, независимое знание равновесного расстояния в двухатомной молекуле позволяет определять спектроскопическим путем массу ядер в молекуле, если постоянная B_e известна для двух изотопических соединений (например, если измерены B_e для HCl^{35} и HCl^{37} , то можно довольно точно найти отношение масс изотопов Cl^{35} и Cl^{37}). Действительно, из формулы

$$B_e = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_e^2}$$

можем записать для двух изотопических модификаций хлористого водорода следующее выражение:

$$\frac{\mu^{\text{HCl}^{35}}}{\mu^{\text{HCl}^{37}}} = \frac{B_e^{(2)}}{B_e^{(1)}} = \frac{m_1(m+m_2)}{m_2(m+m_1)}, \quad (2.53)$$

где m_1 – масса атома Cl^{35} ; m_2 – масса атома Cl^{37} ; m – масса атома водорода; $B_e^{(1)}$ вращательная постоянная HCl^{35} ; $B_e^{(2)}$ – вращательная постоянная HCl^{37} . Из выражения (2.53) можно найти соотношение между массами двух изотопов

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\left(\frac{m}{m_2}\right)\left(\frac{B_e^{(2)}}{B_e^{(1)}}\right)}{1 + \frac{m}{m_2} - \frac{B_e^{(2)}}{B_e^{(1)}}}. \quad (2.54)$$

Соотношение между вращательными постоянными $B_e^{(2)}/B_e^{(1)}$ логично измерить с большой точностью, поэтому с большой точностью можно определить отношение масс m_1/m_2 . Другие физические постоянные не входят в расчетную формулу (2.54), и их точность определения не влияет на точность отношения. Таким путем было найдено отношение, которое совпадает с известными значениями, полученными другим методом (масс-спектроскопический, ядерных реакций, молекулярных пучков) с точностью до шестого знака после запятой (10^{-6}).

Существенные ошибки при измерении отношений масс по данным вращательных спектров двухатомных молекул происходят за счет неточных знаний массы m другого атома в молекуле и неопределенности в поведении электронов при вращении молекулы.

При вычислении моментов инерции молекул обычно предполагают, что каждый атом в молекуле имеет определенное число электронов и является нейтральным и что вся масса атома сосредоточена в точке. Как известно, момент инерции двухатомной молекулы записывается следующим образом:

$$I_e = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_e^2,$$

где m_1 и m_2 – массы нейтральных атомов. Такая запись является правильной в том случае, если электроны имеют пренебрежимо малую массу по сравнению с ядрами (электрон легче протона в 1836 раз). Масса ядер считается сосредоточенной в пределах очень малого радиуса (порядка 10^{-12} см). Однако неопределенности в расположении и поведении электронов во вращающейся молекуле оказывают заметное влияние на момент инерции.

Электроны в молекуле в основном сконцентрированы вблизи ядер на некотором (конечном) расстоянии от них, поэтому реальные моменты инерции будут больше тех, которые получаются при расчетах в предположении, что вся масса атома сосредоточена в точке. Это увеличение приблизительно равно моменту инерции электронов относительно соответствующих ядер. Данная поправка в принципе не очень большая (порядка 10^{-4} см^{-1}) почти для всех атомов, так как электронная оболочка не вращается как одно целое с молекулой. Наблюдается так называемый «эффект скольжения», который заключается в том, что при вращении молекулы сферические электронные оболочки в основном сохраняют свою неизменную ориентацию в пространстве. Но так как электронная оболочка не является полностью сферической, то необходимо учитывать частичное вращение электронного облака. Передача вращательного момента валентным электронам может возбудить их из нормального ($^1\Sigma$ -состояния) электронного состояния в возбужденное $^1\Pi$ -состояние, которое будет иметь несколько другую вращательную постоянную. В литературе это явление известно как разрыв L -связи под действием вращения.

Точность спектроскопических методов определения B_e может быть легко повышена за счет использования когерентного лазерного излучения и применения спектрометров высокой разрешающей силы, однако указанные выше эффекты приводят к ограничению предельной точности определения отношения масс (она составляет величину порядка 10^{-6}). Указанную точность пока невозможно достигнуть с помощью других методов. При определении массы атомов с указанной точностью получается ошибка порядка 10^{-4} единицы массы при массе атома в сотни единиц.

В случае многоатомных линейных молекул знание момента инерции I также позволяет определить расстояние между атомами. Например, линейная молекула, состоящая из трех атомов m_1, m_2, m_3 , имеет момент инерции относительно центра масс, равный

$$I = \frac{m_1 m_2 l_{12}^2 + m_1 m_3 l_{23}^2}{m_1 + m_2 + m_3}, \quad (2.55)$$

где l_{ij} – расстояние между массами m_i и m_j . Момент инерции линейной молекулы, содержащей i атомов, определяется формулой более общего вида

$$I = \frac{\frac{1}{2} \sum_i \sum_j m_i m_j l_{ij}^2}{\sum_i m_i}, \quad (2.56)$$

где i и j принимают независимо значения от 1 до i , но $i \neq j$. Формула будет справедлива и для определения момента инерции любой плоской мо-

лекулы относительно оси, проходящей через центр масс перпендикулярно плоскости молекулы.

В качестве примера расчета межатомных расстояний для линейных трехатомных молекул по известным вращательным спектрам рассмотрим молекулу $\text{Cl}^{35}\text{C}^{12}\text{N}^{14}$, обладающую заметным дипольным моментом (2,80D). Эта молекула характеризуется двумя равновесными расстояниями (r_{CCl} и r_{CN}). Для линейной молекулы существует только один момент инерции I_B относительно вращения вокруг оси, перпендикулярной оси молекулы. Определенная из спектральных данных величина $B = 0,1992 \text{ см}^{-1}$. Вычисляем для этого значения B момент инерции

$$I_B = \frac{h}{8\pi^2 Bc} \cong 140,66 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Однако из этого результата наблюдений нельзя определить две неизвестные величины r_{CCl} и r_{CN} . Трудность эту можно обойти, изучая молекулы с разными атомными массами, но с одинаковыми длинами связей, т. е. изотопно замещенные молекулы (например, $\text{Cl}^{35}\text{C}^{12}\text{N}^{14}$ и $\text{Cl}^{37}\text{C}^{12}\text{N}^{14}$). У таких молекул длины связей предполагаются одинаковыми, а моменты инерции будут различными. Пусть молекула ClCN вращается вокруг оси OX , проходящей через центр тяжести перпендикулярно оси молекулы (рис. 2.13, где r_{Cl} , r_{C} и r_{N} – расстояния соответствующих атомов от центра тяжести; m_1 , m_2 , m_3 – массы соответствующих атомов N, C и Cl). Из равенства моментов сил можно записать

$$m_3 r_{\text{Cl}} = m_2 r_{\text{C}} + m_1 r_{\text{N}}. \quad (2.57)$$

Момент инерции молекулы

$$I_B = m_3 r_{\text{Cl}}^2 + m_2 r_{\text{C}}^2 + m_1 r_{\text{N}}^2. \quad (2.58)$$

Учтем следующие очевидные соотношения:

$$r_{\text{N}} = r_{\text{CN}} + r_{\text{C}}; \quad r_{\text{Cl}} = r_{\text{CCl}} - r_{\text{C}}, \quad (2.59)$$

где r_{CN} и r_{CCl} – длины связей в молекуле, подлежащие определению.

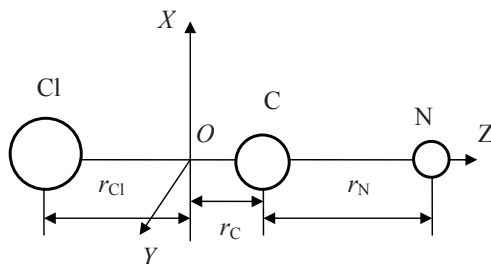


Рис. 2.13. Вращение молекулы ClCN вокруг оси OX

Подставляя соотношения (2.59) в равенство (2.57), получим

$$(m_1 + m_1 + m_1)r_C = m_3r_{CCl} - m_1r_{CN}$$

или

$$Mr_C = m_3r_{CCl} - m_1r_{CN}, \quad (2.60)$$

где M – масса всей молекулы.

Подставим (2.59) в (2.58), получим

$$\begin{aligned} I_B &= m_3(r_{CCl} - r_C)^2 + m_2r_C^2 + m_1(r_{CN} + r_C)^2 = \\ &= m_3r_{CCl}^2 - 2m_3r_{CCl}r_C + m_3r_C^2 + m_2r_C^2 + \\ &+ m_1r_C^2 + m_1r_{CN}^2 + 2m_1r_{CN}r_C + m_1r_{CN}^2 = \\ &= Mr_C^2 + 2r_C(m_1r_{CN} - m_3r_{CCl}) + m_3r_{CCl}^2 + m_1r_{CN}^2. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Пользуясь выражением для r_C (2.60), получим окончательно

$$I_B = m_3r_{CCl}^2 + m_1r_{CN}^2 = \frac{(m_1r_{CN} - m_3r_{CCl})^2}{M}. \quad (2.62)$$

Для изотопно-замещенной молекулы, например $Cl^{37}CN$, нужно в выражении (2.62) заменить массу атома хлора (m_3) на его изотоп. Тогда получим новое значение момента инерции I'_B :

$$I'_B = m'_3r_{CCl}^2 + m_1r_{CN}^2 - \frac{(m_1r_{CN} - m'_3r_{CCl})}{M}. \quad (2.63)$$

Величины I_B и I'_B определяем из вращательных спектров, а равновесные расстояния r_{CCl} и r_{CN} – из системы уравнений (2.62) и (2.63). Предполагается, что длина связи при изотопном замещении не изменяется. Вычисленные таким образом длины связей совпадают с экспериментально измеренными нейтронографическим и рентгеноструктурным методами. Значения вращательных постоянных B некоторых трехатомных молекул, полученные из спектров, и длины равновесных расстояний, вычисленные рассмотренным выше способом, приведены в табл. 2.4.

К линейным многоатомным молекулам применимы все соотношения, которые были записаны для двухатомной молекулы. Уже для трехатомной молекулы постоянная B составит примерно 1 см^{-1} , а для больших молекул порядка десятых и сотых см^{-1} (см. табл. 2.4).

Как было показано ранее, для получения чисто вращательного ИК-спектра поглощения молекула должна обладать дипольным моментом. Если последний отсутствует, то и изотопное замещение не приводит к появлению дипольного момента, так как длины связей и заряды на атомах не изменяются (например, молекулы $O^{16}C^{12}O^{16}$ и $O^{18}C^{12}O^{16}$).

**Вращательные постоянные (в см⁻¹), межатомные расстояния
и дипольные моменты некоторых линейных трехатомных молекул**

Молекула	B , см ⁻¹	r_1 , нм	r_2 , нм	Дипольный момент, D
$\text{H}^1\text{C}^{12}\text{N}^{14}$	1,4782	0,1068	0,1156	3,0
$\text{Cl}^{35}\text{C}^{12}\text{N}^{14}$	0,1992	0,1629	0,1163	2,80
$\text{Br}^{79}\text{C}^{12}\text{N}^{14}$	0,1374	0,1789	0,1160	2,94
$\text{J}^{127}\text{C}^{12}\text{N}^{14}$	0,1076	0,1996	0,1159	3,72
$\text{O}^{16}\text{C}^{12}\text{S}^{32}$	0,2028	0,1161	0,1561	0,709
$\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{O}^{16}$	0,4190	0,1126	0,1191	0,166

Примечание: r_1 – расстояние между первым и вторым, а r_2 – между вторым и третьим атомами в молекуле слева направо по записи химических символов.

Для многоатомных нелинейных молекул типа симметричных волчков из спектров ИК-поглощения и КР также можно определить межатомные расстояния. Примером симметричных волчков являются четырехатомные пирамидальные молекулы тригидратов и тригалогенидов элементов пятой группы периодической системы элементов, такие как NH_3 , NF_3 , PCl_3 , AsF_3 и др.

Чтобы эти молекулы были симметричными волчками, необходимо наличие трех одинаковых атомов (равенство масс атомов). Момент инерции такой молекулы относительно оси симметрии (рис. 2.14) определяется следующим образом:

$$I_A = 2m_1r_{\text{NF}}^2(1 - \cos\theta), \quad (2.64)$$

где m_1 – масса атома фтора; r_{NF} – межатомное расстояние «азот – фтор»; θ – угол между химическими связями N–F.

Два равных момента инерции относительно осей, перпендикулярных оси симметрии:

$$I_B = I_C = m_1r_{\text{NF}}^2(1 - \cos\theta) + \frac{m_1m_2r_{\text{NF}}^2}{3m_1 + m_2}(1 + 2\cos\theta). \quad (2.65)$$

Частоты разрешенных вращательных переходов зависят только от I_B , так как вращение молекулы вокруг оси симметрии не приводит к изменению ее дипольного момента.

В связи с этим, чтобы найти два параметра r_{NF} и угол, необходимо наличие двух соотношений типа (2.65). Второе соотношение получим при использовании изотопозамещения по азоту (замена N^{14} на N^{15}). Изотопо-

замещение по водороду нельзя применить, потому что волчок перестанет быть симметричным. Наблюдая вращательные спектры двух изотопических комбинаций $N^{14}F_3$ и $N^{15}F_3$, получим два соотношения типа (2.65), из которых найдем два параметра r_{NF} и θ . Вращательные постоянные и структурные параметры симметричных пирамидальных молекул приведены в табл. 2.5.

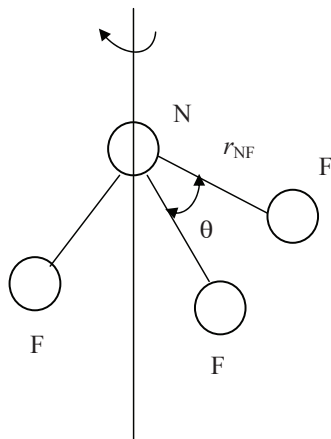


Рис. 2.14. Вращение молекулы NF_3 вокруг оси симметрии (симметричный вытянутый волчок)

Таблица 2.5

Вращательные постоянные и структурные параметры некоторых пирамидальных четырехатомных молекул

Молекула	B , см^{-1}	r , нм	θ , град
NH_3	9,940	0,1014	$106^\circ 47'$
NF_3	0,3563	0,1371	$102^\circ 9'$
PH_3	4,4522	0,1421	$93^\circ 27'$
PF_3	0,2608	0,1550	102°
PCl_3^{35}	0,0874	0,2043	$100^\circ 6'$

Необходимо заметить, что при всех определениях структурных параметров молекул не учитываются нулевые колебания, присутствующие в молекуле. При определении масс атомов из спектроскопических данных наличие нулевых колебаний вызовет ошибку в определении массы приблизительно того же порядка, что и для линейных молекул.

Конечно, знание спектров КР и ИК-поглощения молекул в газовой фазе позволяет определять не только геометрические параметры молекулы, но и ряд других параметров центробежного растяжения, а по интенсивности и ширине соответствующих линий можно определять компоненты тензора поляризуемости, доплеровское уширение, сечение рассеяния и др.

Развитие и применение СКР тесно связано с развитием источников возбуждающего излучения высокой яркости и мощности (лазерных источников возбуждения). Еще большие возможности открывает новый нелинейно-оптический метод спектроскопии комбинационного рассеяния, известный под названием КАРС (спектроскопия когерентного антистоксового рассеяния света). Этот метод позволяет получить более высокий уровень сигналов (примерно в 10^5 раз выше, чем в СКР) и улучшить разрешение линий в спектрах до $0,001 \text{ см}^{-1}$. Разрешение в методе СКР – порядка $0,06 \text{ см}^{-1}$.

Глава 3

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

3.1. ОБРАЗОВАНИЕ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ЕЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ КРИВОЙ

В химически устойчивой двухатомной молекуле между атомами действуют силы преимущественно электрического притяжения. Величина и характер этих сил зависят от перераспределения электронной плотности внешних (валентных) электронов. Рассмотрим двухатомную молекулу и образующие ее атомы с точки зрения зависимости их потенциальной энергии от расстояния между ними.

Пока атомы находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга, сила их взаимодействия очень мала. Она появляется в результате притяжения, обусловленного взаимной поляризацией электронных оболочек атомов. Затем сила притяжения возрастает при уменьшении расстояния между атомами, однако это возрастание не беспредельно. На сравнительно малых расстояниях между атомами в действие вступают силы отталкивания, обусловленные взаимным влиянием ядер, а также проникновением электронных оболочек, что и проявляется в специфическом отталкивании между электронами. Потенциальная энергия отталкивания изображена на рис. 3.1 (кривая 1). С уменьшением расстояния она возрастает быстрее, нежели энергия притяжения (рис. 3.1, кривая 2). Благодаря одновременному действию двух сил противоположного направления (сил притяжения и отталкивания) на некотором расстоянии между атомами установится равновесие: силы отталкивания равны силам притяжения. Потенциальная энергия системы, понимаемая как результирующая сумма энергий притяжения и отталкивания (рис. 3.2), будет иметь минимум. Расстояние между ядрами, которое соответствует минимуму потенциальной энергии, будем называть равновесным и обозначать r_e .

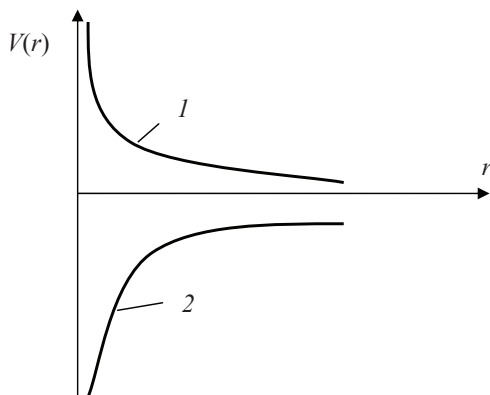


Рис. 3.1. Зависимость потенциальной энергии отталкивания (1) и притяжения (2) от расстояния между атомами в двухатомной молекуле

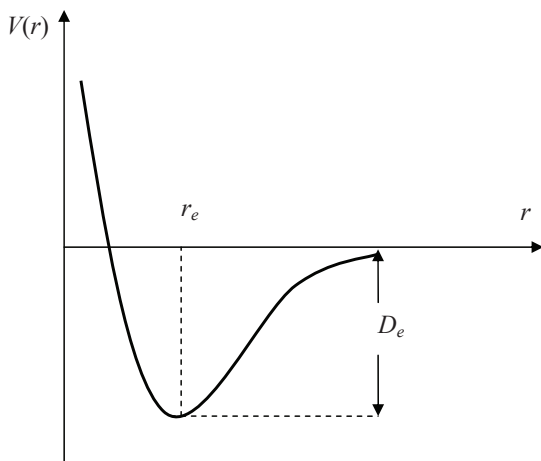


Рис. 3.2. Потенциальная энергия двухатомной молекулы как функция расстояния между атомами (r_e – равновесное расстояние)

При расстоянии между ядрами, меньшем равновесного, превалируют силы отталкивания, поэтому потенциальная энергия будет неограниченно и быстро возрастать (левая ветвь потенциальной кривой на рис. 3.2). При увеличении расстояния между ядрами атомов, когда $r \rightarrow \infty$, потенциальная энергия должна расти до нуля, так как свободные атомы, уда-

ленные на бесконечно большое расстояние друг от друга, не взаимодействуют и потенциальной энергией не обладают (правая ветвь потенциальной кривой на рис. 3.2).

Потенциальная кривая $V(r)$ весьма характерна для химической связи в двухатомной молекуле. Устойчивая молекула может существовать в том случае, когда $V(r)$ имеет минимум. Значение r будет находиться в интервале $0 < r < \infty$. Если минимум отсутствует, то это означает, что при сближении атомов не образуется устойчивой молекулы. Первый случай соответствует притяжению атомов при их сближении, а второй – отталкиванию. Расстояние r_e , при котором энергия взаимодействия имеет минимум, обычно принимают за длину химической связи.

Расстояние от минимума кривой до оси абсцисс, к которой кривая асимптотически приближается в своей правой части, соответствует работе, которую необходимо затратить для разрыва связи, а следовательно, и молекулы на составляющие ее атомы или ионы и переноса их в бесконечность (диссоциации). Энергия диссоциации $D_e = V(r = \infty) - V(r = r_e)$ (энергия связи атомов в молекуле). Это определение энергии не учитывает значения нулевой колебательной энергии у молекулы, поэтому определенная на опыте энергия диссоциации будет меньше вычисленной.

3.2. КОЛЕБАНИЯ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ КАК ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

3.2.1. Механическая модель двухатомной молекулы

Представим себе молекулу, состоящую из двух тяжелых частиц (атомов или ионов) с массами m_1 и m_2 , соединенных упругой пружиной с коэффициентом упругости k (рис. 3.3).

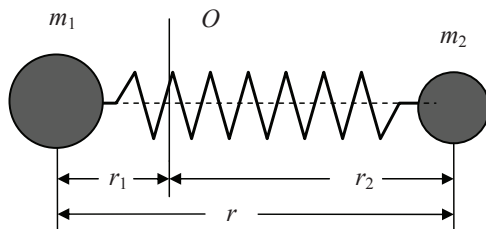


Рис. 3.3. Механическая модель двухатомной молекулы как гармонического осциллятора

Упругие свойства химической связи при движении атомов вдоль связи заменяем пружиной с аналогичными свойствами. Пусть расстояние одного и второго атомов от центра масс O в какой-то момент времени равно r_1 и r_2 , так что $r_1 + r_2 = r$. При движении одной частицы относительно другой центр тяжести системы не изменяет своего местоположения. Напишем уравнение движения каждого атома относительно центра тяжести следующим образом:

$$\begin{cases} m_1 \ddot{r}_1 = -k(r - r_e), \\ m_2 \ddot{r}_2 = -k(r - r_e). \end{cases} \quad (3.1)$$

Так как колебания происходят относительно центра тяжести, который остается неподвижным, то можно записать $m_1 r_1 = m_2 r_2$ (условие равновесия двух масс). Разделим первое равенство на m_1 , а второе на m_2 и сложим, после чего получим

$$\ddot{r} = -\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)k(r - r_e). \quad (3.2)$$

Здесь учтено, что $r = r_1 + r_2$. Роль массы в уравнении (3.2) играет выражение $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, называемое приведенной массой молекулы. С учетом сказанного уравнение (3.2) можно переписать в более простом компактном виде:

$$\mu \ddot{r} = -kq, \quad (3.3)$$

где $q = r - r_e$, так что $\ddot{r} = \ddot{q}$. Это уравнение движения классического осциллятора с приведенной массой μ . Решение его имеет вид

$$q = q_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (3.4)$$

где q – смещение из положения равновесия колеблющихся атомов; q_0 – максимальное смещение из положения равновесия (амплитуда колебания); ω – круговая частота колебания, равная $\sqrt{k/\mu}$; φ – начальная фаза. Итак, уравнение (3.3) есть уравнение движения гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \left[\text{с}^{-1} \right] \quad \text{или} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/\mu} \left[\text{см}^{-1} \right]. \quad (3.5)$$

При любом характере сил, действующих между атомами в молекуле, зависимость ее потенциальной энергии от межатомного расстояния имеет вид, как на рис. 3.2. Потенциальная энергия ядер включает полную энергию электронов молекулы (потенциальная плюс кинетическая). При

смещении ядер из положения равновесия сила химической связи стремится вернуть их в положение равновесия. Возвращающая сила возникает благодаря изменению полной энергии электронов при смещении ядер. Если рассматривать малые смещения ядер из положения равновесия ($q = r - r_e$ – мало), то кривую потенциальной энергии можно аппроксимировать параболой вблизи положения равновесия (рис. 3.4).

Действительно, потенциальную энергию молекулы $V(q)$ вблизи положения равновесия можно разложить в ряд Тейлора по малому параметру q :

$$V(q) = V(0) + \left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q^3}\right)_0 q^3. \quad (3.6)$$

Ограничиваясь в разложении энергии третьим членом (так как все члены третьей и четвертой степени q малы) и учитывая, что в положении равновесия $\left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_0 = 0$, получим

$$V(q) - V(0) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}\right)_0 q^2. \quad (3.7)$$

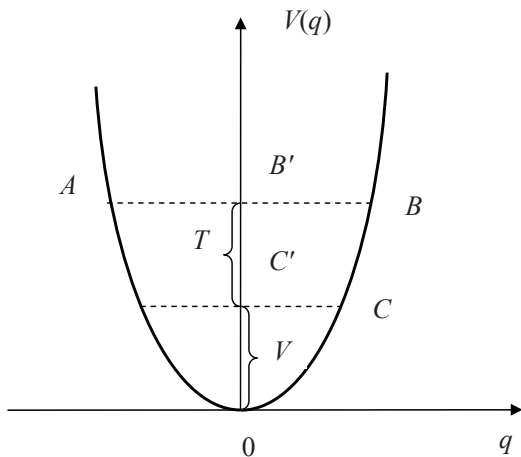


Рис. 3.4. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от величины смещения q атомов из положения равновесия (классический случай):
 A и B – поворотные точки классического движения;
 C – промежуточная точка

Отсчитывая потенциальную энергию от положения равновесия $V(0) = 0$ и положив $k = \left(\frac{\partial^2 V^2}{\partial q^2} \right)_0$, получим

$$V(q) = \frac{1}{2} k q^2. \quad (3.8)$$

Проанализировав (3.8), видим, что потенциальная энергия вблизи положения равновесия при малых смещениях атомов описывается квадратичной функцией относительного смещения ядер. Иными словами, колебания двухатомной молекулы могут рассматриваться как колебания гармонического осциллятора.

Гармонический осциллятор обладает кинетической и потенциальной энергией, причем максимальной кинетической энергией он будет обладать в положении равновесия при $q = 0$ ($r = r_e$). В этой точке осциллятор пребывает меньше всего, так как его скорость максимальна. Полную аналогию можно провести с колебаниями математического маятника в механике, движение которого также описывается гармоническими функциями.

Пусть осциллятор совершает колебания между точками A и B вдоль потенциальной кривой $V(q)$. В поворотных точках движения (точки A и B на рис. 3.4) осциллятор пребывает больше всего, так как здесь колеблющиеся атомы останавливаются (поворотные точки классического движения) и начинают движение в обратном направлении. Потенциальная энергия его здесь максимальна, а в точке O она равна нулю. В промежуточной точке C кинетическая энергия осциллятора будет выражаться через квадрат скорости его движения (графически это будет величина отрезка)

$$T = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2, \quad (3.9)$$

где \dot{q} – скорость колеблющейся частицы массы μ . Можно показать, что сумма потенциальной $V(q)$ и кинетической $T(q)$ энергий осциллятора есть величина постоянная, которая не изменяется с течением времени. Действительно, учитывая, что $q = q_0 \cos(\omega t + \varphi)$, можно записать

$$T = \frac{1}{2} \mu q_0^2 [-\omega \sin(\omega t + \varphi)]^2, \quad (3.10)$$

$$V(q) = \frac{1}{2} k q_0^2 [\cos(\omega t + \varphi)]^2. \quad (3.11)$$

Тогда $E = T + V = \frac{1}{2} \mu \omega^2 q_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} k q_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi)$.

Принимая во внимание, что $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, а сумма квадратов синуса и косинуса равна единице, получим выражение

$$E = T + V = \frac{1}{2}kq_0^2 [\sin^2(\omega t + \varphi) + \cos^2(\omega t + \varphi)] = \frac{1}{2}kq_0^2, \quad (3.12)$$

т. е. полная энергия осциллятора определяется квадратом амплитуды колебания. С другой стороны, полная энергия осциллятора равна его потенциальной энергии в поворотных точках классического движения. Часто, когда говорят о полной энергии осциллятора, имеют в виду его кривую потенциальной энергии.

Итак, двухатомная молекула как классический осциллятор колеблется с одной частотой $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ [с⁻¹], $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ [рад/с] или $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ [см⁻¹], определяемой квазиупругой постоянной k .

При процессах поглощения или испускания света такая система будет поглощать или испускать одну частоту. Таким образом, спектр классического осциллятора будет характеризоваться этой одной частотой, определяемой квазиупругой постоянной k и приведенной массой μ .

3.2.2. Квантово-механический случай

В квантовой механике колебания двух ядер в двухатомной молекуле рассматриваются как в классической физике – движение двух масс m_1 и m_2 замещается перемещением одной частицы массой $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ и смещаемой из положения равновесия на величину q .

Для нахождения полной колебательной энергии E такой частицы необходимо решить уравнение Шрёдингера типа

$$\hat{H}\Psi_\nu = E_\nu \Psi_\nu, \quad (3.13)$$

где Ψ_ν – волновая функция гармонического осциллятора, а \hat{H} – оператор энергии, соответствующий классическому выражению $H(p, q)$ функции Гамильтона от обобщенных импульсов (p) и обобщенных координат (q):

$$H(p, q) = T(p) + V(q) = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2}kq^2. \quad (3.14)$$

Заменив классическое выражение импульса p его оператором \hat{p}

$\left(\hat{p} = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \right)$, получим

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + \frac{1}{2}kq^2 = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2}kq^2. \quad (3.15)$$

Собственные значения энергии E_ν и собственные функции Ψ_ν этого оператора находим путем решения уравнения вида (3.13), записанного для конкретной рассматриваемой системы:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} kq^2 \right\} \Psi_\nu(q) = E_\nu \Psi_\nu(q)$$

или

$$\frac{\partial^2 \Psi_\nu(q)}{\partial q^2} + \frac{8\pi\mu}{\hbar^2} (E_\nu - V) \Psi_\nu(q) = 0. \quad (3.16)$$

При определенных ограничениях, налагаемых на функцию Ψ_ν (она должна быть однозначной, непрерывной, исчезающей на бесконечности и иметь интегрируемый квадрат модуля), уравнение (3.16) имеет решения при значениях E_ν полной энергии:

$$E_\nu = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (3.17)$$

где ν – классическая частота колебаний, определяемая формулой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{с}^{-1}], \quad (3.18)$$

а ν – колебательное квантовое число, принимающее целые значения 0, 1, 2, Если выразить полную энергию E_ν в см^{-1} , то равенство (3.17) можно записать, опуская \hbar , т. е.

$$E_\nu = \tilde{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (3.19)$$

где $\tilde{\nu}$ – волновое число (частота колебаний, выраженная в см^{-1}).

Формула (3.17) дает равностоящие невырожденные уровни энергии (см. рис. 3.5). Согласно правилу отбора для гармонического осциллятора разрешены все переходы с изменением колебательного квантового числа на единицу, т. е. $\Delta\nu = \pm 1$. Таким образом, в спектре ИК-поглощения и испускания могут комбинировать между собой только соседние энергетические уровни, разность энергий которых определяется формулой

$$E_{\nu+1} - E_\nu = h\nu, \quad (3.20)$$

а частота соответствующего перехода между этими уровнями равна

$$\nu = \frac{E_{\nu+1} - E_\nu}{h} \quad [\text{с}^{-1}]$$

или

$$\tilde{\nu} = E_{\nu+1} - E_\nu \quad [\text{см}^{-1}] \quad (3.21)$$

и совпадает с частотой классического осциллятора $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

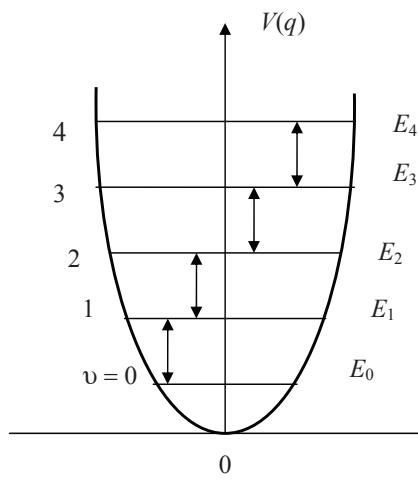


Рис. 3.5. Уровни энергии и переходы между ними гармонического осциллятора в квантовой механике

Итак, квантово-механический осциллятор обладает дискретным равноотстоящим набором значений энергии. Классический осциллятор, наоборот, обладает непрерывным набором значений энергии, зависящим от амплитуды колебаний. Если минимальное значение энергии классического осциллятора равно нулю, то минимальная энергия гармонического осциллятора в квантовой механике отлична от нуля и равна

$$E_0 = \frac{h\nu}{2} \text{ [Дж]}$$

или

$$E_0 = \frac{\tilde{\nu}}{2} \text{ [см}^{-1}\text{]}, \quad (3.22)$$

т. е. молекула в основном колебательном состоянии $v=0$ обладает определенной нулевой энергией. Это значение энергии не так уж мало, особенно для легких молекул типа H_2 (частота колебаний $\tilde{\nu}$ молекулы H_2 равна 4401 см^{-1}), и его необходимо учитывать при расчете некоторых термодинамических постоянных на основе данных ИК-спектров.

Рассмотрим соответствие между классическим и квантово-механическим осцилляторами. Для этого проанализируем выражения для собственных волновых функций квантово-механического осциллятора, которые в общем виде записываются следующим образом:

$$\Psi_{\nu} = N_{\nu} e^{-\frac{\beta q^2}{2}} H_{\nu}(\sqrt{\beta}q), \quad (3.23)$$

где N_{ν} – нормировочный множитель, равный

$$\frac{\sqrt[4]{\beta/\pi}}{\sqrt{2^{\nu}\nu!}}, \quad \beta = 2\pi \frac{\sqrt{\mu k}}{h} = \frac{4\pi^2 \mu v}{h},$$

а $H_{\nu}(\sqrt{\beta}q)$ – полином Чебышева – Эрмита степени ν относительно q .

Первые четыре полинома Чебышева – Эрмита равны следующим выражениям при $x = \sqrt{\beta}q$:

$$H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x, \quad H_2(x) = 4x^2 - 2,$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x.$$

Наличие множителя $e^{-\frac{\beta q^2}{2}}$ в функции (3.23) приводит к быстрому ее спаду (уменьшению за пределами области классического движения). Число узлов функции (3.23) равно числу нулей полиномов Чебышева – Эрмита, равных ν . Виды волновых функций Ψ_{ν} для малых ν , а также их квадратов Ψ_{ν}^2 (или $\Psi_{\nu}\Psi_{\nu}^*$) приведены на рис. 3.6. Каждый график построен на прямой, изображающей соответствующий уровень энергии. Справа на этом рисунке показана зависимость квадрата волновой функции (Ψ_{ν}^2) от $\sqrt{\beta}q$, определяющего вероятность различных значений координаты. В случае нулевого колебательного состояния ($\nu = 0$) функция Ψ_{ν}^2 с точностью до нормирующего множителя выражается формулой $e^{-\frac{\beta^2 q^4}{4}}$, т. е. представляет собой функцию ошибок Гаусса. Она имеет максимум при $q = 0$. Для возбужденных состояний ($\nu = 1, 2, \dots$) получается ряд максимумов, причем наибольшая вероятность колебательной координаты получается вблизи поворотных точек классического движения. Чем больше ν , тем ближе общий характер квантово-механического распределения вероятности как функции колебательной координаты к соответствующему распределению, получающемуся на основе классической теории. Отличие состоит в том, что в квантовой механике за пределами классического движения вероятность нахождения системы отлична от нуля, хотя и быстро убывает при изменении q .

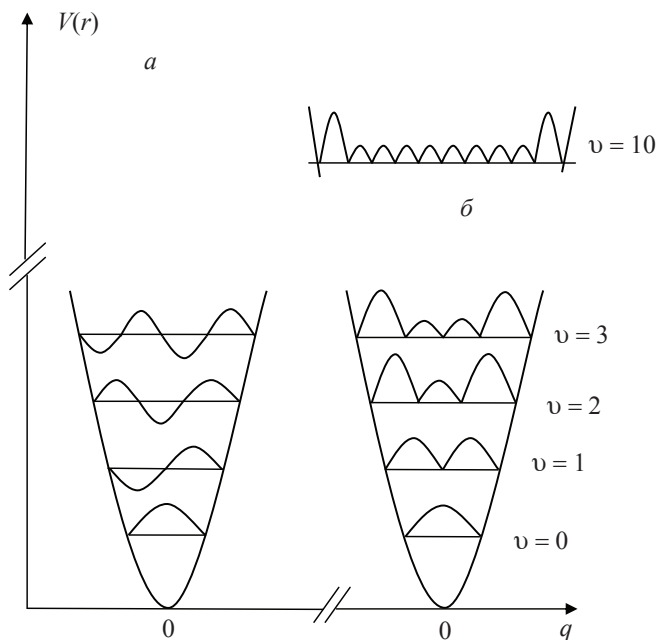


Рис. 3.6. Графики волновых функций (а) и их квадраты модулей $|\Psi_\nu \Psi_\nu^*|^2$ (б)

Это связано с различием подходов к рассмотрению колебательного движения в квантовой и классической механике.

3.3. КОЛЕБАНИЯ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ КАК АНГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

3.3.1. Аппроксимация зависимости потенциальной энергии от межъядерного расстояния в реальной молекуле (кривая Морзе)

Силы взаимодействия между атомами в реальной двухатомной молекуле сложным образом зависят от изменения равновесного расстояния $q = r - r_e$. Пропорциональность силы от величины смещения q справедлива только для очень малых смещений из положения равновесия или для колебаний с бесконечно малой амплитудой. Если для сравнительно

легких молекул расстояние между атомами равно 1 \AA ($0,1 \text{ нм}$), то признак малости амплитуды будет хорошо выполняться при колебаниях с амплитудой $q_0 = 0,1 \text{ \AA}$ ($0,01 \text{ нм}$). В этом случае потенциальная энергия двухатомной молекулы выражается квадратичной функцией вида $V = 1/2kq^2$, удовлетворительно описывающей колебания вблизи положения равновесия. Реальные колебания молекулы всегда ангармоничны. Ангармонизм выражен тем сильнее, чем больше амплитуда колебаний. А при сравнительно больших амплитудах колебаний, примерно $0,05 \div 0,07 \text{ нм}$, достигается предел прочности связей в молекуле и она распадается на составляющие атомы или ионы. В случае больших амплитуд нужно рассматривать не параболическую потенциальную кривую (см. рис. 3.4) $V(q)$, а истинную кривую, изображенную на рис. 3.2. Хорошим приближением для описания истинной кривой потенциальной энергии двухатомной молекулы является функция Морзе, удовлетворительно описывающая экспериментальные кривые зависимости $V(q)$ для сравнительно легких молекул. Общее выражение функции Морзе имеет вид

$$V(q) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2, \quad (3.24)$$

где D_e – энергия диссоциации молекулы, отсчитываемая от минимума потенциальной кривой; β – постоянная величина для данной молекулы, характеризующая форму кривой; $r - r_e = q$ – смещение атомов из положения равновесия.

Рассмотрим несколько положений колеблющейся молекулы.

1. Пусть $q = r - r_e$ стремится к большой величине, а в пределе – к бесконечности ($q \rightarrow \infty$). Тогда видно, что $V(q)$ будет стремиться к D_e , т. е. $V(q) = D_e$, что соответствует асимптотическому приближению правой ветви (см. рис. 3.2) к нулю (к энергии диссоциации молекулы).

2. Пусть q изменяется незначительно. При малых смещениях q из положения равновесия функцию $e^{-\beta q}$ можно разложить в ряд вида $1 - \beta q + 1/2\beta^2 q^2 + \dots$. Ограничившись двумя членами ряда (так как последние члены имеют порядок малости больше двух и ими можно пренебречь), можно записать выражение (3.24) в виде

$$V(q) = D_e(1 - 1 + \beta q)^2 = D_e\beta^2 q^2. \quad (3.25)$$

Анализируя (3.25), видим, что потенциальная энергия вблизи положения равновесия выражается квадратичной функцией от q , т. е. ведет себя как гармонический осциллятор. Если сравнить полученное выражение с равенством (3.8), то можно видеть, что $k = 2D_e\beta^2$, т. е. коэффицици-

ент упругой силы пропорционален энергии связи D_e . С другой стороны, зная квазиупругую постоянную k и энергию связи D_e , можно найти β :

$$\beta = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}. \quad (3.26)$$

Квазиупругую постоянную молекулы обычно находят из частот колебаний

$$\tilde{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

откуда

$$k = \tilde{\nu}_e^2 4\pi^2 c^2 \mu. \quad (3.27)$$

Подставив это выражение в формулу (3.26), получим

$$\beta = 2\pi c \tilde{\nu}_e \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}, \quad (3.28)$$

где μ – приведенная масса молекулы. Таким образом, постоянную β можно находить из спектроскопических измерений.

3. Пусть при сближении ядер в молекуле $q = r - r_e$ есть величина отрицательная (так как r меньше r_e) и сравнительно велика по абсолютному значению. Тогда второе слагаемое в формуле (3.24) велико и $V(q)$ будет возрастать. Этот случай хорошо передает ход кривой потенциальной энергии в левой ее части (см. рис. 3.2).

3.3.2. Уровни энергии, правила отбора и спектры двухатомной молекулы как ангармонического осциллятора

Потенциальная кривая гармонического осциллятора представляет собой симметричную параболу (см. рис. 3.4). Действительные потенциальные кривые двухатомных молекул асимметричны (см. рис. 3.2). Около минимума они близки к параболе, затем расширяются более быстро, чем параболы, и одна из их ветвей (правая) приближается к конечному пределу. Это приводит к тому, что расстояния между последовательными колебательными уровнями энергии не остаются постоянными, как для гармонического осциллятора, а постепенно уменьшаются (рис. 3.7). Колебательные уровни сближаются и сходятся по мере приближения к границе диссоциации.

Колебательные уровни молекулы H_2 приведены на рис. 3.7. Аналогичное схождение испытывают и уровни энергии других молекул.

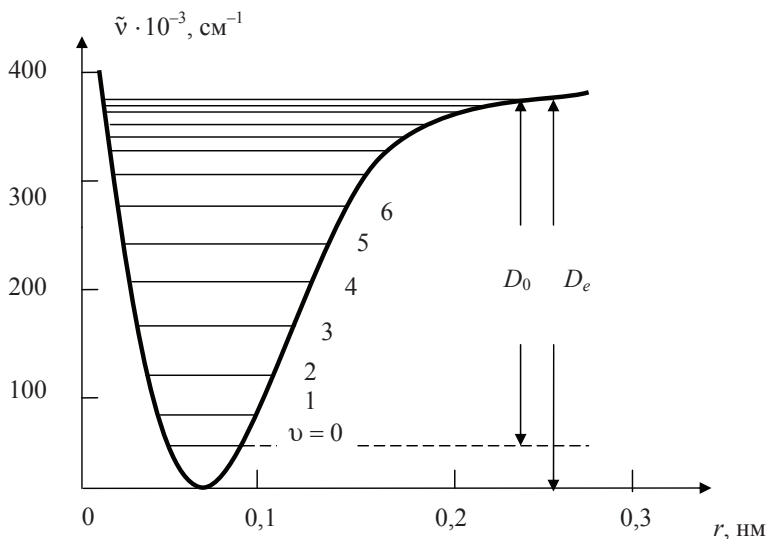


Рис. 3.7. Зависимость потенциальной энергии молекулы водорода от расстояния между ядрами (ось ординат смещена вниз)

Сближение колебательных уровней с приближением к границе диссоциации связано с тем свойством уровней, что они располагаются тем теснее, чем шире потенциальная кривая. Для потенциальной кривой, имеющей форму параболы, имелись равноотстоящие уровни энергии (см. рис. 3.5), причем расстояние между уровнями будет тем меньше, чем шире парабола. Для кривой, расширяющейся кверху быстрее параболы, уровни энергии будут постепенно сближаться ввиду того, что правая часть кривой Морзе приближается к конечному пределу, т. е. ширина кривой стремится к бесконечности при конечном значении энергии, происходит сгущение колебательных уровней энергии вблизи границы диссоциации. За границей диссоциации наблюдается непрерывная совокупность уровней энергии.

Следует отметить, что закон приближения кривой к пределу существен, так как от его характера зависит, получается ли вблизи границы бесконечное или конечное число колебательных уровней. Для молекулы H_2 на рис. 3.7 число колебательных уровней конечно: получается всего 15 уровней ($v = 0, 1, \dots, 14$). За уровнем $v = 14$ следует граница диссоциации.

Расположение колебательных уровней энергии двухатомной молекулы как ангармонического осциллятора можно получить, если в уравнение Шрёдингера (3.16) вместо потенциальной функции гармонического осциллятора подставить функцию Морзе. Решение уравнения Шрёдин-

гера типа (3.16) с этой функцией дает следующее значение для колебательной энергии:

$$E_v = hv(v + 1/2) - hvx(v + 1/2)^2, \quad (3.29)$$

где x – константа ангармоничности, по порядку величины равная $10^{-2} \div 10^{-3}$. Эта формула наряду с основным членом, пропорциональным $v + 1/2$, содержит поправочный член, пропорциональный $(v + 1/2)^2$ и обусловленный ангармоничностью колебаний.

Если энергию, как и волновые числа, измерять в см^{-1} , то формулу (3.29) можно переписать, опустив постоянную Планка h :

$$E_v = \tilde{\nu}(v + 1/2) - \tilde{\nu}x(v + 1/2)^2. \quad (3.30)$$

Как видно из выражения (3.30), уровни энергии ангармонического осциллятора уже не являются равноотстоящими. Расстояние между соседними уровнями уменьшается с увеличением v до нуля, т. е. уровни энергии сходятся к некоторому пределу – границе диссоциации.

Чтобы получить спектр ангармонического осциллятора, необходимо знать населенность колебательных уровней энергии, вероятности переходов между ними и правила отбора.

Населенность уровней энергии подчиняется больцмановскому распределению

$$n_v = n_0 g_i e^{-\frac{E_v}{kT}}, \quad (3.31)$$

а так как $g_i = 1$ для колебательных уровней энергии, то формула (3.31) переписывается следующим образом:

$$n_v = n_0 e^{-\frac{E_v}{kT}}. \quad (3.32)$$

Здесь n_v – число частиц на колебательном уровне, характеризуемом колебательным квантовым числом v , n_0 – число молекул на нулевом уровне энергии, k – постоянная Больцмана, а T – температура среды. Не анализируя вероятности переходов (они определяются степенью перекрытия колебательных волновых функций) между колебательными уровнями энергии, приведем правила отбора для колебательного квантового числа v . Возможны переходы в ИК-поглощении и испускании, при которых колебательное квантовое число может изменяться на любую величину, т. е.

$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.33)$$

При этом возможны комбинации между различными колебательными уровнями энергии (как показано на рис. 3.8). Однако, учитывая тот факт, что при комнатной температуре преимущественно заселен только нижний

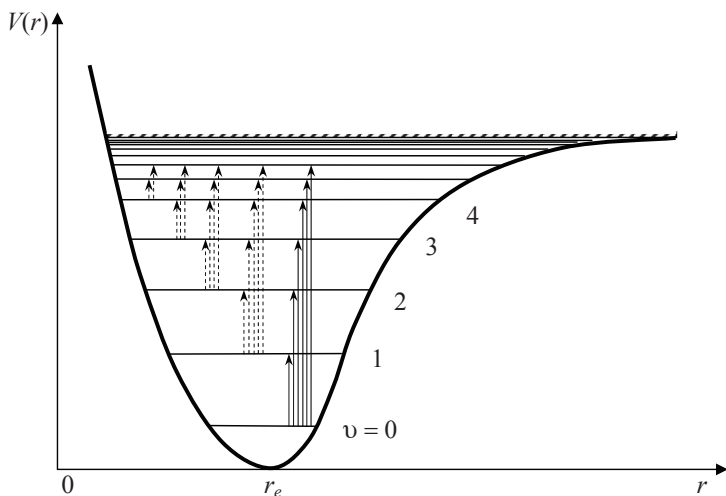


Рис. 3.8. Энергетические уровни и возможные переходы между ними в поглощении для реальной молекулы (ангармонический осциллятор)

колебательный уровень с $v = 0$, будем наблюдать переходы, идущие с нулевого колебательного уровня (на рис. 3.8 такие переходы в ИК-поглощении обозначены вертикальными сплошными стрелками).

Простой расчет показывает, что если при комнатной температуре $kT \approx 208,6 \text{ см}^{-1}$, а расстояние между колебательными уровнями, скажем, молекулы H_2 составляет 4160 см^{-1} , то колебательный уровень с $v = 1$ заселен гораздо меньше, чем основной. Переходы с более высоколежащих уровней энергии на рис. 3.8 обозначены штриховыми стрелками. Эти переходы получили название «горячих», так как заметная заселенность их достигается только при более высоких (по сравнению с комнатной) температурах.

Для построения качественной картины спектра поглощения двухатомной молекулы проведем вычисление первых разностей $\Delta_1 E_{v+1,v}$ между соседними уровнями энергии:

$$\begin{aligned} \Delta_1 E_{v+1,v} = E_{v+1} - E_v &= \tilde{\nu}(v + 3/2) - \tilde{\nu}x(v + 3/2)^2 - \\ &- \tilde{\nu}(v + 1/2) + \tilde{\nu}x(v + 1/2)^2 = \tilde{\nu}[1 - 2x(v + 1)]. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Анализ формулы (3.34) показывает, что разности энергий и частоты переходов $\nu \rightarrow \nu + 1$ будут убывать линейно с увеличением ν . Для соответствующих переходов в ИК-спектре будем иметь следующие значения частот:

$$\begin{array}{ll} \nu & \Delta E_{\nu+1,\nu}, \\ 0 \rightarrow 1 & \tilde{\nu}(1 - 2x), \\ 1 \rightarrow 2 & \tilde{\nu}(1 - 4x), \\ 2 \rightarrow 3 & \tilde{\nu}(1 - 6x). \end{array}$$

При этом частота перехода $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ – основная частота колебаний молекулы, получаемая из опыта, не будет совпадать с частотой гармонического осциллятора $\tilde{\nu}$, определяемой формулой $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. Обозначим частоту гармонического осциллятора величиной $\tilde{\nu}_e$, т. е. частотой, определяемой из колебаний около положения равновесия. Тогда формулу (3.34) можно переписать следующим образом:

$$\Delta_1 E_{\nu+1,\nu} = \tilde{\nu}_e [1 - 2x_e(\nu + 1)]. \quad (3.35)$$

Частота перехода $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 1$ равна

$$\tilde{\nu}_{0,1} = \tilde{\nu}_e(1 - 2x_e) = \tilde{\nu}_e - 2x_e\tilde{\nu}_e, \quad (3.36)$$

т. е. она меньше $\tilde{\nu}_e$ на величину удвоенного значения коэффициента при квадратичном члене в формуле (3.30), называемого постоянной ангармоничности ($x_e\tilde{\nu}_e$).

Если вычислить разности между последовательными переходами, т. е. вторые разности $\Delta_2 E = \Delta_1 E_{\nu,\nu-1} - \Delta_1 E_{\nu+1,\nu}$, то они будут равны, т. е. $\Delta_2 E = 2\tilde{\nu}_e x_e$.

Как видим, вторые разности остаются постоянными при условии, что полная энергия E_ν записывается двучленной формулой (3.30). Колебательные уровни энергии молекулы HCl приведены на рис. 3.9, а колебательный спектр молекулы HCl показан на рис. 3.10 с учетом возможных переходов, обозначенных на рис. 3.8. Как видно, первый и второй обертоны быстро убывают по интенсивности по сравнению с основной частотой, поэтому часто не наблюдаются в ИК-спектрах.

Наиболее важны в ИК-поглощении и комбинационном рассеянии переходы между нулевым ($\nu'' = 0$) и возбужденными колебательными уровнями ($\nu' = 1, 2, 3, \dots$). Соответствующие разности между нулевым колебательным уровнем и последующими уровнями будут иметь вид

$$\tilde{\nu}_{\nu',0} = \Delta\tilde{\nu}_{\nu',0} = \nu'[\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_e x_e(\nu' + 1)], \quad (3.37)$$

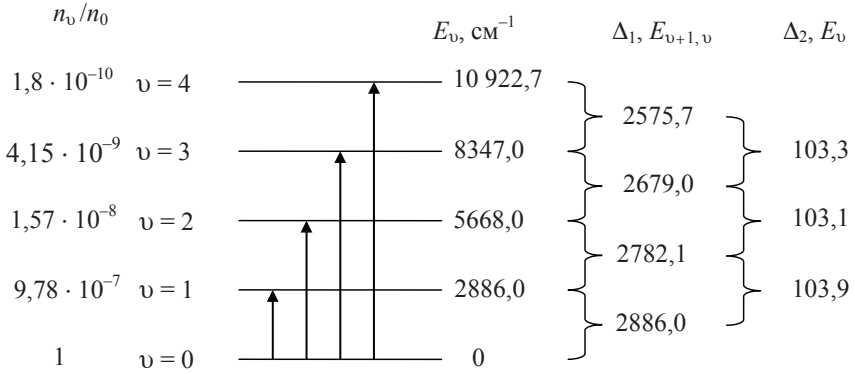


Рис. 3.9. Колебательные уровни энергии молекулы HCl: справа приведены значения первых ($\Delta_1 E$) и вторых ($\Delta_2 E$) разностей, слева – относительная заселенность уровней при комнатной температуре

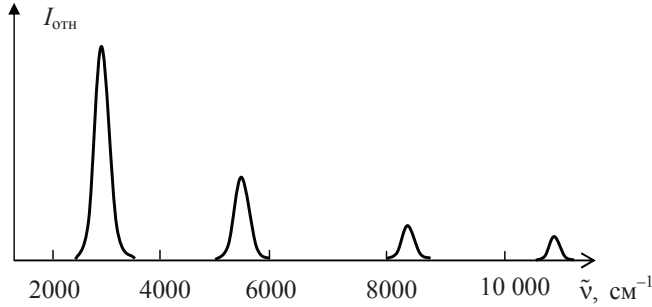


Рис. 3.10. Спектр ИК-поглощения молекулы HCl

где ν' принимает целые значения начиная с единицы. Если $\nu' = 1$, то получим в поглощении основной тон

$$\tilde{\nu}_{0,1} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e. \quad (3.38)$$

Следует отметить, что при вычислении разностей уровней энергии ΔE_ν вначале идет более высокий уровень, из которого вычитается более низкий (например, $\Delta E_{\nu',0}$), но при обозначении частот поглощения между нижним и верхним колебательными уровнями значение квантового числа нижнего уровня идет первым (например, $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$) и т. д.

При $\nu' = 2$ получим первый обертоном

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 2(\tilde{\nu}_e - 3\tilde{\nu}_e x_e), \quad (3.39)$$

при $\nu = 3$ имеем второй обертон

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 3} = 3(\tilde{\nu}_e - 4\tilde{\nu}_e x_e), \quad (3.40)$$

который по интенсивности много меньше основного тона. Основная полоса $0 \rightarrow 1$ и ее обертоны (газ при большом давлении и малом разрешении) приведены на рис. 3.10.

Благодаря отличию постоянной ангармоничности x_e от нуля (для HCl $x_e = 0,0175$) частоты обертонов не являются целыми числами, кратными основной частоте $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$, и, как правило, будут несколько меньше. Интенсивность обертонов быстро убывает с увеличением ν' (см. рис. 3.10), т. е. первый обертон значительно слабее основной частоты, второй значительно слабее первого и т. д. Чем меньше ангармоничность, тем быстрее происходит убывание интенсивности, и, наоборот, при большой ангармоничности убывание становится более медленным и наблюдается большое число обертонов. Например, для молекулы HCl наблюдается три обертона основ-

Таблица 3.1

Молекулярные постоянные некоторых двухатомных молекул

Молекула	Частота колебаний $\tilde{\nu}_e, \text{см}^{-1}$	Постоянная ангармоничности $\tilde{\nu}_e x_e, \text{см}^{-1}$	Частота колебаний $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$	Постоянная колебательно-вращательного взаимодействия $\alpha_e, \text{см}^{-1}$	Силовая постоянная $k, \text{н/м}$	Энергия диссоциации $D_0, \text{эВ}$
H ₂	4401	121	4160	3,062	575	4,178
HD	3817	92,5	3632	—	575,8	4,51
D ₂	3118	62,5	2993	—	576	4,56
HF	4139	90,0	3959	0,796	965	5,8
HCl	2991	52,5	2886	0,307	516,6	4,431
DCl	2145	27	2091	—	515,6	—
HBr	2649	45,2	2548,6	0,232	411	3,75
HI	2308	39,0	2230	0,169	313,4	3,06
JCl	384	1,50	381	0,536	240,4	2,152
N ₂	2359	14,3	2330,4	0,0173	2293	9,76
O ₂	1580	12,0	1556	0,0159	1175	5,12
NO	1904	14,0	1876	0,0178	1593	6,50
CO	2170	13,5	2143	0,0175	1902	11,09
F ₂	917	12,5	892	—	470	1,38
Cl ₂	560	2,7	554,6	0,00153	327	2,49
Br ₂	323	1,1	320,8	0,00032	245	1,97
I ₂	215	0,615	213,8	0,0113	172	1,54
Li ₂	351	2,55	346	0,6729	251	1,03

ной частоты с заметной интенсивностью, показанной на рис. 3.10. Однако всегда надо помнить, что необходимым условием для поглощения ИК-радиации молекулой является изменение ее дипольного момента при колебаниях. Следовательно, все молекулы, в которых отсутствует и не возникает при колебаниях дипольный момент, не будут поглощать ИК-радиацию. Сюда относятся все молекулы, состоящие из одинаковых ядер (гомоядерные). Молекулы, состоящие из неодинаковых ядер (гетероядерные), обладают постоянным дипольным моментом, который изменяется при колебаниях, и будут поглощать ИК-радиацию.

В спектрах комбинационного рассеяния удастся наблюдать лишь переходы $0 \rightarrow 1$, а обертоны вследствие их малой интенсивности отсутствуют. Молекулярные постоянные ряда двухатомных молекул, полученные из колебательных спектров газов, приведены в табл. 3.1. Здесь же приведены значения силовых постоянных связей, рассчитанные по формуле для гармонического осциллятора. В последнем столбце присутствуют измеренные значения диссоциации (D_0) указанных молекул.

3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

3.4.1. Аналитический метод

Рассмотрим два метода определения диссоциации молекулы – аналитический и графический. При аналитическом способе нахождения энергии диссоциации необходимо анализировать двучленную формулу колебательной энергии

$$E_v = \tilde{\nu}_e(v + 1/2) - \tilde{\nu}_e x_e(v + 1/2)^2$$

и попытаться экстраполировать ее к границе диссоциации, соответствующей схождению колебательных уровней. Граница диссоциации наступит в том случае и при таких v , когда разность энергий между соседними уровнями будет равна 0. Как видно из формулы (3.35), колебательные интервалы линейно зависят от v (если не учитывать вторые ангармоничности) и стремятся к нулю при приближении v к своему максимальному значению v_{\max} . Возьмем разность между соседними колебательными уровнями у границы диссоциации и приравняем ее к нулю. Из полученного соотношения найдем v_{\max} . Итак,

$$\begin{aligned} \Delta E_{v_{\max}+1, v_{\max}} = E_{v_{\max}+1} - E_{v_{\max}} &= \tilde{\nu}_e(v_{\max} + 3/2) - \tilde{\nu}_e x_e(v_{\max} + 3/2)^2 - \\ &- \tilde{\nu}_e(v_{\max} + 1/2) + \tilde{\nu}_e x_e(v_{\max} + 1/2)^2 = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e(v_{\max} + 1). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Приравняв это выражение к нулю, получим $1 - 2x_e (v_{\max} + 1) = 0$, откуда $v_{\max} = 1/2 x_e$ (учитывается тот факт, что $x_e \ll 1$).

Подставляя v_{\max} в выражение для колебательной энергии, получим значение энергии диссоциации молекулы

$$D_e = E_{v_{\max}} = \tilde{\nu}_e \left(\frac{1}{2x_e} + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(\frac{1}{2x_e} + \frac{1}{2} \right)^2 \approx \frac{\tilde{\nu}_e}{4x_e} = \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e x_e}. \quad (3.42)$$

Необходимо отметить, что полученная формула весьма приближенная и дает несколько завышенные значения (примерно 17 %) энергии диссоциации. Формулу (3.42) легко получить и несколько иначе.

У границы диссоциации существует v_{\max} , после которого следующий дискретный уровень с $v_{\max} + 1$ будет отсутствовать. Граница диссоциации получается при таком значении v , при котором E_v как функция v достигает максимума. Если построить график зависимости E_v от v (рис. 3.11), то функция E будет нелинейной и у границы диссоциации при $v_{\max} + 1$ она должна была бы повернуть вниз, если бы такое $v_{\max} + 1$ существовало (за счет существенного влияния квадратичного члена).

Максимум функции E_v соответствует условию

$$dE_v/dv = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e (v_{\text{гран}} + 1/2) = 0. \quad (3.43)$$

Из последнего равенства получим

$$v_{\text{гран}} + \frac{1}{2} = \frac{\tilde{\nu}_e}{2\tilde{\nu}_e x_e} \cong \frac{1}{2x_e}. \quad (3.44)$$

Подстановка $v_{\text{гран}}$ в формулу (3.42) дает значение D_e :

$$D_e = E_{v_{\text{гран}}} = \frac{\tilde{\nu}_e}{2x_e} - \frac{\tilde{\nu}_e}{4x_e} = \frac{\tilde{\nu}_e}{4x_e} = \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4x_e \tilde{\nu}_e}. \quad (3.45)$$

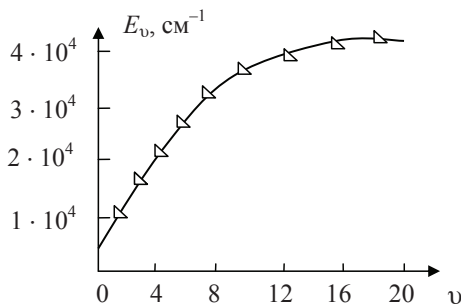


Рис. 3.11. График зависимости E_v для молекулы H_2

Расчетные значения энергии диссоциации не совпадают с экспериментально полученными значениями D_0 , которые меньше D_e на величину нулевой энергии молекулы. Действительно, как видно из рис. 3.7,

$$D_0 = (E_1 - E_0) + (E_2 - E_1) + (E_3 - E_2) + \dots + (E_{\nu_{\max}} - E_{\nu_{\max}-1}) = E_{\nu_{\max}} - E_0,$$

так как все внутренние значения энергии уничтожаются.

Известно, что

$$\begin{aligned} E_{\nu_{\max}} &= \tilde{\nu}_e \left(\nu_{\max} + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(\nu_{\max} + \frac{1}{2} \right)^2 = \\ &= \tilde{\nu}_e \left(\frac{1}{2x_e} + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(\frac{1}{2x_e} + \frac{1}{2} \right)^2 \cong \frac{\tilde{\nu}_e}{4x_e} = D_e, \end{aligned}$$

тогда

$$D_0 = D_e - E_0 = D_e - \tilde{\nu}_e x_e \frac{1}{2} + \nu_e x_e \frac{1}{4} = D_e - \frac{1}{2} \tilde{\nu}_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e \right). \quad (3.46)$$

Непосредственно из опыта определяется D_0 , а значение D_e находится по формуле (3.45), если известны $\tilde{\nu}_e$ и x_e .

Если энергию отсчитывать от $\nu = 0$, а не от минимума кривой потенциальной энергии, то с использованием (3.29) можно записать разность

$$\begin{aligned} E_\nu - E_0 &= \tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 - \\ &- \frac{1}{2} \tilde{\nu}_e + \frac{1}{4} x_e \tilde{\nu}_e = \tilde{\nu}_e (1 - x_e) \nu - \tilde{\nu}_e x_e \nu^2. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Если положить в этой формуле $\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e (1 - x_e)$, а $\tilde{\nu}_e x_e = \tilde{\nu}_0 x_0$, то равенство (3.47) можно переписать следующим образом:

$$E_\nu - E_0 = \tilde{\nu}_0 \nu - \tilde{\nu}_0 x_0 \nu^2, \quad (3.48)$$

где частота $\tilde{\nu}_0$ и постоянная ангармоничности x_0 соответствуют уровню $\nu = 0$.

Энергию диссоциации D_0 находим так, как и раньше. Определим ν_{\max} , при котором функция $E_\nu - E_0$ максимальна. Взяв производную по ν от $E_\nu - E_0$ и приравняв ее к нулю, получим

$$\frac{d(E_\nu - E_0)}{d\nu} = \tilde{\nu}_0 - 2\tilde{\nu}_0 x_0 \nu = 0,$$

откуда

$$\nu_{\max} = \frac{1}{2x_0}.$$

Подставив полученное значение в (3.48), получим

$$E_{\nu_{\max}} - E_0 = D_0 = \frac{\tilde{\nu}_0^2}{4x_0\tilde{\nu}_0}. \quad (3.49)$$

Частоты переходов между соседними уровнями энергии на основании равенства (3.48) определим по формуле

$$\Delta E_{\nu+1,\nu} = \tilde{\nu}_0 [1 - 2x_0(\nu + 1/2)]. \quad (3.50)$$

Сумма первых разностей по всем колебательным квантовым числам до ν_{\max} равна энергии диссоциации D_0 . Введение коэффициента $\nu + 1/2$, а не ν в первые разности связано с определением энергии диссоциации.

3.4.2. Метод графической экстраполяции (метод Берджа – Шпонер)

Сущность метода графической экстраполяции заключается в том, что строится график зависимости колебательных интервалов $\Delta E_{\nu+1,\nu}$ от $\nu + 1$, который экстраполируется до пересечения с осью абсцисс. Площадь под этой кривой соответствует энергии диссоциации D_e . Заштрихованная область дает величину ошибки при этом расчете. График этой зависимости для молекулы водорода приведен на рис. 3.12.

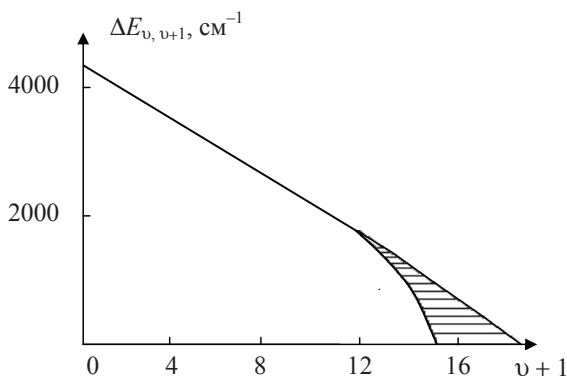


Рис. 3.12. График зависимости $\Delta E_{\nu, \nu+1}$ от $\nu + 1$ для молекулы водорода (для нахождения энергии диссоциации D_0)

При справедливости двучленной формулы для колебательной энергии (3.30) график является прямой линией и соответствующая площадь выражается формулой

$$D_e = \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4x_e\tilde{\nu}_e}. \quad (3.51)$$

При небольших отступлениях от линейности получаются несколько иные значения диссоциации. Действительно, при линейной зависимости первой разности $\Delta_1 E_{\nu+1}$ ордината в нулевой точке ($\nu + 1$), т. е. при $\nu + 1 = 0$, равна $\tilde{\nu}_e$. В точке, для которой ордината обращается в нуль, значение абсциссы $\nu + 1 = \frac{1}{2x_e}$, как это следует из (3.41). Площадь треугольника определяется формулой $S_\Delta = \frac{1}{2}\tilde{\nu}_e \frac{1}{2x_e} = \frac{\tilde{\nu}_e}{4x_e} = D_e$, что согласуется с (3.42). Здесь энергию диссоциации D_e отсчитывают от минимума потенциальной энергии. Реальную же энергию диссоциации D_0 следует отсчитывать от уровня $\nu = 0$, для которого нулевая энергия равна

$$E_0 = \frac{1}{2}\tilde{\nu}_e - \frac{1}{4}x_e\tilde{\nu}_e = \frac{1}{2}\tilde{\nu}_e \left(1 - \frac{1}{2x_e}\right),$$

а энергия диссоциации

$$D_0 = D_e - E_0. \quad (3.52)$$

Частоты переходов между соседними уровнями, как следует из (3.50), равны

$$\tilde{\nu}_{\text{кол}} = \Delta E_{\nu+1,\nu} = \tilde{\nu}_v \left[1 - 2x_0 \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\right], \quad (3.53)$$

где $\tilde{\nu}_0$ отличается от $\tilde{\nu}_e$ на величину ангармоничности $x_e\tilde{\nu}_e$. Следовательно $\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e - x_e\tilde{\nu}_e$, т. е. величина $\tilde{\nu}_0$ практически совпадает с экспериментально измеряемой частотой

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \tilde{\nu}_e - 2x_e\tilde{\nu}_e. \quad (3.54)$$

При графическом определении энергии диссоциации D_0 нужно откладывать по оси абсцисс $\nu + 1/2$, а по оси ординат — $\Delta E_{\nu+1,\nu}$. Из формулы (3.50) получаем такой же график (прямую линию), что и на рис. 3.12, только смещенный вправо на $1/2$ (рис. 3.13).

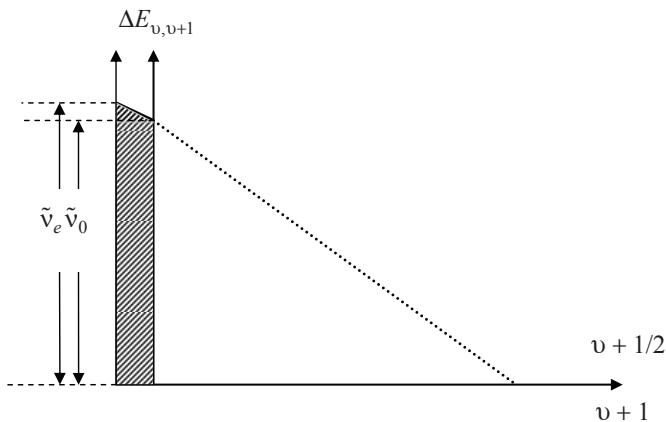


Рис. 3.13. График зависимости $\Delta E_{v, v+1}$ для молекулы водорода от $v+1/2$ (для нахождения энергии диссоциации D_0)

Разница значений D_e и D_0 выражается площадью, заштрихованной на рис. 3.13. Оси абсцисс на рис. 3.13 совпадают. Действительно, при $v+1$, согласно (3.35), $\Delta E_{v+1, v} = \tilde{v}_e$, а при $v+1/2 = 0$, согласно (3.50), $\Delta E_{v+1, v} = \tilde{v}_0$. Заштрихованная площадь равна

$$S_{\Delta} = \frac{\tilde{v}_e + \tilde{v}_0}{2} \frac{1}{2} = \frac{2\tilde{v}_e - \tilde{v}_e x_e}{4} = E_0 \quad (\text{нулевая энергия}).$$

Здесь учтено, что $\tilde{v}_0 = \tilde{v}_e - x_e \tilde{v}_e$. Следовательно, площадь треугольника S_{Δ} в координатах $\Delta E_{v+1, v}$ и $v+1/2$ меньше площади другого треугольника на величину E_0 . Итак, $D_0 = D_e - E_0$ или же

$$D_0 = \frac{\tilde{v}_0}{4x_0} = \frac{\tilde{v}_0^2}{4x\tilde{v}_0}.$$

Получаемые значения энергии диссоциации D_e и D_0 , рассчитываемые описанными выше методами, отличаются от истинных примерно на 15 %, что указывает на то, что формула Морзе, аппроксимирующая реальную кривую потенциальной энергии, является лишь грубым приближением. Экспериментальные точки ложатся не на прямую, а на кривую, которая загибается раньше, т. е. пересекает ось абсцисс при меньших значениях v , чем это следует из анализа двучленной формулы (3.30). Кривые зависимости $\Delta E_{v+1, v}$ от квантового числа v для молекул H_2 и Li_2 показаны на рис. 3.12 и 3.14.

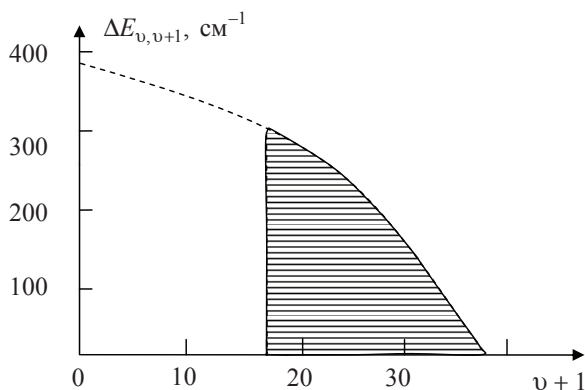


Рис. 3.14. Зависимость $\Delta E_{v,v+1}$ от колебательного квантового числа v для Li_2 . Незаштрихованная площадь дает энергию диссоциации D_0 молекулы, близкую к ее экспериментальному значению

Энергия диссоциации определяется как площадь, ограниченная осями координат и реальной кривой, измеренная в соответствующем масштабе.

Энергию диссоциации можно измерить не только спектроскопически, но и другими методами, которые здесь не рассматриваются (например, методом электронного удара, термическим или термохимическим). Знание энергий диссоциации молекул необходимо для термодинамических расчетов в химических реакциях.

Следует отметить, что задача определения энергии диссоциации по спектрам не проста, как может показаться из приведенного изложения. Требуется полная и точная расшифровка колебательного спектра, что не всегда можно довольно полно провести. Например, молекулы H_2 , N_2 и O_2 при обычных условиях ИК-радиацию не поглощают (у них отсутствует дипольный момент). Колебательные частоты у аналогичных молекул получают из спектров КР или из ИК-спектров при высоких давлениях, когда при соударениях симметрия $D_{\infty h}$ молекулы нарушается и могут наблюдаться оптически неактивные полосы.

3.5. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ИЗОТОПНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ

Как было показано в п. 2.2, положение колебательных полос в ИК-спектрах молекул зависит от приведенной массы μ молекулы. Если один из атомов в молекуле заменить ее изотопом, то это почти не повлияет на ее

электронную оболочку и, следовательно, на межатомные расстояния и квазиупругую постоянную k , но существенно изменит приведенную массу

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Так как положение колебательных полос обратно пропорционально приведенной массе μ , то при более тяжелой изотопной молекуле положение полос будет сдвигаться влево в частотной шкале, а величина сдвига будет определяться различием в приведенных массах. Например, для водорода H_2 и D_2 это различие максимально, так как приведенные массы различаются в 2 раза. Для других более тяжелых молекул это различие невелико.

Рассмотрим изменение колебательных частот для молекул, содержащих атом водорода H, который может быть заменен атомом дейтерия D, имеющим вдвое большую массу. Указанная процедура в химии называется дейтерированием, которое приводит к довольно значительному изменению частот колебаний. Например, возьмем отношение частот колебаний H_2 и D_2 :

$$\frac{\tilde{\nu}_e^{H_2}}{\tilde{\nu}_e^{D_2}} = \sqrt{\frac{\mu^{D_2}}{\mu^{H_2}}} = \sqrt{2} \cong 1,41, \quad (3.55)$$

т. е. частота колебаний молекулы водорода в $\sqrt{2}$ раз больше частоты колебаний молекулы дейтерия. Действительно, сравнение частот колебаний этих молекул, приведенных в табл. 3.1, показывает, что их отношение равно 1,41, что совпадает с (3.55). Если сравнить различие частот колебаний в молекулах Cl_2^{35} и Cl_2^{37} , то оно будет небольшим, так как отношение частот колебаний близко к единице:

$$\frac{\tilde{\nu}_e^{Cl_2^{35}}}{\tilde{\nu}_e^{Cl_2^{37}}} = \sqrt{\frac{18,5}{17,5}} = 1,028. \quad (3.56)$$

При частоте колебаний Cl_2^{35} , равной 560 см^{-1} , это различие составит 16 см^{-1} , а разница в частотах для водорода ($\tilde{\nu}_e^{H_2} = 4401 \text{ см}^{-1}$) и дейтерия ($\tilde{\nu}_e^{D_2} = 3118 \text{ см}^{-1}$) составляет 1283 см^{-1} .

Рассмотрим в общем случае более подробно отношение изотопических частот ρ . Обозначим массы атомов в изотопически незамещенной молекуле через m_1 и m_2 , а в изотопически замещенной – через m'_1 и m'_2 . Тогда выражение

$$\rho = \frac{\tilde{\nu}'_e}{\tilde{\nu}_e} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu'}} = \sqrt{\frac{m_1 m_2 (m'_1 + m'_2)}{m'_1 m'_2 (m_1 + m_2)}}. \quad (3.57)$$

В случае изотопического замещения лишь одного из атомов (например, $m_2 = m'_2$) получим

$$\rho = \sqrt{\frac{m_1(m'_1 + m_2)}{m'_1(m_1 + m_2)}}. \quad (3.58)$$

При дейтерировании двухатомной молекулы соотношение (3.58) можно переписать следующим образом:

$$\rho = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{2 + m_2}{1 + m_2} \right)}, \quad (3.59)$$

где m_2 – масса атома, отличного от водорода. Когда эта масса достаточно велика, т. е. $m_2 \gg m_1$, то величина ρ будет стремиться к своему предельному значению $\sqrt{1/2} = 0,707$. Этот результат физически понятен, так как при большой массе m_2 практически колеблется только атом водорода (m_1).

Для случая, когда массы изотопов будут мало отличаться друг от друга (например, Cl_2^{35} и Cl_2^{37}), изменение частот колебаний будет невелико, т. е. ρ будет мало отличаться от единицы. Пусть $m_1 = m_2$ и $m'_1 = m'_2$, но $m'_2 = m_1 + \Delta$, где Δ есть разность в изотопических массах. На основании (3.57) получим

$$\rho = \sqrt{\frac{1}{1 + \Delta/m_1}} \cong 1 - \frac{\Delta}{m_1}, \quad (3.60)$$

т. е. относительное изменение частот порядка Δ/m_1 . Для указанных молекул это отличие равно 0,057. Необходимо при этом отметить, что различие в частотах колебаний изотопных молекул в обертонах выше, чем у основных тонов, и это различие тем больше, чем выше порядок обертона.

Метод изотопических замещений оказывается очень полезным при рассмотрении колебаний многоатомных молекул, так как позволяет относить полученные в ИК-спектре полосы к колебаниям соответствующих групп атомов в сложной молекуле.

В заключение необходимо отметить, что изотопическое замещение одного из атомов в двухатомной молекуле может приводить к появлению полос в ИК-спектре поглощения для молекул, не обладающих дипольным моментом и относящихся к симметрии $D_{\infty h}$. Если молекула состоит из разных изотопов (например, HD и Cl^{37} , Cl^{35}), то колебание у этой молекулы происходит несимметричным образом и возникает переменный дипольный момент, обуславливающий поглощение ИК-радиации. Симметрия молекулы при этом нарушается колебаниями, которые не являются полностью симметричными. Только при одинаковых ядрах двухатомная мо-

лекула при колебаниях сохраняет симметрию $D_{\infty h}$; при этом она не будет поглощать или испускать ИК-радиацию. Чем больше различие в массах колеблющихся атомов, тем больше асимметрия колебаний и тем интенсивнее соответствующая полоса в ИК-спектре.

Эффект изотопного замещения в колебательных спектрах дает чувствительный и довольно точный метод обнаружения изотопов и измерения их относительных количеств путем измерения интенсивностей линий.

3.6. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

3.6.1. Общая характеристика колебательно-вращательных спектров двухатомной молекулы

Величины колебательных квантов ($100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) на два порядка больше величин вращательных квантов ($1\text{--}10\text{ см}^{-1}$). Поэтому возбуждение колебательных уровней энергии всегда сопровождается изменением вращательной энергии молекулы, что приводит к возникновению колебательно-вращательного спектра, т. е. происходит одновременное возбуждение как колебаний, так и вращений молекулы. Так как изменения вращательной энергии малы по сравнению с изменениями колебательной энергии, то в спектрах получаются полосы, которые соответствуют определенному колебательному переходу и структура которых обусловлена вращательными переходами, т. е. колебательно-вращательные полосы. Вращательную структуру колебательных полос можно разрешить, применяя приборы с высокой разрешающей способностью (большая дисперсия) и при записи спектров газовых образцов. В этом случае вращательные полосы распадаются на ряд отдельных линий, соответствующих отдельным вращательным переходам.

Изменение внутренней энергии молекулы $\Delta E_{\text{вн}}$ можно представить как изменение ее колебательной $\Delta E_{\text{кол}}$ и вращательной $\Delta E_{\text{вр}}$ энергий. Пусть колебательный переход происходит между нижним и верхним колебательными уровнями, а внутренняя энергия нижнего состояния будет представляться суммой колебательной и вращательной энергий

$$E''_{\text{вн}} = E''_0 + B''_0 J''(J'' + 1). \quad (3.61)$$

Аналогичную формулу можно записать и для верхнего колебательно-го уровня:

$$E'_{\text{вн}} = E'_0 + B'_0 J'(J' + 1). \quad (3.62)$$

В формулах (3.61) и (3.62) знак «''» относится к нижнему, а «'» – к верхнему колебательному уровню. Связь колебаний с вращениями вы-

ражается в том, что вращательная постоянная B_v оказывается зависящей от колебательного квантового числа v . Эта зависимость приближенно выражается формулой

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2), \quad (3.63)$$

где α_e – постоянная, отношение которой к B_e имеет такой же порядок, как и постоянная ангармоничности x_e , т. е. не превышает нескольких сотых; B_e – вращательная постоянная, соответствующая равновесному расстоянию между атомами.

Зависимость вращательной постоянной от колебательного (v) квантового числа обусловлена изменением момента инерции молекулы при возбуждении колебаний. Действительно, при возбуждении высоких колебательных уровней двухатомной молекулы ее равновесное расстояние увеличивается, что приводит к увеличению вращательного момента (I) и соответственно к уменьшению вращательной постоянной B . Например, для молекулы CO значения вращательных постоянных для $v = 0$ и $v = 1$ соответственно равны $B_0 = 1,915 \text{ см}^{-1}$ и $B_1 = 1,898 \text{ см}^{-1}$, что соответствует величине $\alpha_e = 0,0175 \text{ см}^{-1}$ (отношение $\alpha/B = 0,009$, постоянная ангармоничности x_e для этой молекулы равна 0,0061).

Для выяснения общего характера вращательной структуры колебательного спектра воспользуемся независимостью колебательной и вращательной энергии молекулы в предположении жесткости вращения молекулы. Вычислим разность значений энергии между двумя колебательно-вращательными уровнями:

$$\Delta E_{v',v''}^{J',J''} = E'_{\text{вн}} - E''_{\text{вн}} = E'_v - E''_v + B'_v J'(J' + 1) - B''_v J''(J'' + 1). \quad (3.64)$$

Если измерять энергию в см^{-1} , то эта разность даст частоту чисто колебательного перехода $\tilde{\nu}_0^{\text{кол}}$, которая получилась бы при $J' = J'' = 0$, и частоты вращательных переходов

$$\tilde{\nu}_{\text{вр}} = B'_v J'(J + 1) - B''_v J''(J'' + 1). \quad (3.65)$$

В силу запрета переходов $J' = J'' = 0$ (даже при правиле отбора $\Delta J = 0$) нулевая линия чисто колебательного перехода не может наблюдаться, и ее положение определяется расчетом. Вращательная структура колебательной полосы определяется выражением (3.65). Существенная разница выражения (3.65) по сравнению с аналогичным выражением (2.17) для чисто вращательных спектров заключается в том, что в выражении (3.65) B'_v и B''_v относятся к разным колебательным состояниям молекулы, в то время как в чисто вращательных спектрах постоянная B относилась к од-

ному колебательному состоянию. Влияние центробежного растяжения на величину B в чисто вращательных спектрах для небольших J мало, и им будем пренебрегать. Отличие B'_0 от B''_0 в формуле (3.65), определяемой зависимостью вращательной постоянной от колебательного квантового числа v , более существенно. Согласно правилам отбора по вращательному квантовому числу J могут комбинировать между собой соседние вращательные уровни, относящиеся к различным колебательным состояниям, одинаковые вращательные уровни (кроме уровней $J' = J'' = 0$) и вращательные уровни через один, т. е. $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1, \pm 2$. Заданному значению ΔJ будет соответствовать ряд переходов, отличающихся J' и соответственно J'' . Совокупность вращательных линий при таких переходах называют ветвью соответствующей полосы. Эти ветви принято обозначать латинскими буквами в зависимости от ΔJ :

$$\Delta J = J' - J'' = -2 \text{ (O-ветвь);}$$

$$\Delta J = J' - J'' = -1 \text{ (P-ветвь);}$$

$$\Delta J = J' - J'' = 0 \text{ (Q-ветвь);}$$

$$\Delta J = J' - J'' = +1 \text{ (R-ветвь);}$$

$$\Delta J = J' - J'' = +2 \text{ (S-ветвь).}$$

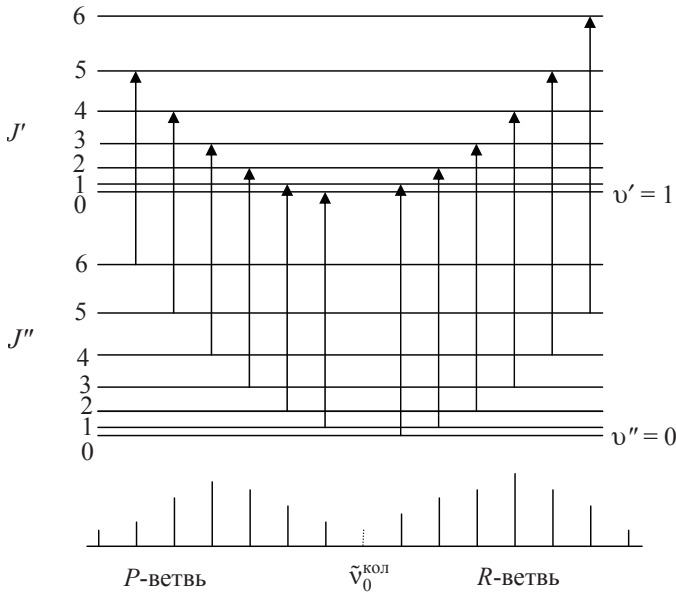
Одни из таких ветвей будут обнаруживаться в спектрах ИК-поглощения и испускания, другие – в спектрах КР. Для всех этих переходов с изменением дипольного момента ΔJ будет изменяться на ± 1 , т. е. будут обнаруживаться R - и P -ветви (иногда может обнаруживаться Q -ветвь, если в нормальном состоянии двухатомная молекула будет обладать электронным орбитальным моментом, отличным от нуля). В спектрах КР наблюдаются Q -, S - и O -ветви. Рассмотрим характеристики ветвей для ИК-поглощения.

3.6.2. Колебательно-вращательные спектры ИК-поглощения

Колебательно-вращательные спектры, соответствующие дипольным переходам в ИК-области, подвержены следующим правилам отбора для вращательного квантового числа:

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1. \quad (3.66)$$

Это правило отбора относится к молекулам, не обладающим в нижнем электронном состоянии механическим моментом (преимущественно сюда относятся молекулы, находящиеся в Σ -состоянии). Колебательные полосы таких молекул будут состоять из R -ветви, т. е. совокупности линий, для которых $\Delta J = J' - J'' = 1$, и P -ветви, т. е. совокупности линий, для которых $\Delta J = J' - J'' = -1$.



3.15. Схема переходов, дающих в ИК-спектре поглощения двухатомной молекулы R - и P -ветви

Схема переходов, дающих колебательно-вращательную полосу для R - и P -ветвей в ИК-спектре поглощения, показана на рис. 3.15. Частоты R -ветви всегда расположены в коротковолновую сторону от частоты $\tilde{\nu}_0^{\text{кол}}$, а частоты P -ветви расположены с длинноволновой стороны.

Выражая $\Delta E = E'_{\text{вн}} - E''_{\text{вн}}$ и частоты переходов в одних и тех же единицах (см^{-1}), получим соответствующие формулы для R -ветви ($J' - J'' = 1$):

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^R = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + B'_\nu J'(J' + 1) - B''_\nu J''(J'' + 1), \quad (3.67)$$

или, выражая J'' через J' ($J'' = J' - 1$):

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^R = \nu_0^{\text{кол}} + (B'_\nu + B''_\nu)J' + (B'_\nu - B''_\nu)J'^2, \quad (3.68)$$

где $J' = 1, 2, 3, \dots$ (см. рис. 3.15).

Аналогично получим, если произвести замену J' через J'' ($J' = J'' + 1$):

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^R = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + 2B'_\nu + (3B'_\nu - B''_\nu)J'' + (B'_\nu - B''_\nu)J''^2, \quad (3.69)$$

где $J' = 0, 1, 2, 3, \dots$

Формулы (3.68) и (3.69) дают ряд линий с частотами $\tilde{\nu} > \tilde{\nu}_0^{\text{кол}}$, которые при $B'_v = B''_v$ были бы равноотстоящими, но в силу наличия квадратичного члена с $B'_v < B''_v$ будут сходиться. При $B'_v > B''_v$ линии расходились бы. Для колебательно-вращательных спектров имеет место именно первый случай $B'_v < B''_v$, так как $v' > v''$.

Аналогичную картину распределения линий вращательной структуры имеем для P -ветви ($J' - J'' = -1$):

$$\tilde{\nu}_{v,J}^P = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} - (B'_v + B''_v)J'' + (B'_v - B''_v)J''^2, \quad (3.70)$$

если выражать J' через J'' (здесь $J'' = 1, 2, 3, \dots$). Можно получить и другую формулу

$$\tilde{\nu}_{v,J}^P = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} - 2B''_v - (3B''_v - B'_v)J' + (B'_v - B''_v)J'^2, \quad (3.71)$$

если выразить J'' через J' . Формулы (3.70) и (3.71) также дают ряд линий с $\tilde{\nu} < \tilde{\nu}_0^{\text{кол}}$, которые при $B'_v = B''_v$ были бы равноотстоящими, а в силу наличия квадратичного члена с $B'_v < B''_v$ будут расходиться (при $B'_v > B''_v$ они сходились бы). Проанализируем формулы (3.68) и (3.70), которые подобны по своей записи, если J' и J'' принимают значения 1, 2, 3, Разница этих формул состоит только в знаке линейного члена. Если в формуле (3.68) принять $J' = m$, где $m = 1, 2, 3, \dots$, а в равенстве (3.70) положить $J'' = -m$, то обе формулы становятся одинаковыми и их можно записать в виде

$$\tilde{\nu}_{v,J}^{R,P} = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2, \quad (3.72)$$

где $m = 1, 2, 3, \dots$ для R -ветви; $m = -1, -2, -3, \dots$ для P -ветви. В соответствии со знаком m R -ветвь часто называют положительной, а P -ветвь – отрицательной. Зная расстояния между линиями P - и R -ветвей, можно по формулам (3.73) и (3.70) приблизительно оценить вращательную постоянную, а затем найти равновесное расстояние r_e . Колебательно-вращательный спектр ИК-поглощения молекулы HCl приведен на рис. 3.16. Применяя формулу (3.72), нужно всегда помнить, что $m > 0$ соответствует значению вращательного квантового числа $J = J'$ для верхнего колебательного уровня, а $m < 0$ – значению квантового числа $J = J''$ для нижнего, так что симметрия формулы (3.72) не является полной. На рис. 3.16 линии R -ветви расположены справа от колебательной частоты $\tilde{\nu}_0^{\text{кол}}$, а P -ветви – слева. Нулевая линия $\tilde{\nu}_0^{\text{кол}}$, отсутствующая в колебательно-вращательном спектре, соответствует случаю $m = 0$. В случае $B'_v = B''_v$ формула (3.72) упрощается и принимает вид

$$\tilde{\nu}_{v,J}^{R,P} = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + 2Bm. \quad (3.73)$$

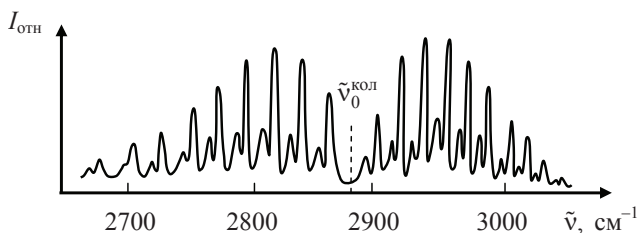


Рис. 3.16. Колебательно-вращательный спектр молекул HCl^{35} – 75 %, HCl^{37} – 25 %

Выражение (3.73) дает равноотстоящие линии, симметрично расположенные относительно чисто колебательной полосы $\tilde{\nu}_0^{\text{кол}}$.

В случае двухатомных молекул, у которых электронный момент количества движения не равен нулю, наряду с R - и P -ветвью появляется Q -ветвь (нулевая) ($\Delta J = J' - J'' = 0$). Для Q -ветви получим ($J = J' = J''$)

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^Q = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + (B'_\nu - B''_\nu)J(J+1). \quad (3.74)$$

Так как разность $(B'_\nu - B''_\nu)$ мала по сравнению с B'_ν и B''_ν , то линии Q -ветви расположены в длинноволновую сторону от $\tilde{\nu}_0^{\text{кол}}$ $B'_\nu < B''_\nu$ и при малой дисперсии регистрируемого прибора сливаются в одну узкую полосу.

3.6.3. Колебательно-вращательные спектры КР

Для спектров КР имеет место правило отбора по вращательному квантовому числу J :

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 2. \quad (3.75)$$

Поэтому в спектре КР наряду с Q -ветвью, состоящей из близкорасположенных линий, будем получать S -ветвь и O -ветвь, для которых соответственно $\Delta J = J' - J'' = +2$ и $\Delta J = J' - J'' = -2$.

Выведем общие формулы для положения линий O -, S - и Q -ветвей. В общем выражении для разности вращательных подуровней ветви

$$\tilde{\nu}_{\nu, J} = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + B'_\nu J'(J'+1) - B''_\nu J''(J''+1) \quad (3.76)$$

подставим вместо J'' выражение через J' из формулы $J' - J'' = -2$. После этого получим

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^0 = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} - 6B''_\nu - (5B''_\nu - B'_\nu)J' - (B''_\nu - B'_\nu)J'^2, \quad (3.77)$$

где $J' = 0, 1, 2, \dots$

Из анализа формулы (3.77) следует, что линии O -ветви располагаются в низкочастотную сторону от чисто колебательной полосы $\tilde{\nu}_0^{\text{кол}}$ и будут слегка расходиться вследствие наличия положительного квадратичного члена $(B''_0 - B'_0)J'^2$, так как $B''_0 > B'_0$. Аналогичное выражение можно записать для линий S -ветви, если в формуле (3.76) J' заменить на J'' . Итак, если $J' = J'' + 2$, то

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^S = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + 6B'_0 + (5B'_0 - B''_0)J'' + (B'_0 - B''_0)J''^2, \quad (3.78)$$

где $J'' = 0, 1, 2, \dots$, т. е. линии S -ветви будут располагаться в коротковолновую сторону от чисто колебательной полосы и слегка сходятся в силу наличия квадратичного члена $(B'_0 - B''_0)J''^2$ (так как $B'_0 > B''_0$). Четвертое слагаемое в формуле (3.78) всегда отрицательно, что и приводит к небольшому схождению линий S -ветви при больших J'' (рис. 3.17), где приведены спектры КР молекулы HCl).

Почему в случае O -ветви выражается J'' через J' , а в случае S -ветви, наоборот, J' через J'' . Это следует из того, что как в первом случае для O -ветви, так и во втором случае для S -ветви вращательное квантовое число начинается с нуля (в соответствии с $\Delta J = \pm 2$). Если бы в формулу (3.77) ввели J'' , а не J' , то J'' изменялось бы от 2 и более, чтобы удовлетворить правилу отбора $(J' - J'') = 2$. Для линий Q -ветви ($J' = J'' = J$) будем иметь выражение

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^Q = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + (B'_0 - B''_0)J(J+1). \quad (3.79)$$

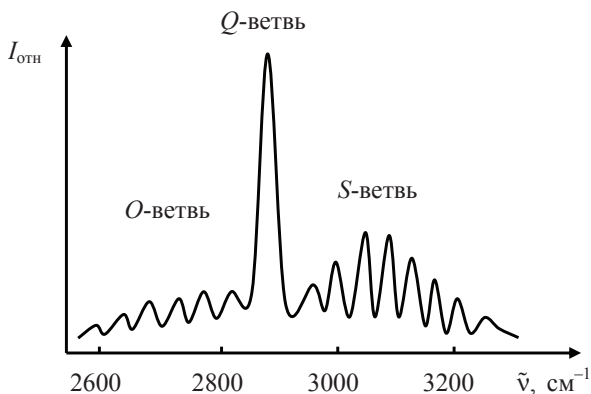


Рис. 3.17. Колебательно-вращательный спектр КР молекулы HCl (газ при давлении 19 атм)

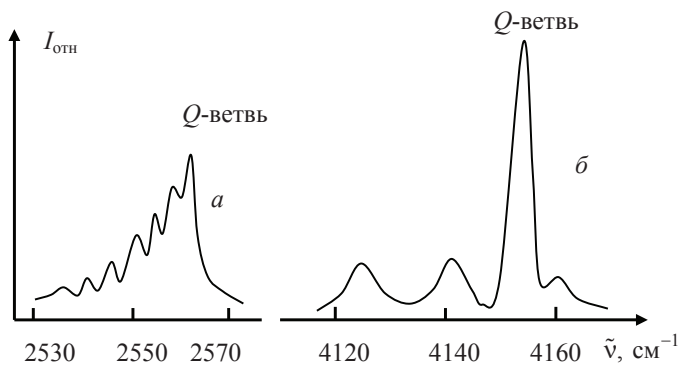


Рис. 3.18. Структура Q -ветви в колебательно-вращательном спектре КР NH_3 (а) и водорода (б)

Далее, считая, что $B'_0 < B''_0$, линии Q -ветви будут располагаться в длинноволновую сторону от полосы чисто колебательного перехода и могут налагаться на линии O -ветви.

Наиболее интенсивными в спектре КР будут линии Q -ветви (см. рис. 3.17), но так как $B''_0 - B'_0$ мало отличается от B'_0 , то линии Q -ветви располагаются очень густо и при малой дисперсии прибора не разрешаются или разрешаются слабо (рис. 3.18, а).

Спектр КР Q -ветви молекулы водорода в увеличенном масштабе приводится на рис. 3.18, б. Для вещества, находящегося в твердом или жидком состоянии, как спектры КР, так и спектры ИК-поглощения состоят из одной широкой полосы без следов какой-либо структуры.

Для выяснения общего характера расположения ветвей вращательных линий в спектрах КР рассмотрим более упрощенный вариант частотных зависимостей ветвей. Пусть $B''_0 \cong B'_0 = B$. Тогда ветви запишутся следующим образом:

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^0 = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} - 6B - 4BJ', \quad (3.80)$$

где $J' = 0, 1, 2, \dots$, т. е. линии O -ветви представляют собой равноотстоящие линии с разностью $4B$. Только нулевая линия ($J' = 0$) отстоит от чисто колебательной полосы на расстоянии $6B$.

Аналогично для S -ветви получим

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^S = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + 6B + 4BJ', \quad (3.81)$$

где $J = 0, 1, 2, 3, \dots$, т. е. линии S -ветви представляют собой равноотстоящие линии, распространяющиеся в область больших частот (расстояние между линиями равно $4B$). Нулевая линия отстоит от центра колебательной полосы на $6B$ в сторону увеличения частот.

3.6.4. Интенсивности линий вращательной структуры в ИК-спектрах поглощения

Интенсивность линий R - и P -ветвей зависит не только от изменения дипольного момента (вероятности перехода), но и от относительного числа молекул, находящихся на соответствующем вращательном уровне, который является начальным для поглощения. Относительная заселенность вращательных уровней энергии определяется соотношением Больцмана с учетом вырождения указанных подуровней

$$n_J = n_0(2J + 1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}. \quad (3.82)$$

При малых значениях экспоненциального множителя, как это видно из (3.82), $(BJ(J+1) \ll kT)$ населенность вращательных уровней сначала растет за счет множителя $2J + 1$, а затем начинает довольно быстро убывать при $(BJ(J+1) \gg kT)$ за счет экспоненциального множителя. Это приведет к тому, что населенность уровней энергии как функция вращательного числа J будет иметь максимум при определенном значении J .

Поскольку распределение интенсивностей в R - и P -ветвях не будет симметричным, так как переходы для R -ветви происходят с первого нулевого вращательного подуровня на первый вращательный подуровень более высокого колебательного состояния, то линии P -ветви, наоборот, получаются при переходах с первого вращательного подуровня нижнего состояния на нулевой вращательный подуровень верхнего состояния ($\Delta J = J' - J'' = -1$). Поэтому линии P -ветви будут менее интенсивны, чем линии R -ветви (рис. 3.19). Чтобы определить, для какого J приходится максимум интенсивности в R - или P -ветви, необходимо продифференцировать n_J по J и приравнять производную к нулю. Из полученного соотношения найдем J_{\max} , при котором линии ветви будут иметь максимальную интенсивность. Действительно,

$$\frac{dn_J}{dJ} = 2n_0 e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} + n_0(2J + 1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} \left[-\frac{B}{kT}(2J + 1) \right] = 0. \quad (3.83)$$

Из полученного выражения находим, что

$$J_{\max} \cong \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2}$$

или приближенно

$$J_{\max} \cong \sqrt{\frac{kT}{2B}}. \quad (3.84)$$

Для молекулы HCl при комнатной температуре это значение приходится на вращательное квантовое число, равное трем, а для молекулы CO оно равно ~ 7 . Относительное распределение интенсивности линий в R - и P -ветвях молекулы HCl приведено на рис. 3.19.

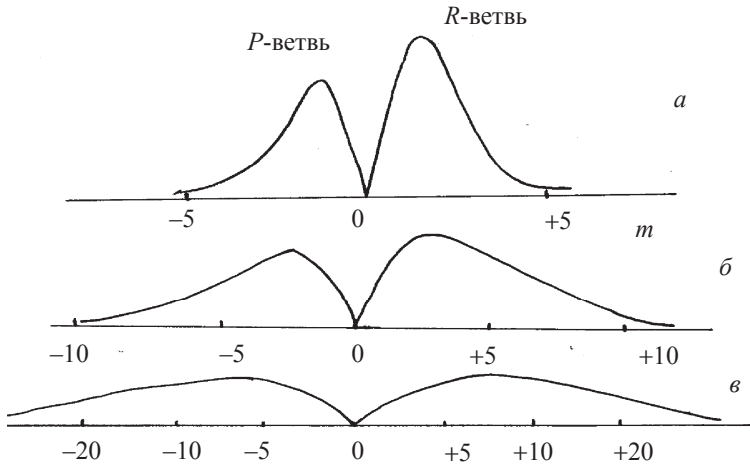


Рис. 3.19. Распределение интенсивности линий в R- и P-ветвях колебательно-вращательного спектра ИК-поглощения двухатомной молекулы в зависимости от температуры: а – 100 К; б – 300 К; в – 1000 К

С увеличением температуры молекул интенсивности линий в ветвях расплываются, а сами интенсивности уменьшаются (рис. 3.19). Расстояние между максимумами линий в полосе $\Delta\tilde{\nu} \sim \sqrt{T}$. Для приблизительной оценки величины B из неразрешенных спектров ИК-поглощения воспользуемся формулой (3.73) для частот R- и P-ветвей, в которую вместо m подставим J_{\max} . Тогда для частоты линии, имеющей максимальную интенсивность, получим

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^{R_{\max}} = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + 2B\sqrt{\frac{kT}{2B}}. \quad (3.85)$$

Аналогично для линии P-ветви будем иметь

$$\tilde{\nu}_{\nu, J}^{P_{\max}} = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} - 2B\sqrt{\frac{kT}{2B}}. \quad (3.86)$$

Тогда разность между максимумами этих линий в полосах равна

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + 2B\sqrt{\frac{kT}{2B}} - \tilde{\nu}_0^{\text{кол}} + 2B\sqrt{\frac{kT}{2B}} = 4B\sqrt{\frac{kT}{2B}}$$

или

$$\Delta\tilde{\nu} = 4B\sqrt{\frac{kT}{2B}}. \quad (3.87)$$

Из последнего выражения легко находится приблизительное значение вращательной постоянной

$$B = \frac{(\Delta\tilde{\nu})^2}{8kT}. \quad (3.88)$$

Глава 4 КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

4.1. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СТЕПЕНИ СВОБОДЫ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Двухатомная молекула имеет одну колебательную степень свободы и хорошо моделируется гармоническим или ангармоническим осциллятором. Спектр гармонического осциллятора состоит из одной полосы (линии) с частотой $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, где k – квазиупругая постоянная; μ – приведенная масса молекулы, равная $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$; c – электродинамическая постоянная, равная $3 \cdot 10^{10}$ см/с. Спектр ангармонического осциллятора, кроме основной частоты $\tilde{\nu}_0$, характеризуется набором обертонов, примерно равных $2\tilde{\nu}_0$, $3\tilde{\nu}_0$ и т. д.

Многоатомная молекула характеризуется большим разнообразием колебательных движений, поэтому ее колебательный спектр состоит из целого набора полос. Интенсивность, поляризация и частоты полос отражают строение и свойства молекулы.

Атомы в молекуле связаны между собой силами взаимодействия, обусловленными перераспределением электронной плотности, и образуют единую электрическую систему, состоящую из положительно заряженных ядер и движущихся между ними электронов. В состоянии равновесия, характеризованного минимумом потенциальной энергии, ядра атомов будут совершать движения (колебания) около положения равновесия. Число таких колебаний в молекуле равно числу колебательных степеней свободы. Подсчитать это число (n) можно следующим образом. Чтобы характеризовать положение N частиц (N атомов в молекуле) в пространстве, достаточно задать положение каждой частицы тремя декартовыми координатами. В этом случае говорят, что каждая частица характеризуется тремя степенями свободы, т. е. она может перемещаться в трехмерном простран-

ве в трех независимых направлениях. Если молекула содержит N атомов, которые можно рассматривать как N материальных точек, то их положение в пространстве можно задать, если ввести $3N$ декартовых координат. Таким образом, N атомов могут иметь $3N$ независимых движений. Переходя только к внутренним движениям, следует исключить те координаты, которые будут характеризовать движение молекулы как целое. Молекула как целое имеет три степени свободы поступательного движения (положение центра тяжести молекулы характеризуется тремя координатами) и три степени свободы вращательного движения. Для линейной молекулы вращение вокруг оси, соединяющей ядра атомов, во внимание не принимается, так как этот вид вращения не меняет положения ядер (их считают точечными). Таким образом, для линейной молекулы достаточно двух вращательных координат, чтобы описать ее вращение в пространстве. В общем случае многоатомной молекулы необходимо введение трех вращательных координат (например, трех углов Эйлера (θ , φ , χ), характеризующих положение вращающейся системы в пространстве). Поэтому для независимых движений атомов в молекуле по отношению друг к другу получим $n = 3N - 6$ ($(3N - 5)$ для линейных молекул) перемещений, при которых центр тяжести и оси симметрии молекулы остаются неподвижными. Говорят, что многоатомная молекула характеризуется $3N - 6$ (линейная $3N - 5$) колебательными степенями свободы, т. е. имеет $n = 3N - 6$ (для линейной молекулы $3N - 5$) независимых колебаний.

Например, нелинейная трехатомная молекула ($3 \cdot 3 - 6 = 3$) характеризуется тремя колебаниями, а двухатомная молекула ($2 \cdot 3 - 6 = 0$) – одним колебанием.

4.2. КОЛЕБАНИЯ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ В КЛАССИЧЕСКОМ СЛУЧАЕ

Для описания движений атомов в молекуле в классической теории пользуются представлением смещения атомов в молекуле, при которых силы, возвращающие атомы в состояние равновесия, пропорциональны величинам смещений и направлены в сторону равновесного положения. Согласно законам механики система в этом случае совершает гармонические колебания.

В качестве величин, определяющих смещение атомов в молекуле от равновесных положений, вводят n независимых параметров (колебатель-

ных координат) q_1, q_2, \dots, q_n , характеризующих изменения межъядерных расстояний и валентных углов по отношению к состоянию равновесия, т. е. $q_1 = r_1 - r_{1e}, q_2 = r_2 - r_{2e}, \dots, q_n = q_{ne}$, где r_e означает равновесное положение данного атома; значок n пробегает все колебательные степени свободы молекулы.

Кинетическая T и потенциальная V энергии молекулы при малых колебаниях выражаются через колебательные координаты следующим образом:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,k}^n A_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k, \quad (4.1)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,k}^n K_{ik} q_i q_k, \quad (4.2)$$

где \dot{q}_i и \dot{q}_k – скорости движения атомов; q_i и q_k – величины смещений i -го и k -го атомов из положения равновесия; A_{ik} – величина, зависящая от масс колеблющихся атомов и их расположения в пространстве (кинематические коэффициенты); K_{ik} – квазиупругая постоянная, возникающая при изменении положения i -го и k -го – атомов; i и k независимо принимают значения от 1 до n (число колебательных степеней свободы). A_{ik} являются симметричными по индексам, так как эти величины служат коэффициентами перед численно равными величинами $q_i q_k$ и $q_k q_i$.

Для небольших смещений из положения равновесия потенциальную энергию V можно разложить в степенной ряд по степеням свободы q_i :

$$\begin{aligned} V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_k} \right)_0 q_i q_k + \\ + \frac{1}{3!} \sum_{i,k,l} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_k \partial q_l} \right)_0 q_i q_k q_l + \dots \end{aligned} \quad (4.3)$$

Можно выбрать систему координат так, чтобы равновесное значение потенциальной энергии V_0 равнялось нулю. Тогда формула (4.3) значительно упростится. Кроме того, в состоянии равновесия все q_i и $(\partial V / \partial q_i)_0 = f_i = 0$, где f_i – квазиупругая сила, действующая на i -ю связь.

Для достаточно малых амплитуд колебаний можно пренебречь высшими членами разложения, в которые входят q в третьей, четвертой и высших степенях. После этого получим

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_k} \right)_0 q_i q_k, \quad (4.4)$$

венства (4.9) в систему дифференциальных уравнений (4.8) позволяет получить систему алгебраических уравнений вида

$$\sum_k (-\omega^2 A_{ik} + K_{ik}) q_0^k = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (4.10)$$

Это система однородных линейных алгебраических уравнений относительно n неизвестных амплитуд колебаний q_0^k . В развернутом виде данную систему можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} &(-\omega^2 A_{11} + K_{11})q_1^0 + (-\omega^2 A_{12} + K_{12})q_2^0 + \dots + (-\omega^2 A_{1k} + K_{1k})q_k^0, \\ &(-\omega^2 A_{21} + K_{21})q_1^0 + (-\omega^2 A_{22} + K_{22})q_2^0 + \dots + (-\omega^2 A_{2k} + K_{2k})q_k^0, \\ &\dots\dots\dots \\ &(-\omega^2 A_{i1} + K_{i1})q_1^0 + (-\omega^2 A_{i2} + K_{i2})q_2^0 + \dots + (-\omega^2 A_{ik} + K_{ik})q_k^0. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Условием разрешимости системы (4.11) является равенство нулю определителя, составленного из коэффициентов при неизвестных амплитудах, т. е.

$$|K_{ik} - \omega^2 A_{ik}| = 0. \quad (4.12)$$

В развернутом виде этот определитель будет выглядеть так:

$$\begin{vmatrix} K_{11} - \omega^2 A_{11} & K_{12} - \omega^2 A_{12} & \dots & K_{1k} - \omega^2 A_{1k} \\ K_{21} - \omega^2 A_{21} & K_{22} - \omega^2 A_{22} & \dots & K_{2k} - \omega^2 A_{2k} \\ \dots\dots\dots \\ K_{i1} - \omega^2 A_{i1} & K_{i2} - \omega^2 A_{i2} & \dots & K_{ik} - \omega^2 A_{ik} \end{vmatrix} = 0. \quad (4.13)$$

Уравнение (4.12) называется характеристическим. Оно в общем случае имеет n различных вещественных положительных корней ω_α^2 ($\alpha = 1, 2, \dots, n$). Величины ω_α^2 , определяемые из этого уравнения, называются собственными частотами колебаний молекулы. Только для этих значений ω_α^2 в системе (4.11) получают ненулевые значения q_k^0 . Определив одно из значений ω_α^2 , обращающих детерминант (4.12) в нуль, можно найти коэффициенты в уравнениях (4.11) перед неизвестными q_k^0 . Это позволит получить решения системы (4.10) в виде $q_{k\alpha}^0$, где индекс α указывает на соответствие с

данным значением $\omega_{k\alpha}^2$. Однако система уравнений (4.10) не определяет однозначно $q_{k\alpha}^0$, а только их отношения. Если принять значение одной из амплитуд колебаний за единицу (например, $q_{1\alpha}^0 = 1$), то получим набор значений амплитуд $q_{2\alpha}^0$, $q_{3\alpha}^0$ и т. д. в условных единицах. Каждый корень определителя (4.12) соответствует набору амплитуд $q_{k\alpha}^0$ и, следовательно, решению (4.10) исходных уравнений движения.

Если все частоты ω_α найдены из корней определителя (4.12) (в предположении, что коэффициенты A_{ik} и K_{ik} известны), то из (2.10) можно рассчитать все коэффициенты q_k^0 (амплитуды колебаний).

Исследуем характер полученных решений. Из уравнения (4.9) следует, что каждый атом колеблется около своего положения равновесия по закону простого гармонического движения с амплитудой q_{ik}^0 , частотой ω_k и фазой φ_α . Частота и фаза, соответствующие данному решению векового уравнения, одинаковы для каждой координаты. Амплитуды смещений всех атомов, вообще говоря, различны. Каждому значению ω_α векового определителя (4.12) соответствует свой набор амплитуд q_{ik}^0 , характеризующий форму колебания.

Поскольку фаза и частота одинаковы, то все атомы достигают положения максимальных смещений в одно и то же время и в одно и то же время проходят свои равновесные положения. Колебание, имеющее указанные характеристики, называется нормальным, а частота этого колебания – нормальной или фундаментальной.

Рассмотренные случаи решения системы уравнений (4.8) представляют собой частные решения. В общем случае изменение во времени каждой координаты q_k представляет собой совокупность одновременно происходящих гармонических колебаний с частотами $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_k$.

Изложенное выше справедливо в том случае, когда все частоты ω_k , допускаемые решением определителя (4.12), различны. Иногда, когда две или три частоты при решении уравнения (4.12) совпадают, говорят о дважды или трижды вырожденном нормальном колебании. Картина колебаний атомов в молекуле при этом усложняется. Известно, что при сложении двух колебаний одинаковой частоты, но различных амплитуд и фаз результирующее движение может представлять собой возвратно-поступательное движение по прямой, по эллипсу или по окружности.

4.3. НОРМАЛЬНЫЕ КООРДИНАТЫ И КОЛЕБАНИЯ

Как было показано ранее, значения кинетической и потенциальной энергии колеблющейся молекулы были выражены через произведение скоростей $\dot{q}_i \dot{q}_k$ и произведение $q_i q_k$ координат (см. п. 4.2). Однако характеристическое уравнение $|K_{ik} - \omega^2 A_{ik}| = 0$ и уравнение для нахождения амплитуд колебаний $\sum_{k=1}^n (K_{ik} - \omega^2 A_{ik}) q_k^0 = 0$ можно упростить, если ввести такое

преобразование координат, в результате которого все коэффициенты A_{ik} и K_{ik} обратятся в нуль для $i \neq k$ и останутся только те коэффициенты, для которых $i = k$. Можно показать математически, что такие координаты действительно существуют. Обозначим их через Q_1, Q_2, \dots, Q_n . Они определяются через координаты смещения q_k с помощью линейных уравнений

$$Q_i = \sum_{k=1}^n C_{ik} q_k, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n, \quad (4.14)$$

где C_{ik} – квадратная матрица, элементы которой подбираются так, чтобы в новых координатах кинетическая и потенциальная энергия имели вид

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n A'_{ii} \dot{Q}_i^2, \\ V &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n K'_{ii} Q_i^2. \end{aligned} \quad (4.15)$$

В развернутом виде это может быть записано так:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} (A'_{11} \dot{Q}_1^2 + A'_{22} \dot{Q}_2^2 + \dots + A'_{nn} \dot{Q}_n^2), \\ V &= \frac{1}{2} (K'_{11} Q_1^2 + K'_{22} Q_2^2 + \dots + K'_{nn} Q_n^2). \end{aligned} \quad (4.16)$$

Другими словами, в выражения для кинетической и потенциальной энергии в нормальных координатах входят только квадраты скоростей \dot{Q} и квадраты координат Q без перекрестных членов. С физической точки зрения это означает, что каждая такая координата изменяется независимо от других координат в процессе колебания.

Координаты Q_i , удовлетворяющие введенным выше условиям, называются нормальными координатами, а колебания молекулы, представленные в этих координатах, называются нормальными (главными) колебаниями.

Уравнение движения в этих координатах получится в виде, аналогичном (4.7), т. е. уравнение движения Ньютона в форме Лагранжа запишется в виде

$$\sum_{i=1}^n (A'_{ii}\ddot{Q}_i + K'_{ii}Q_i) = 0. \quad (4.17)$$

Итак, вместо (4.17) можно написать n уравнений по числу колебательных степеней свободы вида

$$\ddot{Q}_i + \frac{K'_{ii}}{A'_{ii}}Q_i = 0$$

или

$$\ddot{Q}_i + D'_{ii}Q_i = 0, \quad (4.18)$$

где $D'_{ii} = \frac{K'_{ii}}{A'_{ii}} = \omega_i^2$ – квадрат частоты собственных колебаний молекулы ($i = 1, 2, 3, \dots, n$). Как видно, уравнение (4.18) описывает гармонические колебания системы атомов в молекуле. Решение уравнения (4.18), как следует из теории гармонического осциллятора, можно записать в виде

$$Q_i = Q_i^0 \cos(\omega_i t + \delta_i), \quad (4.19)$$

где ω_i – частота, совпадающая с одной из частот колебаний молекулы; Q_i^0 и δ_i – амплитуда и фаза этого колебания.

Таким образом, из уравнения (4.18) видно, что колебания молекулы в нормальных координатах – это гармонические колебания, которые совершаются с собственными частотами ω_i . Уравнение движения в нормальных координатах для молекул распадается на n независимых уравнений гармонических колебаний. Каждая нормальная координата совершает независимое гармоническое колебание.

Матрицы кинетической и потенциальной энергии в нормальных координатах преобразуются к диагональной форме, а полная энергия

$$E = T + V = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} (A'_{ii}\dot{Q}_i^2 + K'_{ii}Q_i^2) = \sum_{i=1}^n E_i \quad (4.20)$$

равна сумме энергий E_i гармонических осцилляторов, колеблющихся по закону (4.19). Следовательно, любое колебательное движение системы (молекулы) может быть представлено как наложение нормальных колебаний с соответствующими амплитудами. Для наглядности формы колебаний часто изображают стрелками около атомов, передающими направления смещения при возбуждении одного из нормальных колебаний. Длина стрелки характеризует величину этих смещений.

4.4. МАЛЫЕ КОЛЕБАНИЯ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Для определения уровней энергии и волновых функций при колебаниях молекулы в квантовой механике необходимо решить уравнение Шрёдингера вида

$$\hat{H}\Psi = E_v\Psi. \quad (4.21)$$

Запись указанного уравнения для i -го нормального колебания будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial^2\Psi_i}{\partial Q_i^2} + \frac{8\pi^2\mu_i}{h^2}\left(E_v^i - \frac{1}{2}K_iQ_i^2\right)\Psi_i = 0, \quad (4.22)$$

причем

$$E_v = \sum_{i=1}^n E_v^i, \quad \Psi_v = \prod_{i=1}^n \Psi_i(Q_i). \quad (4.23)$$

Формула (4.22) представляет собой известное волновое уравнение для линейного гармонического осциллятора (здесь имеется в виду, что любое i -е нормальное колебание совершается по гармоническому закону). Значения энергии гармонического осциллятора определяются выражением

$$E_v^i = h\nu_i(\nu_i + 1/2), \quad (4.24)$$

где $\nu_i = 0, 1, 2, 3, \dots, n$; ν_i – колебательное квантовое число; ν_i – классическая частота (в с^{-1}) i -го нормального колебания.

Частота света, поглощаемого или излучаемого молекулой, равна

$$\nu_{v',v''} = \frac{E_{v'} - E_{v''}}{h}. \quad (4.25)$$

Переход из основного состояния (все $\nu'' = 0$) в состояние, в котором $\nu'_i = 1$, а все остальные ν'_i ($i \neq k$) равны нулю, соответствует поглощению частоты ν_k , являющейся частотой k -го нормального колебания. Согласно правилам отбора, для гармонического осциллятора в испускании и поглощении возможны лишь переходы с изменением квантового числа ν_k на ± 1 .

Таким образом, имеется важное соответствие между результатами квантовой и классической теорий. Для гармонического осциллятора частота квантового перехода между соседними колебательными уровнями в соответствии с правилами отбора совпадает с классической частотой колебаний. Поэтому в гармоническом приближении задача о нормальных колебаниях молекулы может решаться методами классической механики. Уровни энергии трехатомной молекулы воды приведены на рис. 4.1.

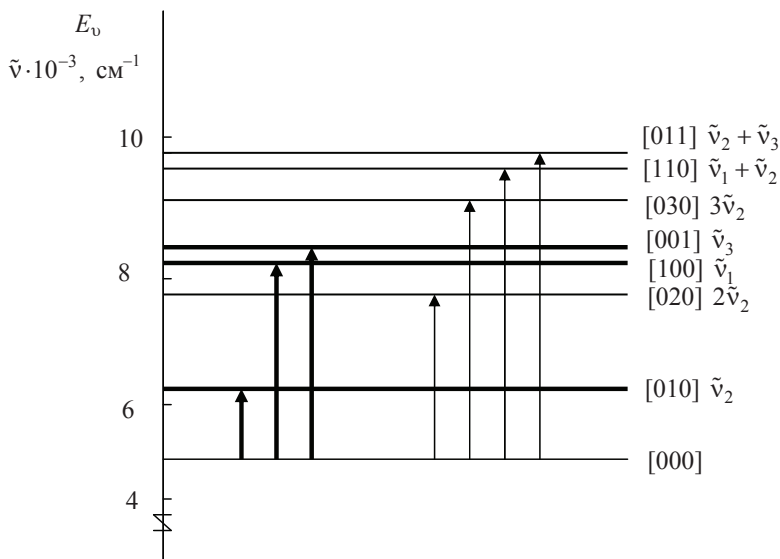


Рис. 4.1. Колебательные уровни энергии молекулы H_2O и переходы между ними

Она имеет три колебательные степени свободы и характеризуется тремя нормальными колебаниями $\tilde{\nu}_1 = 3657 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$ и $\tilde{\nu}_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$. Если все $\nu_i = 0$, то, согласно (4.24), получаем нулевую энергию колебаний $E_0^v = \sum_1^n 1/2 \tilde{\nu}_n$ (где $n = 1, 2, 3$), равную 4504 см^{-1} . Основ-

ные уровни энергии проведены более жирными линиями, а обертоновые и составные уровни – более тонкими. Переходы на составные и обертоновые уровни возможны при учете ангармонизма колебаний. Для колебаний многоатомной молекулы, так же как и для двухатомной, нужно учитывать ангармоничность, проявляющуюся тем сильнее, чем больше колебательная энергия, приходящаяся на отдельные нормальные колебания. Ангармоничность обусловлена отличием реальных сил в молекуле от квазиупругих. В связи с этим и потенциальная энергия молекулы не является чисто квадратичной функцией. С учетом ангармоничности колебаний энергия молекулы будет определяться формулой

$$E_{\nu_i, \nu_k} = \sum_i \tilde{\nu}_{ik} (\nu_i + 1/2) + \sum_{i,k} d_{ik} (\nu_i + 1/2)(\nu_k + 1/2), \quad (4.26)$$

содержащей наряду с линейными членами и квадратичные. Величина ангармоничности d_{ik} выражается в см^{-1} . Формула (4.26) отличается от ана-

логичной формулы для двухатомной молекулы тем, что она содержит не только диагональные члены типа $d_{ii}(v_i + 1/2)^2$, но и недиагональные – типа $d_{ik}(v_i + 1/2)(v_k + 1/2)$, характеризующие взаимное влияние нормальных колебаний. При наличии ангармоничности каждое нормальное колебание не только изменяется, но и перестает быть независимым друг от друга.

Коэффициенты d_{ik} малы по сравнению с частотами $\tilde{\nu}_{0i}$, отношение $d_{ik}/\tilde{\nu}_{0i}$ составляет несколько сотых, как и для двухатомных молекул.

Учет ангармоничности для многоатомных молекул представляет довольно трудную задачу, которая может быть решена для простейших многоатомных молекул. Он наиболее существен для молекул, содержащих атомы водорода (углеводороды, вода и др.).

Вследствие ангармоничности частоты переходов $v_i = 0 \rightarrow v_i = 1$, соответствующих отдельным нормальным колебаниям, не совпадают с нулевыми частотами ν_{0k} гармонических колебаний. Нулевая энергия колебаний равна

$$E_{0,0,\dots,0} = \frac{1}{2} \sum_i \tilde{\nu}_{0i} + \frac{1}{4} \sum_{ik} d_{ik}, \quad (4.27)$$

и частота перехода $v_i = 0 \rightarrow v_i = 1$ составляет

$$\tilde{\nu}_i = \tilde{\nu}_{0i} + 2d_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} d_{ij}. \quad (4.28)$$

В формуле (4.28) коэффициент d_{ii} характеризует ангармоничность данного колебания, а коэффициенты d_{ij} ($i \neq j$) – связи различных нормальных колебаний, обусловленные ангармоничностью.

Для случая нелинейной трехатомной молекулы частоты переходов будут выражаться следующим образом:

$$\begin{cases} \tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_{01} + 2d_{11} + \frac{1}{2}d_{12} + \frac{1}{2}d_{13}, \\ \tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_{02} + 2d_{22} + \frac{1}{2}d_{12} + \frac{1}{2}d_{23}, \\ \tilde{\nu}_3 = \tilde{\nu}_{03} + 2d_{33} + \frac{1}{2}d_{13} + \frac{1}{2}d_{23}. \end{cases} \quad (4.29)$$

Для молекулы воды разница наблюдаемых ν_i и нулевых частот ν_{0i} оказывается весьма заметной:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_1 &= 3657 \text{ см}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2 = 1595 \text{ см}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_3 = 3756 \text{ см}^{-1}; \\ \tilde{\nu}_{01} &= 3825,3 \text{ см}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_{02} = 1653,9 \text{ см}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_{03} = 3965,6 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

С учетом ангармоничности правила отбора по колебательному квантовому числу $\Delta v_i = \pm 1$ для гармонического осциллятора нарушаются.

Оказываются возможными переходы с $|\Delta v_l| > 1$, которым соответствуют обертоны и составные частоты, получающиеся при одновременном изменении квантовых чисел двух или нескольких колебаний. Поэтому, как видно на рис. 4.1, в молекуле воды наряду с основными переходами (переходы с нулевого колебательного уровня)

$$[0\ 0\ 0] \rightarrow [1\ 0\ 0]; [0\ 0\ 0] \rightarrow [0\ 1\ 0]; [0\ 0\ 0] \rightarrow [0\ 0\ 1],$$

где $\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_3$ – основные частоты, можно наблюдать обертоны:

$$[2\ 0\ 0]; [0\ 2\ 0]; [0\ 0\ 2] – \text{первый обертон} – 2\tilde{\nu}_1, 2\tilde{\nu}_2, 2\tilde{\nu}_3,$$

$$[3\ 0\ 0]; [0\ 3\ 0]; [0\ 0\ 3] – \text{второй обертон} – 3\tilde{\nu}_1, 3\tilde{\nu}_2, 3\tilde{\nu}_3,$$

составные частоты:

$$[1\ 1\ 0]; [1\ 0\ 1]; [0\ 1\ 1] – \tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3, \tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3,$$

$$[2\ 1\ 0]; [2\ 0\ 1]; [1\ 2\ 0] – 2\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2, 2\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3, \tilde{\nu}_1 + 2\tilde{\nu}_2 \text{ и др.}$$

Таким образом, получается большое число возможных переходов. На опыте классифицировать основные колебания и их обертоны или составные частоты сравнительно легко, так как интенсивность их значительно меньше основных колебаний.

В спектрах поглощения существенное значение имеют переходы, связанные с основным состоянием, так как при нормальных условиях большинство молекул находится в основном состоянии. Однако могут встречаться и переходы из возбужденных состояний в состояния с большей энергией. Соответствующие частоты будут называться разностными частотами.

4.5. КЛАССИФИКАЦИЯ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПО ФОРМЕ

Форма нормального колебания определяется соотношением амплитуд $q_{1k}^0, q_{2k}^0, q_{3k}^0, \dots$, с которыми изменяются колебательные координаты при k -м нормальном колебании. Например, для колебаний молекулы воды форма колебания будет задаваться соотношением между величинами амплитуд q_1^0, q_2^0 , с которыми изменяются первая и вторая связь, и угла α^0 между ними. Одно из колебаний молекулы воды показано на рис. 4.2. Оно состоит в одновременном изменении длин обеих связей О–Н и угла Н–О–Н и характеризуется амплитудами q_1^0, q_2^0 ($q_1^0 = q_2^0$) и α^0 , с которыми изменяются координаты q_1, q_2 и α .

Аналогичным образом оценивают формы колебания в молекулах, содержащих четыре и более атомов. Когда молекула совершает колебание с определенной частотой, то в принципе, в этом колебании участвуют все атомы, т. е. все связи и углы изменяются одновременно. Однако это не значит, что

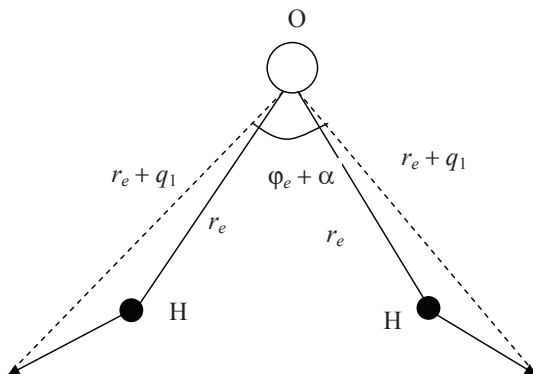


Рис. 4.2. Полносимметричное колебание молекулы H_2O с одновременным изменением длин связей и угла между ними

доля участия каждого атома в данном колебательном движении одинакова. Одни связи и углы вовлекаются в это движение более существенно, а другие принимают малое участие. Большей частью встречаются такие случаи, при которых колебательное движение сосредоточено преимущественно в определенной части молекулы. В некоторых предельных случаях можно говорить только об изменении одной связи или величины лишь одного угла. Могут существовать колебания, в которых участвуют все связи при сравнительно неизменных углах между ними, и, наоборот, могут изменяться величины углов между связями при неизменном значении длин связей.

Все сказанное позволяет произвести разделение нормальных колебаний (по их форме) на *валентные* и *деформационные*.

Валентными называются такие колебания, при которых изменяются преимущественно длины связей, а углы между ними остаются постоянными, т. е. $q_i \neq 0$, $\alpha \approx 0$.

В предельном случае чисто валентных колебаний амплитуда деформационных колебаний точно равна нулю. Для молекулы воды чисто валентные колебания, происходящие с частотами $\tilde{\nu}_1$ и $\tilde{\nu}_3$, и чисто деформационное колебание частоты $\tilde{\nu}_2$ показаны на рис. 4.3. Это так называемый предельный случай чисто валентных колебаний и чисто деформационных колебаний. При изменении длин связей изменение угла между связями равно нулю и наоборот.

Примером чисто валентных колебаний являются нормальные колебания линейных молекул, при которых атомы движутся вдоль химических связей (колебания молекулы CO_2 на рис. 4.4).

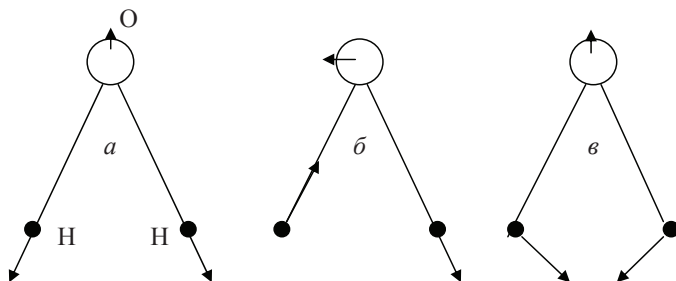


Рис. 4.3. Нормальные колебания молекулы воды:
 a , b – валентные ($\tilde{\nu}_1 = 3657 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$);
 v – деформационное ($\tilde{\nu}_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$)

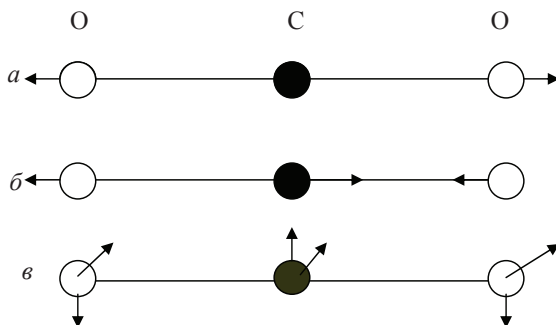


Рис. 4.4. Нормальные колебания молекулы CO_2 :
 a – симметричное ($\tilde{\nu}_1 = 1388 \text{ см}^{-1}$);
 b – антисимметричное ($\tilde{\nu}_3 = 2349 \text{ см}^{-1}$);
 v – деформационное ($\tilde{\nu}_2 = 667 \text{ см}^{-1}$), дважды вырожденное

Другим примером могут являться чисто валентные колебания (полносимметричного типа) молекулы метана CH_4 , при которых все атомы водорода колеблются относительно атома углерода вдоль тетраэдрических осей третьего порядка. При этом все четыре связи изменяются одинаковым образом, а углы между связями остаются постоянными ($109^\circ 28'$).

Деформационными называются такие колебания, при которых изменяются преимущественно углы между связями, а длины связей остаются приблизительно постоянными, т. е. $q_i = 0$, $\alpha \neq 0$.

Для молекулы воды чисто деформационным является колебание $\tilde{\nu}_2$, для которого q_1^0 и $q_2^0 = 0$, а $\alpha^0 \neq 0$. Указанный предельный случай чисто деформационных колебаний может осуществляться для молекул, обладающих определенной симметрией. Другим примером деформационного колебания является случай для CO_2 , при котором атом углерода и атомы кислорода колеблются с противоположными фазами перпендикулярно направлению химических связей в молекуле (см. рис. 4.4, в). Длины связей при этом остаются почти неизменными.

В ряде молекул может наблюдаться такой случай, при котором заметно изменяются как длины связей, так и углы между ними. Но все же приближенное разделение колебаний на валентные и деформационные сохраняется. Основой такого разделения служит значительное различие силовых постоянных деформационных колебаний по сравнению с силовыми постоянными валентных колебаний. Для многоатомных молекул наряду с классификацией колебаний валентного и деформационного типа важное значение имеет разделение колебаний по степени их локализации в той или иной части молекулы. Встречаются колебания, в которых преимущественно участвуют почти все связи и углы в молекуле (например, скелетные колебания молекулы бензола). Это так называемые делокализованные колебания.

Примером локализованных колебаний могут служить колебания атомов водорода в группах CH_2 и CH_3 , или колебания двойной $\text{C}=\text{C}$ или тройной связей $\text{C}\equiv\text{C}$ в углеводородах. Локализация колебаний в определенной части молекулы или определенной связи существенно зависит от соотношения между массами колеблющихся атомов. Если между собой связаны два атома различной массы, то в колебаниях относительно общего центра тяжести участвует преимущественно легкий атом. Например, в группах CH , CH_2 , CH_3 валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ слабо зависят от связи атомов углерода с другими, более тяжелыми атомами. Этот факт является очень важным при определении характеристичности колебаний.

Для грубой оценки частот колебаний многоатомной молекулы можно пользоваться формулой определения частоты гармонических колебаний двухатомной молекулы

$$\tilde{\nu}_i(\text{см}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K_i}{M_i}}, \quad (4.30)$$

где K_i – квазиупругая постоянная, а M_i – приведенная масса атомов, образующих данную связь (или аналогичная величина для атомов, образующих данный угол).

Пользуясь формулой (4.30), можно найти соотношение между частотами i -го и j -го колебаний:

$$\tilde{\nu}_i/\tilde{\nu}_j = \sqrt{\frac{K_i M_j}{K_j M_i}}, \quad (4.31)$$

т. е. отношение между частотами колебаний определяется отношением силовых постоянных и приведенных масс. Обычно силовая постоянная K деформационных колебаний много меньше силовой постоянной валентных колебаний. Принимается, что $K_{\text{деф}}$ примерно в десять раз меньше силовой постоянной валентных колебаний. Это приведет к тому, что при прочих равных условиях, согласно (4.31), $\tilde{\nu}_{\text{деф}}/\tilde{\nu}_{\text{вал}} \approx 1/3$. Действительно, частоты деформационных колебаний в два-три раза меньше частот соответствующих валентных колебаний. При сравнении частот различных валентных колебаний одной природы атомов или различных деформационных колебаний главную роль играет различие масс атомов и совсем незначительную – различие силовых постоянных.

Деформационные колебания характеризуются в свою очередь разнообразием форм движения атомов относительно направления химических связей в молекуле. Различают внутренние и внешние деформационные колебания. Кроме того, различают деформационные колебания отдельных групп атомов относительно других групп или частей молекулы (крутильные, веерные, маятниковые, ножничные и др.).

Например, при внутренних деформационных колебаниях (в группах CH_3 или CH_2) изменяются углы внутри группы CH_3 или CH_2 . Сам углерод группы CH_3 или CH_2 может быть соединен одинарной или двойной связью с другим атомом углерода. При внешних деформационных колебаниях $\text{C}-\text{H}$ изменяются углы $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ или $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, определяющие ориентацию всей группы CH_3 или CH_2 в целом относительно связей $\text{C}-\text{C}$ или $\text{C}=\text{C}$. Другим примером более сложных деформационных колебаний группы CH_2 как целого могут быть колебания, приведенные на рис. 4.5.

Малая масса атома водорода по сравнению с массой атомов C , O , N и других приводит к тому, что частоты валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$ располагаются в области $3000-3500 \text{ см}^{-1}$ (см. характеристические частоты колебаний). Деформационные колебания углов $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ находятся в области $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$, а частоты изменения углов $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ – $300-400 \text{ см}^{-1}$, т. е. примерно в три раза меньше. Это находится в хорошем соотношении между массами атомов.

Следует отметить, что приведенная классификация колебаний по их форме является приближенной. В реальных ситуациях встречаются промежуточные (между валентными и деформационными) колебания.

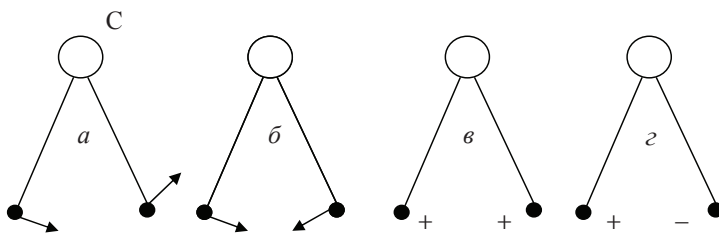


Рис. 4.5. Деформационные колебания группы CH_2 :
a – маятниковое; *б* – ножничное; *в* – верное; *z* – крутильное

Отнесение таких колебаний к определенному типу теряет физический смысл. Однако даже приближенная классификация колебаний, основанная на рассмотрении предельных случаев, имеет большое значение при изучении колебательных спектров, особенно при установлении характеристических частот. Указанные частоты соответствуют колебаниям определенных связей или определенных групп связей в молекуле, которая в равновесном состоянии характеризуется определенным пространственным расположением атомов и химических связей и обладает определенной симметрией.

4.6. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

В многоатомной молекуле можно выделить одинаковые атомы, химические связи либо отдельные фрагменты (группы атомов). Их взаимное пространственное расположение придает молекуле определенную структурную форму, которая может быть подобна некоторой геометрической фигуре. Ввиду наличия в молекуле одинаковых частей (атомов), которые можно взаимозаменять в результате различных поворотов, отражений, говорят, что молекула в устойчивом электронном состоянии обладает определенной симметрией равновесной конфигурации ядер. Атомы либо структурные группы, которые можно менять местами, эквивалентны по своей симметрии. Молекула может обладать одним или несколькими элементами симметрии (например, ось симметрии, плоскость симметрии и др. (рис. 4.6)). Каждому элементу симметрии соответствует своя операция симметрии, при которой равновесная конфигурация молекулы переходит сама в себя. Эквивалентными атомами или связями в молекуле будут такие атомы или связи, которые могут взаимозаменяться в результате операций симметрии. Все атомы данного вида, а равным образом и химические связи, эквивалентные в отношении симметрии, являются химически тождественными.

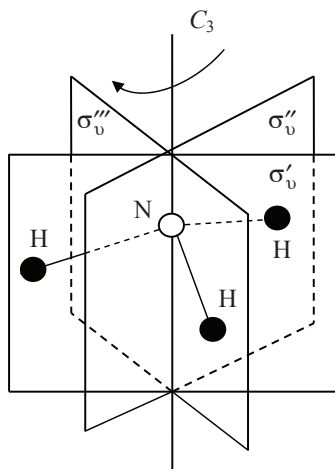


Рис. 4.6. Элементы симметрии молекулы аммиака NH_3

Например, в результате поворота молекулы NH_3 на угол 120° вокруг оси третьего порядка (C_3), проходящей через атом азота (рис. 4.6.), получим конфигурацию, эквивалентную первоначальной, так как атомы водорода и связи N–H считаются одинаковыми. Следующий поворот на 120° переводит молекулу NH_3 в новое положение, неотличимое от предыдущего. В общем случае молекула с осью симметрии n -го порядка имеет n эквивалентных положений, получающихся одно из другого вращением вокруг этой оси. Операцию вращения рассматривают как операцию симметрии.

Все операции симметрии для молекулы оставляют хотя бы одну точку в пространстве без изменения. Обычно в этой точке пересекаются все оси и плоскости симметрии, поэтому она является центром симметрии (центром тяжести молекулы). Наличие элементов симметрии и соответствующих им операций симметрии позволяет разбить все молекулы по числу и характеру их элементов симметрии на небольшое число групп. Эти группы называются точечными группами симметрии (так как при проведении любой операции симметрии в молекуле всегда имеется хотя бы одна точка, положение которой не меняется при проведении любой операции симметрии, присущей молекуле).

4.6.1. Группа. Определение и основные свойства

Впервые понятие группы было введено в математике для описания такой совокупности элементов a, b, c, d, \dots , которая подчиняется определенным групповым законам. Природа этих элементов может быть самой

разнообразной. Это могут быть числа, перестановки, операции симметрии и др.

Можно сформулировать основные законы теории групп.

1. Произведение двух элементов a и b группы дает третий элемент c , принадлежащий группе, т. е.

$$c = ba. \quad (4.32)$$

Произведение здесь понимается в обобщенном смысле как комбинация или сочетание двух элементов, которое по определенным правилам дает третий элемент. Это произведение зависит от порядка элементов. Если под a и b понимать операции симметрии, то при записи ba сначала выполняется операция a , а затем – операция b . Обратное не всегда справедливо. Иначе говоря, для элементов группы коммутативный закон не всегда выполняется, т. е.

$$ba \neq ab.$$

2. Совокупность элементов группы содержит единичный элемент I , для которого выполняется правило

$$aI = Ia = a. \quad (4.33)$$

Под a здесь понимается любой элемент группы. Для операций симметрии под единичным элементом будем понимать поворот системы на угол, равный нулю (C_1) или 360° .

3. Совокупность содержит обратный элемент. Например, элементу a имеется обратный элемент a^{-1} такой, что

$$aa^{-1} = a^{-1}a = 1. \quad (4.34)$$

Для каждой операции симметрии всегда имеется обратная операция, которая уничтожает действие первой. Например, для поворота системы на угол φ по часовой стрелке всегда найдется обратная операция – поворот той же системы на угол $-\varphi$ (против часовой стрелки).

4. Для элементов группы всегда выполняется так называемый ассоциативный закон

$$c(ba) = (cb)a, \quad (4.35)$$

т. е. безразлично, умножается сначала a на b , а затем получаемое произведение ba умножается на c либо умножается a на произведение b на c (т. е. cb). В силу сказанного произведение трех элементов группы можно записывать в виде cba .

Все группы разделяются на конечные и бесконечные в зависимости от того, сколько элементов они содержат. Число элементов в группе называют ее порядком h . Пример группы бесконечного порядка – это число поворотов вокруг оси связи на любой угол в двухатомной молекуле. Эта

группа будет являться не только бесконечной, но и непрерывной, т. е. ее элементы (повороты) непрерывным образом зависят от угла φ , который может принимать любые значения от 0 до 2π .

Важным понятием является подгруппа, под которой понимают часть элементов группы, удовлетворяющая групповым условиям.

Группы, для которых выполняется закон коммутативности, т. е. $ba = ab$, называются абелевыми (в честь норвежского математика Н. Х. Абеля). Все другие группы будут неабелевы, или некоммутативны.

Для молекул будем иметь дело с точечными группами симметрии, т. е. такими группами, операции симметрии которых оставляют хотя бы одну точку в пространстве неподвижной. Обычно эта точка является центром тяжести молекулы.

4.6.2. Элементы и операции симметрии

Рассмотрим более подробно отдельные элементы симметрии и соответствующие им операции симметрии.

1. Ось симметрии обозначают C_n , где n – порядок оси ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$). Элементу C_n соответствует операция поворота молекулы на угол $2\pi/n$, т. е. такая, при выполнении которой молекула переходит сама в себя (новая конфигурация молекулы не отличается от исходной, существовавшей до выполнения поворота). Рассмотрим, например, молекулу бензола, обладающую наряду с другими элементами осью симметрии 6-го порядка C_6 (рис. 4.7). Эта ось проходит через центр тяжести молекулы перпендикулярно плоскости чертежа.

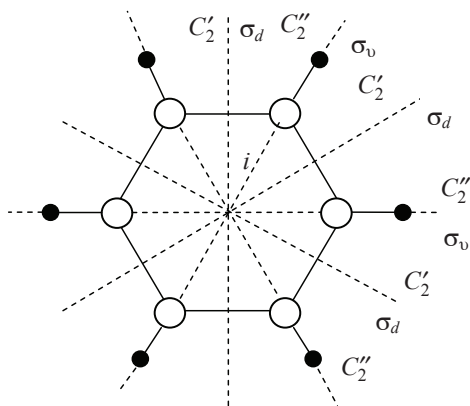


Рис. 4.7. Элементы симметрии молекулы бензола C_6H_6

При всех операциях поворота на угол $2\pi/n$, где $n = 6$, молекула переходит сама в себя. Отметим, что этот поворот можно совершать большое число раз в прямом и обратном направлениях (т. е. по часовой и против часовой стрелки), не нарушая равновесной конфигурации. Например, совершив операцию поворота C_6 три раза (это можно записать как C_6^3), молекула повернется на 180° без нарушения равновесной конфигурации.

Совершив указанную операцию пять раз (C_6^{-1}), повернем молекулу на угол 300° . Указанного положения можно достигнуть, повернув молекулу на угол -60° . Записывается это символом C_6^5 . Из сказанного ясно, что $C_6^5 \equiv C_6^{-1}$. В общем виде оси C_n будет соответствовать n операций симметрии C_n ($C_n^1, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1} = C_n^{-1}$), где C_n^n – количество поворотов вокруг оси на угол $2\pi/n$. В предельном случае при $n \rightarrow \infty$ возможны вращения на бесконечно малые или произвольные углы (непрерывные вращения).

Ось симметрии C_1 означает тождественный элемент симметрии. Соответствующая операция симметрии оставляет молекулу неизменной, так как поворот на 360° равносителен его отсутствию (т. е. повороту на 0°).

Действие операции симметрии C_3 на ион NO_3^- показано на рис. 4.8. При этой операции атом кислорода O_1 переходит на место O_2 , O_2 – на место O_3 , а O_3 занимает место O_1 и последующая конфигурация не отличается от предыдущей (кислороды O_1, O_2 и O_3 эквивалентны).

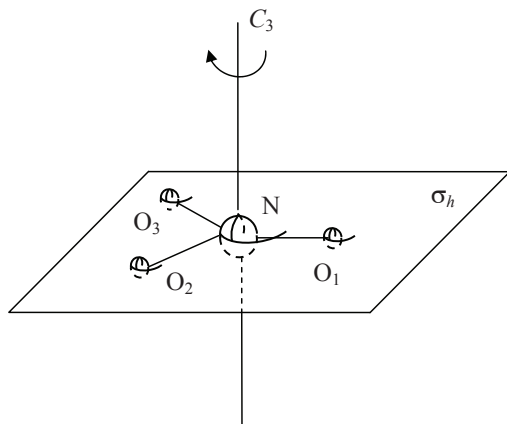


Рис. 4.8. Ось вращения 3-го порядка C_3 и плоскость симметрии σ_h иона нитрата NO_3^-

Операцию симметрии C_3 можно повторять несколько раз ($C_3^2 \equiv C_3^{-1}$, $C_3^3 = C_1 = I$). При этом симметрия равновесной конфигурации не изменяется.

Плоскость, в которой расположен ион NO_3^- , является плоскостью симметрии σ_h , а это уже следующий элемент симметрии.

2. Плоскость симметрии обозначают символом σ с индексом v или h . Этому элементу симметрии соответствует операция отражения в плоскости, которая переводит молекулу в новую равновесную конфигурацию, неотличимую от первоначальной. Легко показать, что $\sigma^2 = I$; σ_v – обозначает отражение в вертикальной плоскости, σ_h – то же в горизонтальной плоскости (см. рис. 4.8). Если в молекуле имеется несколько осей симметрии, то вертикальная или горизонтальная плоскости рассматриваются относительно оси высшей симметрии. В некоторых молекулах (например, бензол C_6H_6) присутствует элемент σ_d (диэдрическая плоскость симметрии). Она делит двугранный угол пополам (угол между связями в молекуле).

3. Зеркально-поворотная ось порядка n обозначается символом S_n . Ей соответствует операция поворота на угол $2\pi/n$ вокруг оси с одновременным отражением в плоскости σ_h , перпендикулярной к оси, т. е.

$$S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h. \quad (4.36)$$

Операции поворота C_n и отражения σ_h коммутируют между собой. Зеркально-поворотная ось симметрии порядка n (S_n) является независимым элементом только для четного n . Действительно, для четного n имеется n операций: $S_n^1, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^{n-2}, S_n^{n-1} = S_n^{-1}, S_n^n = I$. При этом ось S_n одновременно является осью $C_{n/2}$ порядка $n/2$. При нечетном n зеркально-поворотная ось представляет собой сочетание оси симметрии C_n с плоскостью симметрии σ_h и не является независимым элементом симметрии.

4. Центр симметрии обозначается символом i . Ему соответствует операция симметрии – отражение в центре (инверсия). Эту операцию с точки зрения групповых законов можно рассматривать как произ-

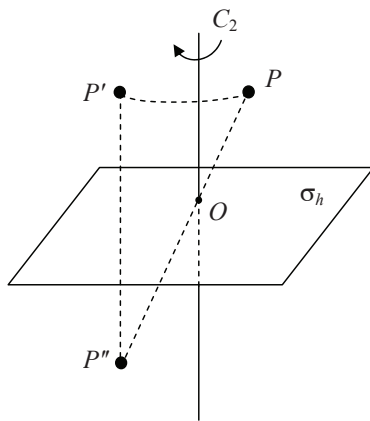


Рис. 4.9. Отражение точки P в центре O (инверсия). Тот же результат получается при $\sigma_h C_2 = i \equiv S_2$

ведение операций поворота вокруг оси 2-го порядка с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной к оси, т. е. $i = \sigma_h C_2 \equiv S_2$.

Действие операции инверсии на точку P переводит ее в точку P'' , как показано на рис. 4.9.

Этот же результат можно получить и путем поворота точки P на 180° с последующим отражением в плоскости σ_h , перпендикулярной к оси вращения C_2 .

4.6.3. Точечные группы симметрии и их элементы

В точечных группах симметрии молекул операции симметрии группируются по классам. Говорят, что две (и более) операции относятся к одному классу, если их можно получить некоторым преобразованием координат, состоящим из операций симметрии данной точечной группы. Например, три отражения в плоскостях $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$ и $\sigma_v^{(3)}$ в молекуле NH_3 принадлежат к одному классу, поскольку их можно реализовать, поворачивая систему координат на 120° . Из определения классов следует, что в один класс входят следующие пары операций:

1) два поворота на одинаковый угол вокруг разных осей, если в группе имеется операция, переводящая одну ось в другую;

2) два поворота C_n^m и C_n^{-m} вокруг одной оси, если в группе есть операция поворота, меняющая направление оси на обратное, либо операция отражения в плоскости, содержащей ось C_n ;

3) два отражения в разных плоскостях, если в группе имеется операция, переводящая одну плоскость в другую.

Например, наличие у молекулы оси S_2 эквивалентно наличию центра симметрии i :

$$i \equiv S_2 = \sigma_h C_2. \quad (4.37)$$

Операции C_n и σ_h коммутируют. При нечетных n ($n = 2m + 1$) из (4.37) получим (с учетом $C_n^n = \sigma_v^2 = I$)

$$S_{2m+1}^2 = C_{2m+1}^2; \quad S_{2m+1}^{2m} = C_{2m+1}^{2m}; \quad S_{2m+1}^{2m+1} = \sigma_h. \quad (4.38)$$

Это означает, что в данном случае система обладает как осью C_n , так и плоскостью σ_h (в отдельности). Таким образом, лишь при четном n S_n представляет собой самостоятельный элемент симметрии. Заметим также, что в этом случае ось S_n одновременно является и осью $C_{n/2}$ (порядка $n/2$).

Сочетание в одной системе нескольких различных элементов симметрии автоматически приводит к появлению новых элементов симметрии. Так, линия пересечения двух взаимно перпендикулярных плоско-

стей симметрии всегда является осью симметрии молекулы (например, H_2O). Чем больше число различных элементов симметрии (и их комбинаций), тем выше симметрия молекулы (например, C_6H_6). Вообще говоря, особенность точечных групп заключается в том, что все они могут быть построены из простейших групп C_n путем присоединения новых элементов симметрии. Причем это добавление не может быть произвольным (например, новые оси симметрии не могут пересекаться со старыми осями под произвольными углами). Данное обстоятельство и служит причиной существования конечного числа точечных групп, а именно: $C_n, S_n, C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}, D_{nd}, T, T_h, T_d, O, O_h, I, I_h$. При этом каждая молекула принадлежит к одной точечной группе, являющейся строго определенной. Для конкретной точечной группы (молекулы) получаются вполне определенные типы симметрии состояний последней. Впервые полную классификацию групп симметрии молекул и кристаллов дал знаменитый русский кристаллограф Е. С. Федоров.

Число элементов группы h называется ее порядком (речь идет о конечных группах в отличие от бесконечных). Задание группы определяется перечислением ее элементов и указанием закона их умножения (для конечных групп это делается в виде таблицы умножения). Во многих случаях, однако, более удобным оказывается задание группы с помощью указания образующих элементов (так называемых генераторов) и определяющих соотношений между ними. Для одной и той же группы генераторы можно выбирать разными способами. Для каждого такого набора будут свои определяющие соотношения.

Рассмотрим сначала в самом общем виде, как задаются перечисленные выше 14 точечных групп, а затем более подробно проанализируем их образование и свойства.

Группа C_n состоит из поворотов вокруг оси на углы $2\pi m/n$ ($m = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, где m – целое число, а n – порядок оси) и имеет один генератор C_n , а определяющее соотношение равно

$$C_n^n = I. \quad (4.39)$$

Группа C_{nh} имеет ось n -го порядка и перпендикулярную к ней плоскость отражения σ_h (рис. 4.10, а) и состоит:

- 1) из элементов группы C_n/C_n^m ($m = 1, 2, \dots, n - 1$);
- 2) n зеркально-поворотных преобразований $S_n^m = C_n^m \sigma_h$.

Генераторами группы являются C_n, σ_h , а определяющие соотношения имеют вид

$$C_n^n = I; \quad \sigma_h^2 = I; \quad C_n \sigma_h = \sigma_h C_n. \quad (4.40)$$

При четных n в группе есть инверсия $i = \sigma_h C_n^{n/2}$, которая может быть выбрана в качестве генератора вместо σ_h .

Группа S_n имеет одну зеркально-поворотную ось n -го порядка. При нечетном n она является группой C_{nh} , при четном $n = 2m$ $S_{2m}^m = I$ (определяющее соотношение). Порядок группы равен h .

Группа C_{nv} содержит ось n -го порядка и n плоскостей отражения, проходящих через эту ось (рис. 4.10, б). Она состоит из $2n$ элементов: n из них являются поворотами C_n , а остальные – отражениями σ_v в вертикальных плоскостях. Генераторами группы служат C_n и σ_v , а определяющие соотношения имеют вид

$$C_n^n = I; \quad \sigma_v^2 = I; \quad \sigma_v C_n = C_n^{n-1} \sigma_v. \quad (4.41)$$

Группа D_n имеет ось n -го порядка и n перпендикулярных к ней осей, которые обозначают C_2 (или V_2) (рис. 4.10, в). Группа содержит $2n$ элементов: n операций C_n и n поворотов вокруг осей C_2 . Генераторами группы служат C_n и C_2 , а также соотношения

$$C_n^n = I; \quad C_2^2 = I; \quad C_2 C_n = C_n^{n-1} C_2. \quad (4.42)$$

Группа D_{nh} получается из группы D_n путем добавления плоскости отражения σ_h , перпендикулярной к оси C_n (см. рис. 4.10, г). Она состоит из $4n$ элементов: $2n$ операций группы D_n , произведений $C_n \sigma_h$ и $C_2 C_n \sigma_h$. Генераторы этой группы – C_n , C_2 , σ_h (при четном n вместо σ_h можно использовать инверсию i). Определяющие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} C_n^n = I; \quad C_2^2 = I; \quad \sigma_h^2 = I; \quad C_2 C_n = C_n^{n-1} C_2; \\ C_n \sigma_h = \sigma_h C_n; \quad \sigma_h C_2 = C_2 \sigma_h. \end{aligned} \right\} \quad (4.43)$$

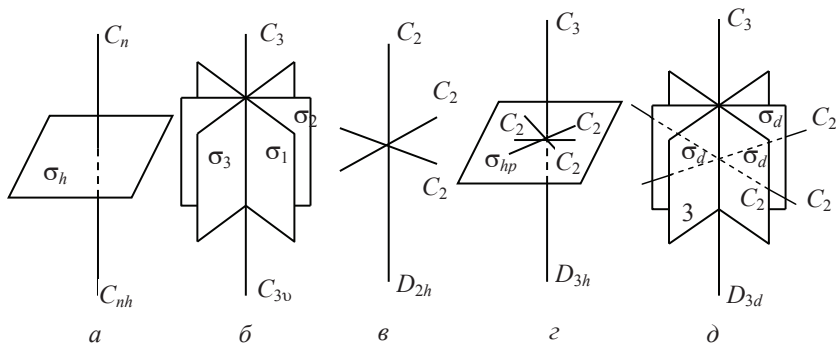


Рис. 4.10. Элементы симметрии простейших точечных групп

Группа D_{nd} получается из группы D_n путем добавления диагональных плоскостей отражения σ_d , проходящих через ось C_n посередине между осями C_2 (рис. 4.10, д). Она содержит $4n$ элементов: $2n$ элементов подгруппы D_n , n отражений в различных плоскостях $C_n^m \sigma_d$ ($m = 0, 1, 2, \dots, n-1$) и n произведений $C_n^m C_2 \sigma_d$. Данную группу можно получить и из группы S_{2n} добавлением к ней оси второго порядка C_2 или плоскости отражения σ_v . Генераторами служат S_{2n} и C_2 . Определяющие соотношения:

$$S_{2n}^{2n} = I; \quad C_2^2 = I; \quad C_2 S_{2n} = S_{2n}^{2n-1} C_2. \quad (4.44)$$

Группа T есть группа вращений, совмещающих тетраэдр сам с собой, (рис. 4.11, а). Она содержит три взаимно перпендикулярные оси второго порядка, соединяющие середины противоположных граней тетраэдра, и четыре оси третьего порядка, проходящие через противоположные вершины куба. Эту группу можно получить из группы D_2 присоединением оси третьего порядка. Группа T имеет 12 элементов: I , $3C_2$, $4C_3$ и $4C_3^2$. Ее генераторами являются C_2 и C_3 , а определяющие соотношения имеют вид

$$C_2^2 = I; \quad C_3^3 = I; \quad C_3 C_2 C_3 = C_2 C_3^2 C_2.$$

Группа T_h получается из группы T добавлением инверсии в центре тетраэдра. Так как $C_{2i} = \sigma_h$, то в группе появляются три взаимно перпендикулярные плоскости отражения.

Группа T_d (рис. 4.11, б) получается из группы T добавлением шести плоскостей симметрии, проходящих (каждая из них) через две оси третьего порядка C_3 и одну ось второго порядка C_2 . Она содержит 24 элемента: I , $4C_3$, $4C_3^2$, 6σ , $3C_4$, $3C_4^2$, $3C_2$. Генераторами служат S_4 , C_3 . Определяющие соотношения имеют вид

$$S_4^4 = I; \quad C_3^3 = I; \quad S_4 C_3 S_4 = C_3^2. \quad (4.45)$$

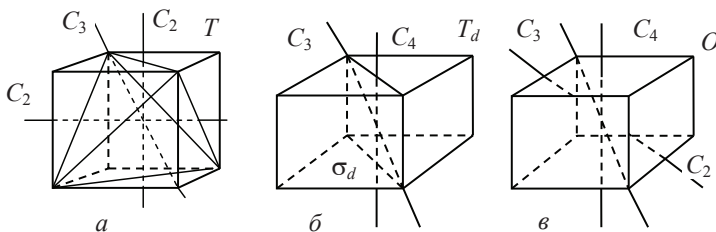


Рис. 4.11. Элементы симметрии кубических групп

Группа O есть группа поворотов, совмещающих куб с самим собой. Она содержит три оси четвертого порядка C_4 , проходящие через центры противоположных граней, четыре оси третьего порядка C_3 , проходящие через противоположные вершины куба, и шесть осей второго порядка C_2 , проходящих через середины противоположных ребер (рис. 4.11, в). Группа состоит из 24 элементов: $I, 4C_3, 4C_3^2, 3C_4, 3C_4^3, 3C_4^2, 6C_2$. В качестве генераторов можно выбрать C_4 и C_3 , которые удовлетворяют следующим соотношениям:

$$C_4^4 = I; C_3^3 = I; C_4 C_3 C_4 = C_3^2. \quad (4.46)$$

Группа O_h получается добавлением к группе O центра инверсии. Число элементов равно 48: $I, i, 4C_3, 4C_3^2, 4S_6, 4S_6^4, 3C_4, 3C_4^2, 3C_3^3, 3S_4, 3S_4^2, 6C_2, 3\sigma_h, 6\sigma_d$. Для этой группы генераторами можно выбрать поворот C_4 и зеркальный поворот S_6 , которые удовлетворяют соотношениям

$$C_4^4 = I; S_6^6 = I; C_4 S_6^6 = S_6^3 C_4; S_6 C_4^3 S_6 = C_4.$$

Группы симметрии икосаэдра I, I_h . Поскольку молекулы данных групп встречаются крайне редко, на детальной их характеристике останавливаться не будем.

Помимо перечисленных групп, устремив порядок оси C_4 к бесконечности, легко получим так называемые непрерывные точечные группы: $C_\infty, C_{\infty h}, C_{\infty v}, D_\infty, D_{\infty h}$. Все точечные группы молекул по порядку осей, содержащихся в них, можно разделить на три вида:

- 1) низшей симметрии, соответствующей молекулам с осями симметрии C_n , где n не выше 2 ($C_1, C_2, D_2, D_i, C_i, C_s, C_{2h}, C_{2v}, D_{2h}$);
- 2) средней симметрии, соответствующей молекулам с выделенной осью симметрии с $n \geq 3$ ($C_n, D_n, C_{nh}, C_{nv}, D_{nh}, S_n, D_{nd}, C_{\infty h}, D_{\infty h}$);
- 3) высшей симметрии (кубические группы), соответствующие молекулам с несколькими осями симметрии с $n \geq 3$ (T, T_h, T_d, O, O_h).

С принадлежностью молекулы к определенному виду групп симметрии тесно связана возможность вырождения ее уровней энергии. Так, молекулы групп низшей симметрии имеют только невырожденные состояния. В группах средней симметрии наряду с невырожденными появляются и двукратно вырожденные состояния. Тройное вырождение уровней энергии имеет место в группах высшей симметрии.

Весьма существенной характеристикой молекулы с точки зрения формирования оптического спектра является наличие или отсутствие у нее дипольного момента. Последнее же непосредственно связано с симметрией молекулы. Для молекул, имеющих дипольный момент и обладающих определенной симметрией, его направление частично или полностью определяется этой симметрией.

Группы симметрии молекул

Группа	Элементы симметрии	Примеры молекул
C_1	Ось первого порядка, полное отсутствие симметрии	Вторичный бутиловый спирт (асимметричный тетраэдр)
C_i	Центр симметрии $i = S_2$	Мезовинная кислота
C_2	Ось симметрии второго порядка	Перекись водорода
C_s	Плоскость симметрии σ	Хлорноватистая кислота
C_{2h}	Ось C_2 , горизонтальная плоскость, перпендикулярная к оси σ_h , центр симметрии i	<i>Транс</i> -дихлорэтилен (плоская молекула)
$D_2 \equiv V$	Три взаимно перпендикулярные оси C_2	Частично повернутая форма этилена
C_{2v}	Ось C_2 и две плоскости σ_v , проходящие через ось C_2	Вода, фосген, <i>цис</i> -дихлорэтилен
$D_{2h} \equiv V_h$	Три взаимно перпендикулярные плоскости σ , пересекающиеся по трем осям второго порядка C_2 , центр симметрии i	Этилен, тетрахлорэтилен (плоские молекулы)
$D_{2d} \equiv V_d$	Зеркально-поворотная ось S_4 , две перпендикулярные к ней оси C_2 и две плоскости, пересекающиеся по S_4	Аллен
C_{3v}	Ось C_3 , три эквивалентные плоскости симметрии σ_v	Аммиак, хлороформ (тригональные пирамиды)
D_{3h}	Ось C_3 , три эквивалентные перпендикулярные к ней оси C_2 , три эквивалентные плоскости σ_v , одна плоскость σ_h	Трихлорид бора, ионы NO_3^- , CO_3^{2-} , 1,2,3-трихлорбензол, <i>цис</i> -конфигурация этана, циклопропан
D_{3d}	Ось S_6 , три оси C_2 , три экваториальные плоскости σ_d , проходящие между осями C_2 через ось S_6 , центр симметрии i	<i>Транс</i> -этан, циклогексан («кресло»)
D_{4h}	Ось C_4 , две эквивалентные перпендикулярные к C_4 оси C_2 , еще две такие же оси, четыре попарно эквивалентные вертикальные плоскости (σ_v, σ_d), горизонтальная плоскость σ_h , центр i	Циклобутан (атомы C в одной плоскости)
D_{5h}	Ось C_5 , пять эквивалентных перпендикулярных к ней осей C_2 , пять эквивалентных плоскостей σ_v , плоскость σ_h	Циклопентан (атомы C в одной плоскости)

Группа	Элементы симметрии	Примеры молекул
D_{6h}	Ось C_6 , три эквивалентные оси C_2 , еще три эквивалентные оси C_2 , три эквивалентные плоскости σ_v , три эквивалентные плоскости σ_d , плоскость σ_h , центр i	Бензол, гексахлорбензол
T_d	Четыре эквивалентные оси четвертого порядка, три эквивалентные оси S_4 , шесть эквивалентных плоскостей σ	Тетраэдрические молекулы: метан, тетраметилметан, ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^-
O_h	Четыре эквивалентные оси S_6 , три эквивалентные оси C_4 , шесть эквивалентных плоскостей, еще три эквивалентные плоскости σ_h , центр i	Гексафториды серы и урана, ион $PtClO_6^{2-}$ и другие комплексные соединения
$C_{\infty v}$	Ось симметрии C_{∞} , бесконечное число плоскостей σ_v	Несимметричные линейные молекулы соляной и синильной кислот
$D_{\infty h}$	Ось симметрии C_{∞} , бесконечное число плоскостей σ_v , плоскость σ_h , бесконечное число осей C_2 , центр i	Симметричные линейные молекулы водорода, углерода, углекислого газа, ацетилена

Другой важной характеристикой молекулы является ее поляризуемость, определяемая симметричным тензором поляризуемости $\alpha_{\beta\gamma}(\beta, \gamma = x, y, z)$ с составляющими α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$; $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$; $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$. Наличие симметрии накладывает определенные условия на тензор поляризуемости, что существенно сказывается на правилах отбора в спектрах комбинационного рассеяния.

В заключение рассмотрим табл. 4.1, в которой несколько по-другому сопоставлены и охарактеризованы наиболее важные из возможных групп симметрии и примеры соответствующих молекул.

4.7. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГРУППОВЫХ ЗАКОНОВ К КОНКРЕТНЫМ МОЛЕКУЛАМ

Наглядную иллюстрацию групповых правил можно продемонстрировать на примере молекулы, которая принадлежит к точечной группе симметрии C_{3v} , включающей следующие операции симметрии: I (идентичная операция), C_3^+ (поворот молекулы на 120° вокруг оси Z по часовой стрелке), C_3^- (тот же поворот на 120° против часовой стрелки),

$\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$ – плоскости отражения, проходящие через атом N и соответствующие атомы водорода H_1, H_2, H_3 (см. рис. 4.6). Возможны и другие операции симметрии, но все они будут эквивалентны какой-либо из приведенных. Например, поворот молекулы по часовой стрелке вокруг оси Z на 240° (т. е. C_3^2) равносильен операции C_3^{-1} (повороту на 120° против часовой стрелки). Можно также показать, что последовательное повторение какой-либо из этих операций эквивалентно некоторой однократной операции из рассмотренной группы. Применим к данной молекуле операцию $\sigma_v^{(1)}$. Это приведет к обмену местами атомов водорода H_2 и H_3 . Если к полученной при этом конфигурации применим операцию C_3^+ , то окончательная конфигурация будет такой же, что и в случае однократного применения операции $\sigma_v^{(2)}$ к исходной конфигурации. По групповым законам это можно записать так: $C_3^+ \sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(2)}$ (т. е. произведение одной операции симметрии на вторую дает новую операцию симметрии из той же группы, а произведение двух элементов группы дает третий элемент, принадлежащий группе). Все возможные комбинации умножения показаны в табл. 4.2 (операции, примененные первыми, записаны в первой строке таблицы), согласно которой можно найти, что произведение двух любых элементов будет давать третий элемент группы, который находится на пересечении строки и столбца. Такая таблица называется таблицей произведений группы, пользуясь ей, можно проверить все групповые правила, сформулированные в п. 4.1, т. е. последовательное

Таблица 4.2

Таблица произведений точечной группы симметрии C_{3v}

C_{3v}	I	C_3	C_3^{-1}	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
I	I	C_3	C_3^{-1}	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
C_3	C_3	C_3^{-1}	I	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
C_3^{-1}	C_3^{-1}	I	C_3	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$
$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	I	C_3	C_3^{-1}
$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	C_3^{-1}	I	C_3
$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	C_3	C_3^{-1}	I

выполнение двух операций дает третью операцию, принадлежащую группе, совокупность содержит единичный элемент. Для всех элементов выполняется правило ассоциативности. Каждый элемент имеет себе обратный. Например, операции C_3 обратна операция C_3^{-1} , которая уничтожает действие первой, т. е. $C_3^{-1} \cdot C_3 = I$.

Следует отметить, что коммутативный закон для произведений не обязательно выполняется, т. е. окончательный результат действия двух операций, вообще говоря, зависит от порядка их следования.

Для молекулы типа аммиака NH_3 все шесть элементов симметрии можно разбить на три типа операций: операция идентичности I , поворота C_3 и отражения σ_v . Каждый из этих типов образует класс. Таким образом, шесть операций симметрии молекулы NH_3 разбиваются на три класса ($I, 2C_3, 3\sigma_v$). В молекуле воды (C_{2v}) четыре операции симметрии образуют 4 класса (т. е. один элемент симметрии образует класс). Согласно групповым законам две операции образуют один класс, если одну из них можно получить из другой некоторым преобразованием координат, состоящим из элементов симметрии данной точечной группы. Указанные операции эквивалентны в том смысле, что взаимно заменяют друг друга при различном выборе системы координат. Свойство волновой функции или колебательной координаты быть симметричной или антисимметричной по отношению к определенной операции симметрии одинаково для всех операций, принадлежащих одному классу. Для сокращения все шесть элементов точечной группы C_{3v} обозначают так: $I, 2C_3, 3\sigma_v$ (табл. 4.4).

Соотношение между элементами точечной группы C_{3v} неудобно для пользования в силу своей громоздкости. Поэтому на практике стараются упростить таблицу, заменив ее элементы некоторой матрицей или просто числом, лишь бы они повторяли таблицу произведений (т. е. полностью удовлетворяли групповым законам) (см. табл. 4.2). Любой набор таких выражений, который удовлетворяет соотношениям, даваемым таблицей произведений, называется представлением группы (Γ). Представления бывают приводимые и неприводимые. Одно из возможных представлений группы C_{3v} приведено в табл. 4.3. Легко проверить, что каждое представление в этой таблице удовлетворяет таблице произведений. Γ_1 и Γ_2 дают невырожденное представление, а Γ_3 – дважды вырожденное.

Для точечной группы C_{3v} можно привести ряд других представлений, которые будут удовлетворять соотношениям, даваемым таблицей произведений.

Одно из возможных представлений группы C_{3v}

C_{3v}	I	C_3	C_3^{-1}	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3(E)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Полное представление группы Γ можно разбить на более простые представления: $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ (см. табл. 4.3). Итак, для группы C_{3v} существуют только три неприводимых представления. Для группы C_{2v} существуют четыре неприводимых представления. Точечные группы, а также нормальные колебания молекулы делятся на типы симметрии в соответствии с их неприводимыми представлениями. Число неприводимых представлений точечной группы симметрии равно числу классов. Например, для группы C_{3v} число типов симметрии равно трем, а для C_{2v} – четырем.

В приложении теории групп для колебаний молекул и в электронной спектроскопии проще иметь дело не с самими матрицами представлений, а с их характерами. Под характером матрицы подразумевают сумму диагональных элементов. Характер матрицы всех элементов преобразований, относящихся к одному классу, одинаков (см. табл. 4.3). Пользуясь следами матриц представлений точечной группы C_{3v} , можно существенно упростить и получить таблицу характеров точечной группы C_{3v} (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Таблица характеров представлений точечной группы C_{3v}

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	-1
$\Gamma_3(E)$	2	-1	0

Для всех существующих точечных групп симметрии составлены свои таблицы характеров, которые приводятся во всех руководствах по молекулярной спектроскопии. В дальнейшем будем пользоваться исключительно таблицей характеров, а не соответствующими матрицами представлений.

4.8. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГРУППЫ СИММЕТРИИ. ЛИНЕЙНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КООРДИНАТ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ОПЕРАЦИЯМ СИММЕТРИИ

При изучении операций симметрии (поворотов, отражений и др.) иногда полезно знать матрицы, описывающие указанные операции. Пусть дано n функций от декартовых координат $\Psi_1(x, y, z), \Psi_2(x, y, z), \Psi_3(x, y, z), \dots, \Psi_n(x, y, z)$ и подвергнем одну из них, например $\Psi_k(x, y, z)$, преобразованию симметрии R . Получим новую функцию Ψ'_k , которую легко выразить через старые функции Ψ_k в виде их линейных комбинаций:

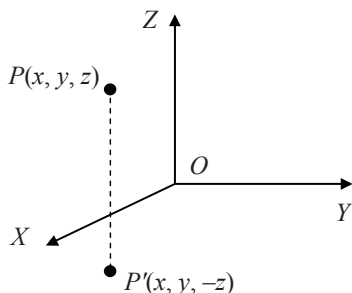
$$\Psi'_k = C_{k1}\Psi_1 + C_{k2}\Psi_2 + \dots + C_{kn}\Psi_n \quad (4.47)$$

$$\text{или } \Psi'_k = \sum_{i=1}^n C_{ki} \Psi_i.$$

Из коэффициентов преобразования C_{ki} можно составить квадратную матрицу

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1k} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{n1} & C_{n2} & \dots & C_{nm} \end{pmatrix}. \quad (4.48)$$

Возьмем второй пример. Пусть заданы координаты точки $P(x, y, z)$ в системе декартовых координат (рис. 4.12). Для простоты считаем, что $x = 1, y = 1$ и $z = 1$. Рассмотрим, как изменяются координаты точки под действием



различных операций симметрии. Произведем операцию отражения этой точки в плоскости XOY , т. е. точка P перейдет в точку P' , а координаты ее изменятся на $(x, y, -z)$. Следовательно, результат операции отражения в плоскости XOY можно записать следующим образом:

$$x' = x, y' = y, z' = -z. \quad (4.49)$$

Эту операцию можно описать с помощью умножения матриц:

$$\sigma_v^{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}. \quad (4.50)$$

Рис. 4.12. Преобразование координат точки P под действием операции отражения в плоскости XOY

Выполнив умножение квадратной матрицы слева на матрицу-столбец, получим: $x' = x$, $y' = y$, $z' = -z$, что соответствует (4.49). Говорят, что квадратная матрица (4.50) является представлением операции отражения в плоскости XOY . Тожественное преобразование над точкой P приводит к новой системе координат, которая ничем не будет отличаться от старой. Эту операцию можно описать с помощью умножения матриц:

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \|x\| \\ \|y\| \\ \|z\| \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \|x'\| \\ \|y'\| \\ \|z'\| \end{pmatrix}. \quad (4.51)$$

Выполнив умножение квадратной матрицы слева на матрицу-столбец, получим $x = x'$, $y = y'$, $z = z'$. В этом случае говорят, что над точкой провели тождественное преобразование. Этому преобразованию соответствует единичная матрица.

Аналогично можно записать, что результат отражения точки P в плоскости YOZ (операция σ_v^{yz}) будет выражаться в матричном виде следующим образом:

$$\sigma_v^{yz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \|x\| \\ \|y\| \\ \|z\| \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \|x'\| \\ \|y'\| \\ \|z'\| \end{pmatrix}. \quad (4.52)$$

После перемножения получим $x' = -x$, $y' = y$, $z' = z$.

При операции инверсии i знаки координат точки P изменяются на обратные. В матричной записи это будет представляться так:

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \|x\| \\ \|y\| \\ \|z\| \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \|x'\| \\ \|y'\| \\ \|z'\| \end{pmatrix}, \quad (4.53)$$

(т. е. $x' = -x$, $y' = -y$, $z' = -z$).

В аналитической геометрии показано, что при переходе от одной системы координат (x, y, z) к другой системе координат (x', y', z') , повернутой относительно первой на угол φ против часовой стрелки (поворот осуществляется вокруг оси Z), новые координаты выражаются через старые посредством следующих соотношений:

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \varphi + y \sin \varphi + 0 \cdot z, \\ y' &= -x \sin \varphi + y \cos \varphi + 0 \cdot z, \\ z' &= x \cdot 0 + y \cdot 0 + 1 \cdot z. \end{aligned} \quad (4.54)$$

В матричной записи это будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}, \quad (4.55)$$

где матрица преобразования от одной системы координат к другой будет выглядеть как

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.56)$$

след которой будет равен $1 + 2\cos \varphi$ (сумма диагональных элементов). Следовательно, операции поворота C_n на угол $\varphi = 2\pi/n$ будет соответствовать матрица

$$C_n = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.57)$$

Легко показать, что зеркально-поворотной операции S_n будет соответствовать матрица

$$S_n = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.58)$$

Из рассмотрения квадратных матриц, записанных выше, следует, что если в результате преобразования координата x не преобразуется ни в y , ни в z , то в соответствующей строке матрицы преобразования будут стоять нули, а ненулевое значение будет иметь только диагональный член (для x – это первый элемент 1-й строки, для y – второй элемент 2-й строки, для z – третий элемент 3-й строки). Недиagonальные матричные элементы возникают в тех случаях, когда в результате преобразования координаты одного типа выражаются через другие, как это было при рассмотрении поворота системы координат на угол φ против часовой стрелки. Таким образом, видим, что операции симметрии можно представлять с помощью квадратных ортогональных матриц, которые подчиняются правилам группового умножения.

С другой стороны, полученные преобразования координат для различных операций позволяют понять некоторые следствия из групповых законов:

- 1) $C_n^k = C_{n/k}$, если $k = n/2$, то $C_n^{n/2} = C_2$;
- 2) $S_n^k = C_n^k$, если k четное;

$$3) S_n^{n/2} = \begin{cases} i, & \text{если } n/2 \text{ нечетное,} \\ C_2 & \text{если } n/2 \text{ четное;} \end{cases}$$

$$4) S_n^n = \begin{cases} \sigma_h, & \text{если } n \text{ нечетное,} \\ I, & \text{если } n \text{ четное.} \end{cases}$$

С помощью умножения матриц легко показать, что выполняются следующие соотношения:

$$1) C_n^k \cdot C_n^1 = C_n^{1-k},$$

$$2) C_2 \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_2 = i;$$

$$3) C_2 \cdot i = i \cdot C_2 = \sigma_h;$$

$$4) i \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot i = C_2;$$

$$5) \sigma_h \cdot \sigma_h = I.$$

В качестве примера далее рассмотрим все матрицы преобразования, которые соответствуют точечной группе симметрии C_{3v} (молекула NH_3 , см. рис. 4.6). Примем, что осью симметрии C_3 является ось z , а ось x расположена в плоскости $\sigma_v^{(1)}$. Точечная группа симметрии C_{3v} состоит из 6 элементов (операций), каждому из которых можно сопоставить квадратную матрицу следующего вида:

$$I \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C_3 \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$C_3^2 \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_v^{(1)} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{(2)} \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_v^{(3)} \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Замечательным свойством этих матриц является то, что они будут копировать (повторять) таблицу группового умножения. Например,

$$\sigma_v^{(1)} \cdot C_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

что соответствует операции $\sigma_v^{(2)}$, т. е. произведение операции C_3 на операцию $\sigma_v^{(1)}$ дает новую операцию, принадлежащую группе.

Таким образом, вместо группы симметрии молекулы вводят эквивалентную ей группу матриц, элементами которой являются более удобные для математического описания объекты (числа).

Итак, всякую совокупность матриц, которые подчиняются таблице группового умножения, называют представлением группы. Другими словами, представление группы – это набор матриц, который показывает, как при операциях группы симметрии преобразуются координаты точки. Матрицы описывают группу на языке матричного исчисления.

В рассмотренном примере молекулы NH_3 представление ее точечной группы можно выполнить с помощью двумерных матриц, которые получим, если вычеркнем в трехмерных матрицах каждые строку и столбец. После этого получим

$$I \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C_3 \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad C_3^2 \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{(1)} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_v^{(2)} \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \sigma_v^{(3)} \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Это одно из представлений группы C_{3v} с помощью матриц более низкой размерности.

Каждая группа симметрии может иметь бесчисленное множество представлений, которые могут отличаться друг от друга как размерностью своих матриц, так и видом матричных элементов. Иногда вместо матриц могут выступать просто наборы чисел (число можно рассматривать как квадратную матрицу единичной размерности). Среди большого числа пред-

ставлений группы существуют так называемые неприводимые представления. В теории групп разработаны определенные правила, позволяющие переходить от одного набора квадратных матриц к другому. Иногда можно подобрать такое преобразование, которое приводит к более простым матрицам, обладающим меньшей размерностью, чем исходные. Если можно упростить матрицы данного представления путем соответствующего алгебраического преобразования, то о таком представлении говорят как о приводимом. Если же нельзя подобрать никакого преобразования, упрощающего вид исходных матриц, то говорят, что данное представление неприводимо.

Известно, что при подходящем выборе системы координат матрицу каждого преобразования можно привести к диагональной форме (иногда к блок-диагональной форме). Это позволяет полное представление группы Γ привести к сумме неприводимых представлений $\Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}, \dots, \Gamma^{(k)}$ (см. табл. 4.3). Это приведение осуществляется при помощи некоторого преобразования координат, которое оставляет характер матрицы неизменным. Такие преобразования называют преобразованиями подобия. Поэтому характер матрицы приводимого представления $\chi(R)$ записывается в виде суммы

$$\chi(R) = n^{(1)} \chi^{(1)}(R) + n^{(2)} \chi^{(2)}(R) + \dots + n^{(k)} \chi^{(k)}(R) = \sum_k n^{(k)} \chi^{(k)}(R), \quad (4.59)$$

где $\chi^{(k)}(R)$ – характер соответствующего неприводимого представления, коэффициенты $n^{(1)}, n^{(2)}, \dots, n^{(k)}$ показывают, сколько раз данное неприводимое представление $\Gamma^{(k)}$ содержится в данном приводимом Γ . Сумма в равенстве (4.59) берется по всем операциям симметрии в группе.

В теории групп показано, что для любой таблицы характеров выполняется так называемое соотношение ортогональности, т. е.

$$\sum_{i,j} \chi_i(R) \chi_j(R) = h \delta_{ij}, \quad (4.60)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера (равен 0 при $i \neq j$ и 1 при $i = j$); h – порядок группы (равен числу имеющихся элементов симметрии). Учитывая это свойство, умножая равенство (4.59) слева и справа на $\chi_i(R)$ и суммируя по всем операциям группы, получим

$$\sum_i \chi^{(i)}(R) \chi_i(R) = n^{(i)} h. \quad (4.61)$$

Знак i аналогично k пробегает все значения по числу операций симметрии. Из выражения (4.61) получим, что

$$n^{(i)} = \frac{1}{h} \sum_i \chi^{(i)}(R) \chi_i(R). \quad (4.62)$$

Если в группе имеются классы, а g – число элементов в классе, то формулу можно переписать следующим образом:

$$n^{(i)} = \frac{1}{h} \sum_i g_i \chi^{(i)}(R) \chi_i(R), \quad (4.63)$$

где $\chi^{(i)}(R)$ – характер полного приводимого представления в данном i -м классе; g_i – число элементов в i -м классе; $\chi_i(R)$ – характер неприводимого представления (дается в таблице характеров для i -го класса).

Учитывая, что число типов симметрии данной точечной группы равно числу классов, для подсчета числа колебаний $n^{(i)}$ данного типа симметрии заданной молекулы можно пользоваться формулой (4.63). Для отнесения колебаний по типам симметрии и подсчета числа таких колебаний рассмотрим предварительно, как вводятся в молекуле новые координаты для характеристики колебательного движения.

4.9. ВЫБОР КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Многоатомная молекула имеет большое число колебательных степеней свободы, поэтому решение колебательной задачи громоздко и сложно. В связи с этим важно правильно выбрать колебательные координаты, чтобы решить колебательную задачу рационально и просто.

Здесь речь идет о начальных колебательных координатах, в которых выражают кинетическую и потенциальную энергию молекулы. Амплитуды изменения этих координат наглядным образом характеризуют форму колебания. В качестве колебательных координат следует выбирать изменения таких величин, которые естественным образом характеризовали бы расположение атомов в молекуле и углов между связями. Изменение расстояний между атомами q_i и углов между связями α_i , характеризующими равновесные состояния молекулы, назовем естественными колебательными координатами. В выборе этих координат всегда присутствует некоторая свобода. Например, для молекулы воды в качестве координаты, характеризующей изменение угла между связями, можно выбрать изменение расстояния q_{12} между атомами водорода.

Выбор колебательных координат производят в соответствии с силами взаимодействия между атомами в молекуле, определяющими колебания атомов. Эти силы характеризуются постоянными, входящими в выражение для потенциальной энергии. Таким образом, выбор колебательных ко-

ординат оказывается тесно связанным с видом записи потенциальной энергии в соответствующих координатах.

Для малых колебаний атомов в молекулах около положений равновесия потенциальная энергия записывается следующим образом:

$$V = 1/2 \sum_{i,k}^n K_{ik} q_i q_k. \quad (4.64)$$

Выражение (4.64) существенным образом отличается от выражения для потенциальной энергии двухатомной молекулы тем, что оно содержит не только q_{ii}^2 (при $i = k$) каждой координаты, но и произведения $q_i q_k$ разных координат q_i и q_k . Чтобы выяснить смысл членов обоих типов, выпишем потенциальную энергию в явном виде для нелинейной молекулы H_2O . Пусть q_i и q_k – значение длин связей O–H, а α – изменение угла между связями. Для потенциальной энергии молекулы H_2O имеем

$$V = \frac{1}{2} K_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} K_{22} q_2^2 + \frac{1}{2} K_{33} \alpha^2 + K_{12} q_1 q_2 + K_{13} q_1 \alpha + K_{23} q_2 \alpha. \quad (4.65)$$

Таким образом, получаем три диагональных члена, имеющих квадраты колебательных координат, и три недиагональных члена, содержащих произведения разных колебательных координат. В формуле (4.65) учтено, что $K_{13} = K_{31}$, $K_{23} = K_{32}$ и $K_{12} = K_{21}$, поэтому в трех последних случаях отсутствуют коэффициенты $1/2$.

Далее рассмотрим силы, действующие между атомами в этой молекуле. Сила, изменяющая длину первой связи, равна

$$f_1 = -\frac{\partial V}{\partial q_1} = -K_{11} q_1 - K_{12} q_2 - K_{13} \alpha. \quad (4.66)$$

Первый член в равенстве (4.66) представляет собой квазиупругую силу, возникающую при изменении координаты q_1 . Вторым и третьим членами определяют квазиупругие силы, изменяющие ту же координату q_1 , но зависящие от изменения 2-й связи q_2 и угла α между связями. Коэффициент K_{11} представляет собой силовую постоянную связи q_1 , а коэффициенты K_{12} и K_{13} характеризуют действие на первую связь изменений второй связи и угла, т. е. силовые постоянные K_{12} и K_{13} дают дополнительные значения (прибавки) к силовой постоянной первой связи (K_{11}) при изменении координат q_2 , α . Аналогично (4.66) можно записать выражения для f_2 и f_3 :

$$f_2 = -\frac{\partial V}{\partial q_2} = -K_{22} q_2 - K_{12} q_1 - K_{23} \alpha, \quad (4.67)$$

$$f_3 = -\frac{\partial V}{\partial q_3} = -K_{33} \alpha - K_{13} q_1 - K_{23} q_2. \quad (4.68)$$

Сравнение выражений (4.67) и (4.68) показывает, что действие изменения первой связи на вторую определяется тем же коэффициентом K_{12} , который характеризует действие изменений второй связи на первую.

Таким образом, коэффициент K_{ik} определяет взаимодействие связей. Часто говорят о взаимодействии соответствующих координат. Вообще говоря, недиагональные коэффициенты в (4.66) K_{ik} (при $i \neq k$) определяют взаимодействие координат q_i и q_k , а диагональные коэффициенты K_{ii} – действие координаты q_i на саму себя.

Таким образом, последних три члена в (4.65) можно рассматривать как энергию взаимодействия координат q_i , q_k и α друг с другом. Если этим взаимодействием пренебречь, то остаются только члены, содержащие квадраты координат. Силы при этом сводятся к квазиупругим силам, зависящим только от свойств данной связи или данного угла. Однако пренебрежение недиагональными силовыми постоянными возможно только для самых грубых приближений. При более точных расчетах их необходимо учитывать, что составляет значительную трудность при решении колебательных задач многоатомных молекул. Если в молекуле взаимодействующие связи или углы далеко расположены друг от друга, то их взаимодействием обычно пренебрегают. Так как решение задачи о колебаниях сильно усложняется наличием недиагональных членов в матрице потенциальной энергии, то координаты целесообразно выбирать так, чтобы недиагональные члены были по возможности малыми. Такими координатами обычно являются изменения длин связей и изменения углов между связями, что соответствует наглядным представлениям о строении молекул. Поэтому при решении задач о колебаниях молекул следует вводить в качестве координат изменения длин связей и углов между связями. Эту систему колебательных координат называют валентно-силовой системой координат. Необходимо иметь в виду, что применение этой системы координат отнюдь не означает, что берется потенциальная энергия, зависящая только от квадратов координат без учета взаимодействий. Нужно принимать во внимание полное взаимодействие в системе, хотя расчет недиагональных членов представляет довольно трудный процесс.

Дальнейшее упрощение колебательной задачи происходит при введении координат симметрии, которые выражаются через естественные колебательные координаты. При введении координат симметрии колебательная задача решается отдельно для каждого типа симметрии, что приводит к значительному понижению порядка векового уравнения и к упрощению решения уравнений относительно частот и амплитуд колебаний молекул.

4.10. АНАЛИЗ СИММЕТРИИ КОЛЕБАНИЙ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ГРУПП

При операциях симметрии эквивалентные связи и углы в молекулах переходят друг в друга. Например, в молекуле аммиака NH_3 имеются три эквивалентных угла γ HNH и три эквивалентные связи N–H. Изменения длин эквивалентных связей и углов называются эквивалентными естественными координатами.

В результате колебаний смещенная конфигурация молекулы уже не обладает в общем случае симметрией, поэтому эквивалентные координаты при операциях симметрии не преобразуются друг в друга (рис. 4.13).

При осуществлении операции поворота вокруг оси 2-го порядка смещение q_1 уже не переходит в смещение q_2 . Это вызывает неудобства в анализе колебаний при использовании операций симметрии. Поэтому поступают следующим образом: вводят новые координаты симметрии, которые являются линейными комбинациями естественных координат, что позволяет упростить задачу анализа колебаний молекулы. Любые два произвольных смещения q_1 и q_2 в молекуле всегда можно разложить на симметричные смещения (оба атома смещаются на величину $\frac{q_1 + q_2}{2} = q_s$) и на антисимметричные, где один атом смещается на величину $\frac{q_1 - q_2}{2} = q_{as}$, а другой – на $\frac{q_1 - q_2}{2} = -q_{as}$ (рис. 4.14).

В результате имеем смещения

$$q_s = \frac{q_1 + q_2}{2} \quad \text{и} \quad q_{as} = \frac{q_1 - q_2}{2}. \quad (4.69)$$

Из соотношения (4.69) видно, что исходные координаты q_i и q_2 выразятся через симметричную и антисимметричную координаты по формулам

$$q_1 = q_s + q_{as}, \quad q_2 = q_s - q_{as}.$$

Отметим, что координаты (4.69) являются ортогональными:

$$q_s^2 + q_{as}^2 = \frac{1}{2}(q_1^2 + q_2^2).$$

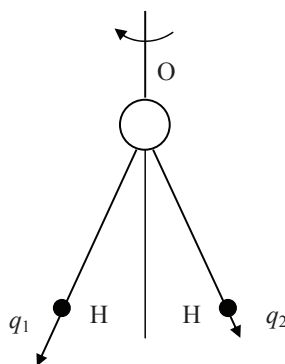


Рис. 4.13. Колебания атомов водорода в молекуле воды H_2O с различной амплитудой

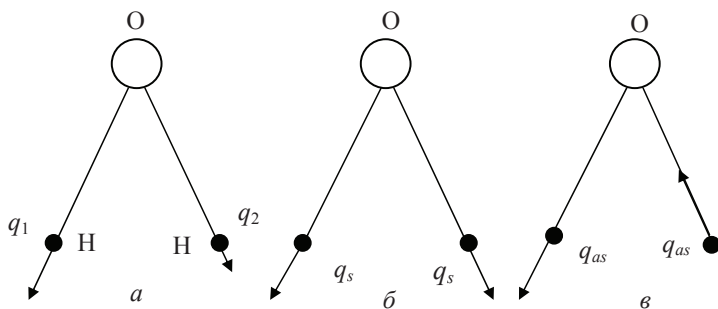


Рис. 4.14. Разложение произвольных смещений атомов водорода в молекуле воды на симметричные и антисимметричные: a – первоначальное смещение; $б$ – симметричное смещение; $в$ – антисимметричное смещение

Их в конечном счете можно выбрать нормированными, т. е. так, чтобы $q_s^2 + q_{as}^2 = q_1^2 + q_2^2$. Для этого нужно положить

$$q_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad q_{as} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2). \quad (4.70)$$

С другой стороны, естественные координаты (смещения) выразятся из (4.70) следующим образом:

$$q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_s + q_{as}), \quad q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_s - q_{as}). \quad (4.71)$$

В итоге для молекулы воды H_2O получаем вместо трех естественных координат q_1, q_2 и q_3^α три новые координаты – две симметричные, не меняющие знака при повороте:

$$q'_s = q_s, \quad \alpha'_s = \alpha_s \quad (4.72)$$

и одну антисимметричную, изменяющую знак при этой операции:

$$q'_{as} = -q_{as}. \quad (4.73)$$

Для изменения длин связи введем два типа координат симметрии:

A – симметричные (изменения длин всех эквивалентных связей одинаковы);

B – антисимметричные (изменения длин эквивалентных связей одинаковы по величине, но обратны по знаку).

Пример для трехатомной молекулы показан на рис. 4.15.

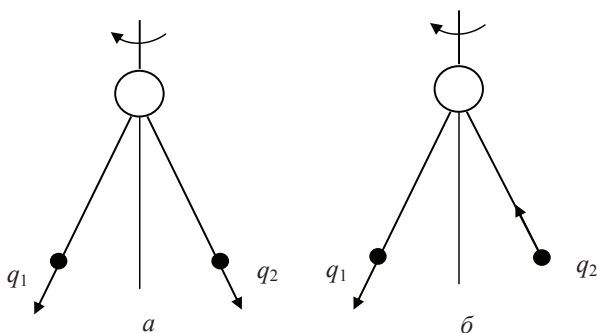


Рис. 4.15. Симметричное и антисимметричное смещение атомов водорода в молекуле воды

При операциях симметрии координаты симметрии с точностью до знака сохраняются. Действительно, при повороте вокруг оси C_2 координата q_1 переходит в q_2 , а q_2 в q_1 (рис. 4.15, а). При равенстве этих координат в молекуле ничего не изменяется. В случае б на рис. 4.15 координата q_1 переходит в $-q_2$, а q_2 в $-q_1$. При таком выборе координат симметрии удовлетворяется условие, при котором энергия молекулы не зависит от операции симметрии.

В общем случае преобразование координат от естественных к координатам симметрии дается линейным преобразованием вида

$$\|q\| = C \|q^s\|, \quad (4.74)$$

где q – естественные координаты, которые составляют матрицу-столбец $\|q\|$; q_s – координаты симметрии; C – матрица линейного преобразования от координат симметрии к естественным координатам. Для трехатомной молекулы воды

$$\begin{aligned} q_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} q_s + \frac{1}{\sqrt{2}} q_{as}, \\ q_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} q_s - \frac{1}{\sqrt{2}} q_{as}, \\ q_3 &= q_\alpha = q_{\alpha'}, \end{aligned} \quad (4.75)$$

где α – угловая координата. Матрица преобразования запишется в виде

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.76)$$

Все естественные координаты можно разбить на совокупности эквивалентных координат данного рода. Одна какая-нибудь совокупность эквивалентных координат должна быть выражена только через ограниченное число координат симметрии, относящихся ко всем этим совокупностям. Поэтому в матрице C появляются нули. Число координат симметрии равно n – числу колебательных степеней свободы.

Расчет коэффициентов матрицы C представляет собой трудную задачу, однако она уже решена для различных точечных групп. Матрица C определяется группой симметрии, к которой принадлежит молекула. Переход к координатам симметрии позволяет упростить решение задачи о колебаниях, т. е. понизить порядок векового уравнения.

4.11. ТИПЫ СИММЕТРИИ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Формы нормальных колебаний молекулы при выполнении операций симметрии преобразуются определенным образом. Нормальные колебания характеризуются типами симметрии, которые определяются совокупностью всех преобразований формы колебания.

Если при операции симметрии форма нормального колебания не изменяется, т. е. координаты симметрии остаются прежними, то такие колебания называются симметричными.

Если при операции симметрии форма колебания изменяется так, что координаты симметрии умножаются на -1 , то такое колебание называется асимметричным. Если при операции симметрии координаты симметрии умножаются на число, не равное ± 1 , то такое колебание называется вырожденным.

Существуют три типа симметрии колебаний.

1. Полносимметричные – колебания, симметричные по отношению ко всем операциям симметрии или элементам, определяющим эти операции.

2. Неполносимметричные – колебания, асимметричные по отношению к некоторым элементам симметрии.

3. Вырожденные – колебания, вырожденные хотя бы к одному элементу симметрии.

Приняты следующие обозначения типов симметрии:

- A – колебания, симметричные относительно поворотной оси симметрии;

- B – колебания, антисимметричные относительно этой оси. Индекс 1 (например, A_1 , B_1) означает симметрию колебания относительно плоскости σ_v , проходящей через поворотную ось, индекс 2 – антисимметрию относительно этой плоскости. Индексы «'» и «''» справа вверху означают со-

ответственно симметрию или антисимметрию относительно горизонтальной плоскости σ_h , перпендикулярной поворотной оси (например, A'_1 и A''_2 , B'_1 и B''_2). Индексы g и u , которые ставятся справа внизу после цифры, означают симметрию или антисимметрию колебания относительно центра симметрии (инверсии). Например, колебание типа A_{1g} является полносимметричным: оно симметрично относительно всех элементов симметрии. Колебания дважды вырожденных типов симметрии обозначаются буквой E с соответствующими индексами. Колебания трижды вырожденного типа – F . Число типов симметрии зависит от группы симметрии и равно числу классов элементов данной группы.

Рассмотрим преобразования координат симметрии при операциях симметрии на примере трехатомной молекулы воды H_2O , точечная группа симметрии C_{2v} (см. рис. 4.14, 4.15). Коэффициенты, на которые умножаются координаты симметрии при операциях симметрии, приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Таблица коэффициентов точечной группы C_{2v}

Операции симметрии				
Координаты симметрии	$C_1 \equiv I$	C_2	σ'_v	σ''_v
q_s	1	1	1	1
q_{as}	1	-1	1	-1
q_s^α	1	1	1	1

Действительно, при повороте на угол 180° симметричная координата должна умножаться на -1 , чтобы перейти в антисимметричную. То же происходит и при отражении в плоскости σ''_v .

Видно, что для молекулы воды возможны два полносимметричных колебания (q_s и q_s^α) – координаты симметрии не изменяются при всех операциях симметрии – и одно неполносимметричное колебание (координаты q_{as} при операциях C_2 и σ''_v умножаются на -1) (см. табл. 4.5).

Рассмотрим представление группы C_{2v} в естественных координатах на примере трехатомной молекулы H_2O (q_1, q_2, q_3^α) (рис. 4.16).

При повороте вокруг оси C_2 координаты преобразуются так:

$$\begin{aligned}
 q'_1 &= q_2 = 0 \cdot q_1 + 1 \cdot q_2 + 0 \cdot q_3^\alpha, \\
 q'_2 &= q_1 = 1 \cdot q_1 + 0 \cdot q_2 + 0 \cdot q_3^\alpha, \\
 (q'_3)^\alpha &= q_3^\alpha = 0 \cdot q_1 + 0 \cdot q_2 + 1 \cdot q_3^\alpha.
 \end{aligned}
 \tag{4.77}$$

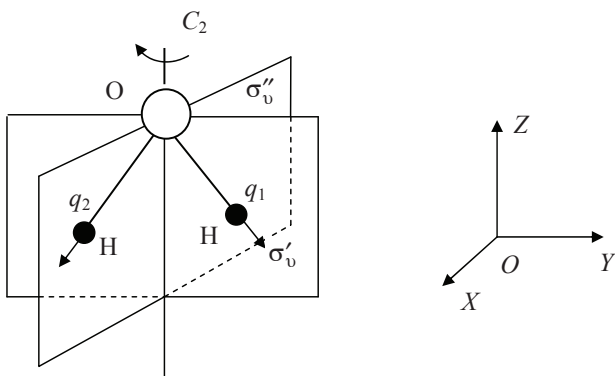


Рис. 4.16. Элементы симметрии молекулы воды H_2O

При повороте вокруг оси C_1 (операция идентичности) и отражения в плоскости σ'_v координаты преобразуются следующим образом:

$$\begin{aligned} q'_1 &= q_2 = 1 \cdot q_1 + 0 \cdot q_2 + 0 \cdot q_3^\alpha, \\ q'_2 &= q_1 = 0 \cdot q_1 + 1 \cdot q_2 + 0 \cdot q_3^\alpha, \\ q'_3 &= q_3 = 0 \cdot q_1 + 0 \cdot q_2 + 1 \cdot q_3^\alpha. \end{aligned} \quad (4.78)$$

При операции отражения в плоскости σ''_v получим

$$\begin{aligned} q'_1 &= q_2 = 0 \cdot q_1 + 1 \cdot q_2 + 0 \cdot q_3^\alpha, \\ q'_2 &= q_1 = 1 \cdot q_1 + 0 \cdot q_2 + 0 \cdot q_3^\alpha, \\ (q'_3)^\alpha &= q_3^\alpha = 0 \cdot q_s + 0 \cdot q_{as} + 1 \cdot q_s^\alpha. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Результаты представлены в табл. 4.6. Можно проверить, что совокупность матриц в этой таблице образует группу.

Таблица 4.6

Матрицы преобразования координат симметрии для молекулы H_2O при операциях C_{2v}

Матрицы линейного преобразования	Операции симметрии			
	$C_1 \equiv I$	C_2	σ'_v	σ''_v
	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$

В координатах симметрии (q_s, q_{as}, q_s^α) получается другое представление группы C_{2v} . Закон преобразования координат симметрии в этом случае будет следующим:

при операции C_2

$$\begin{aligned} q'_s &= q_s = 1 \cdot q_s + 0 \cdot q_{as} + 0 \cdot q_s^\alpha, \\ q'_{as} &= -q_{as} = 0 \cdot q_s - 1 \cdot q_{as} + 0 \cdot q_s^\alpha, \\ (q'_s)^\alpha &= q_s^\alpha = 0 \cdot q_s + 0 \cdot q_{as} + 1 \cdot q_s^\alpha; \end{aligned} \quad (4.80)$$

при операции C_1 и отражении в плоскости σ'_v получим

$$\begin{aligned} q'_s &= q_s = 1 \cdot q_s + 0 \cdot q_{as} + 0 \cdot q_s^\alpha, \\ q'_{as} &= -q_{as} = 0 \cdot q_s + 1 \cdot q_{as} + 0 \cdot q_s^\alpha, \\ (q'_s)^\alpha &= q_s^\alpha = 0 \cdot q_s + 0 \cdot q_{as} + 1 \cdot q_s^\alpha; \end{aligned} \quad (4.81)$$

при операции отражения в плоскости σ''_v –

$$\begin{aligned} q'_s &= q_s = 1 \cdot q_s + 0 \cdot q_{as} + 0 \cdot q_s^\alpha, \\ q'_{as} &= -q_{as} = 0 \cdot q_s - 1 \cdot q_{as} + 0 \cdot q_s^\alpha, \\ (q'_s)^\alpha &= q_s^\alpha = 0 \cdot q_s - 0 \cdot q_{as} + 1 \cdot q_s^\alpha. \end{aligned} \quad (4.82)$$

Полученные преобразования представлены в табл. 4.7.

Представление группы C_{2v} в координатах симметрии обладает той особенностью, что матрицы всех преобразований являются диагональными, т. е. каждая матрица 3-го ранга распадается на три матрицы 1-го ранга. Совокупность матриц первого ранга образует неприводимое представление группы C_{2v} , так как дальнейшее понижение ранга этих матриц уже невозможно.

Таблица 4.7

Матрицы преобразования координат симметрии для молекулы H_2O

Матрицы преобразования	Операции симметрии			
	$C_1 \equiv I$	C_2	σ'_v	σ''_v
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Представление группы симметрии C_{2v} в естественных координатах является приводимым, так как преобразованием координат его можно разложить на неприводимые представления. Таким образом, получим два одинаковых одномерных неприводимых представления Γ_1 (тип A_1), отвечающие полностью симметричному валентному колебанию O–H и деформационному симметричному колебанию (изменение угла α). Кроме того, получилось одно неприводимое представление Γ_2 (тип B_2), соответствующее неполносимметричному валентному колебанию.

Итак, полное представление группы симметрии C_{2v} распадается на два представления типа Γ_1 и одно представление типа Γ_2 . С точки зрения колебаний молекулы H_2O три ее колебания распадаются на два колебания типа A_1 и одно колебание типа B_2 , т. е.

$$\Gamma_{C_{2v}} = 2A_1 + B_2.$$

Итак, в молекуле H_2O имеются два колебания полностью симметричного типа ($\tilde{\nu}_1$ и $\tilde{\nu}_2$) и одно колебание ($\tilde{\nu}_3$) антисимметричного типа.

Оказывается, что определение типов симметрии нормальных колебаний возможно и в общем виде для молекул, принадлежащих к любой точечной группе. Для этого необходимо учитывать только характеры матриц, описывающих те или иные операции в группах симметрии.

Для молекул, принадлежащих к группам низшей симметрии, число типов симметрии равно числу элементов группы, т. е. ее порядку. Следовательно, оно равно 2 для групп второго порядка (C_i , C_s и C_2) и 4 для групп четвертого порядка (C_{2v} и C_{2h}). Для точечной группы более высокой симметрии число типов колебаний меньше порядка группы. В качестве примера приведем таблицу характеров и обозначений типов симметрии молекулы бензола, точечной группы D_{6h} (табл. 4.8).

В группах более высокой симметрии встречаются колебания, дважды (E) и трижды (F) вырожденные. Вырождение связано с тем, что нельзя выделить колебательные координаты, соответствующие отдельным степеням свободы, которые при операциях симметрии преобразовывались бы независимо друг от друга. При этом кратность вырождения равна числу существенным образом связанных друг с другом координат. Колебания называют вырожденными, если различным формам движения атомов в молекуле соответствует одна частота.

Первоочередной задачей теоретико-группового анализа колебаний является определение для заданной группы общего числа различных типов симметрии каждой степени вырождения. Для любой группы оно равно числу m классов симметрии.

Типы симметрии колебаний и характеры неприводимых представлений точечной группы симметрии D_{6h}

D_{6h}	I	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	Компоненты вектора \vec{p} дипольного момента и поляризуемости α
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	α_{yz}, α_{zx}
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	p_z
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	p_x, p_y
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

Для абелевых групп число классов m равно порядку группы, откуда следует, что для низшей симметрии число типов симметрии равно порядку группы h . Для неабелевых групп число классов меньше порядка группы, поэтому число типов симметрии всегда меньше порядка группы.

Существует общая формула, позволяющая определить для заданной точечной группы число типов симметрии с различной степенью вырождения. Пусть степень вырождения i -го типа равна l_i ($i = 1, 2, 3, \dots, m$, где m – число классов). Тогда порядок группы h равен

$$h = l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_m^2 = \sum_{i=1}^m l_i^2, \quad (4.83)$$

т. е. порядок группы равен сумме квадратов степеней вырождения всех возможных типов симметрии. При этом разложение (4.83) порядка группы на сумму m квадратов является единственным. Для абелевых групп все l_i равны единице и h равно сумме единиц.

Для молекулы воды порядок группы равен 4 и соответственно сумма квадратов кратностей вырождения $1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$ (здесь все колебания

невырожденные). Для молекулы бензола C_6H_6 имеем $h = 24$ (см. табл. 4.8), а $m = 12$ и сумма квадратов кратностей вырождения

$$h = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 + 2^2 = 24.$$

Причем разложение порядка группы на сумму квадратов степеней вырождения всегда однозначно.

Важнейшей характеристикой преобразований координат при операциях симметрии являются характеры матриц χ – суммы диагональных элементов матриц преобразования. Характеры не зависят от выбора исходных координат, одинаковых для операций симметрии, принадлежащих к одному классу. Поэтому обычно указывают характер сразу для всех операций, относящихся к данному классу. Для всех точечных групп симметрии составлены таблицы характеров, которыми необходимо уметь пользоваться в колебательной и электронной спектроскопии.

4.12. ПОРЯДОК НАХОЖДЕНИЯ ЧИСЛА КОЛЕБАНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СИММЕТРИИ

Знание характеров матриц преобразования при выполнении операций симметрии является чрезвычайно важным для нахождения числа колебаний многоатомной молекулы того или иного типа симметрии, не прибегая к сложным расчетам форм колебаний на ЭВМ. С математической точки зрения отнесение нормального колебания молекулы к определенному типу симметрии точечной группы означает его принадлежность к определенному неприводимому представлению Γ_i данной группы. Иначе говоря, число типов симметрии колебаний равно числу неприводимых представлений Γ_i данной точечной группы. Учитывая далее, что число типов симметрии колебаний для заданной молекулы равно числу классов элементов симметрии, то можно пользоваться формулой, приведенной в теории групп, для числа неприводимых представлений, находящихся в данном приводимом Γ :

$$n^{(i)} = \frac{1}{h} \sum g_i \chi^{(i)}(R) \chi_i(R), \quad (4.84)$$

где $\chi^{(i)}(R)$ – характер полного приводимого колебательного представления в данном i -м классе; g_i – число элементов в i -м классе; $\chi_i(R)$ – характер неприводимого представления в том же классе (дается в таблице характеров для i -го класса) (см. табл. 4.8). Перейдя к теории колебаний, будем пользоваться этой формулой для нахождения числа колебаний $n^{(i)}$ данного типа симметрии. Вспомним, что число классов для данной то-

ческой группы симметрии равно числу типов симметрии колебаний. Например, в молекуле бензола число классов равно 12 ($m = 12$); оно же равно числу типов симметрии колебаний.

Некоторая трудность возникает при подсчете характеров $\chi(R)$ полного приводимого представления. Как известно, поворот точки вокруг оси Z на угол φ по часовой стрелке характеризуется матрицей, след которой $\chi(C_\varphi^+) = 1 + 2\cos \varphi$. Если же эту операцию применить ко всем точкам (или ядрам молекулы), то характер операции задается тем же уравнением, но с учетом тех точек (или ядер), которые остаются неподвижными при данной операции R . Учитывая все это, общий характер $\chi(R)$ какого-либо приводимого представления при повороте молекулы на угол φ вокруг оси Z будет равен

$$\chi(R) = N(R)(1 + 2\cos \varphi), \quad (4.85)$$

где $N(R)$ – число атомов в молекуле, которые останутся неподвижными при данной операции симметрии.

Если атом не остается неподвижным при действии операций симметрии, то его вклад в полный характер представления равен нулю. Действительно, чтобы атом в молекуле не передвигался при определенной операции симметрии, его координаты должны записываться по диагонали в соответствующей матрице, описывающей преобразование симметрии. Следовательно, именно эти значения координат и будут давать вклад в искомый характер представления.

Легко видеть, что для применения формулы (4.85) необходимо все операции симметрии в молекуле сводить к вращениям, чтобы вычислить совокупный характер $\chi(R)$. Тогда операцию идентичности I можно рассматривать как специальный случай вращения на угол $\varphi = 0$, при котором все атомы в молекуле остаются на своих местах. Нетрудно показать (например, для молекулы воды), что характер матрицы, описывающий отражение в плоскости, представляется в общем случае формулой

$$\chi(R) = -N(R)(1 + 2\cos \varphi). \quad (4.86)$$

Угол φ принимается равным 180° . Эта формула отличается от (4.85) только знаком. Аналогично из уравнения (4.85) получаются характеры других операций, возможные для более сложных молекул (отражение в центре i , зеркальные повороты S_3 , S_4 и S_6), для чего необходимо рассмотреть повороты системы на углы φ , равные соответственно 0 , 60 , 90 и 120° . Поэтому все операции симметрии в молекуле следует делить на правильные вращения, которые дают знак «+» в формуле (4.86), и неправильные вращения, дающие «-». К правильным вращениям относятся идентичность I и обычное вращение C_n . К неправильным вращениям относятся операции σ , i , S_n .

Для определения числа нормальных колебаний, соответствующих каждому типу симметрии, необходимо найти совокупный характер $\chi(R)$ представления каждого типа. Для этого из общего вида надо вычесть характеры, относящиеся к матрицам, характеризующим поступательное и вращательное движение молекулы (вспомним, что число нормальных колебаний в нелинейной молекуле равно $3N - 6$, т. е. из общего числа степеней свободы $3N$ вычитаются степени свободы поступательного и вращательного движения молекулы).

Характеры для поступательного движения молекулы равны:

$$\chi_t(R) = \pm (1 + 2\cos \varphi), \quad (4.87)$$

где знаки «+» и «-» относятся соответственно к правильным и неправильным вращениям. Характеры для вращения молекулы как целого во круг осей x, y, z определяются

$$\chi_r(R) = 1 + 2\cos \varphi, \quad (4.88)$$

справедливой для правильного и неправильного вращения. Таким образом, совокупный характер $\chi_v(R)$ для колебания получим из соотношения

$$\chi_v(R) = \chi(R) - \chi_t(R) - \chi_r(R). \quad (4.89)$$

В качестве примеров проведем подсчеты числа колебаний различных типов симметрии некоторых простейших (вода) и более сложных (бензол) молекул. Молекула воды имеет три нормальных колебания и четыре типа симметрии колебаний (A_1, A_2, B_1 и B_2). Обобщим полученные данные по расчету совокупного характера приводимого представления (табл. 4.9).

Таблица 4.9

Характеры приводимых представлений молекулы воды точечной группы симметрии C_{2v}

Операция симметрии	I	C_2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
Вид вращения	Правильное		Неправильное	
φ	0°	180°	180°	180°
$1 + 2\cos \varphi$	3	-1	-1	-1
$N(R)$	3	1	3	1
$\chi(R) = \pm N_R (1 + 2\cos \varphi)$	9	-1	3	1
$\chi_t = \pm(1 + 2\cos \varphi)$	3	-1	1	1
$\chi_r = (1 + 2\cos \varphi)$	3	-1	-1	-1
$\chi_v^* = \chi - \chi_t - \chi_r$	3	1	3	1

Примечание: t – трансляция; r – вращение; v – колебание. $\chi_v^*(R)$ соответствует $\chi_v^i(R)$ в формуле (4.84).

Зная совокупный характер колебательного представления $\chi_v(R)$ и пользуясь формулой (4.85), а также учитывая характеры неприводимых представлений группы симметрии C_{2v} , можно вычислить число возможных нормальных колебаний ($n^{(1)}$) данного типа симметрии согласно формуле (4.84):

$$n^{A_1} = \frac{1}{4}[1 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1] = 2;$$

$$n^{A_2} = \frac{1}{4}[1 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3(-1) + 1 \cdot 1(-1)] = 0;$$

$$n^{B_1} = \frac{1}{4}[1 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1(-1) + 1 \cdot 3(-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1] = 0;$$

$$n^{B_2} = \frac{1}{4}[1 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1(-1) + 1 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1(-1)] = 1.$$

Таким образом, три колебания молекулы воды разбиваются на два колебания типа симметрии A_1 и одно колебание B_2 .

Применим этот же метод к более сложной молекуле (например, бензола C_6H_6). Молекула бензола C_6H_6 характеризуется тридцатью нормальными колебаниями ($3N - 6$), распределенными между двенадцатью типами симметрии. Вычислим характеры приводимого колебания представления для молекулы бензола (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Характеры приводимых представлений молекулы бензола точечной группы симметрии D_{6h}

Операция симметрии	I	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_v$
Вид вращения	Правильное					
φ	0°	60°	120°	180°	180°	180°
$1 + 2\cos \varphi$	3	2	2	-1	-1	-1
$N(R)$	12	0	0	0	4	0
$\chi = \pm N_R(1 + 2\cos \varphi)$	36	0	0	0	-4	0
$\chi_t = \pm(1 + 2\cos \varphi)$	3	2	0	-1	-1	-1
$\chi_r = (1 + 2\cos \varphi)$	3	2	0	-1	-1	-1
$\chi_v = \chi - \chi_t - \chi_r$	30	-4	0	2	-2	2
Операция симметрии	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Вид вращения	Неправильное					
φ	0°	60°	120°	180°	180°	180°
$1 + 2\cos \varphi$	3	2	0	-1	-1	-1
$N(R)$	0	0	0	12	0	4
$\chi = \pm N_R(1 + 2\cos \varphi)$	0	0	0	12	0	4
$\chi_t = \pm(1 + 2\cos \varphi)$	-3	-2	0	1	1	1
$\chi_r = (1 + 2\cos \varphi)$	3	2	0	-1	-1	-1
$\chi_v = \chi - \chi_t - \chi_r$	0	0	0	12	0	4

Применяя формулу (4.84), получим

$$n^{A_{1g}} = \frac{1}{24} [1 \cdot 30 \cdot 1 + 2 \cdot (-4) \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot (-2) \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 12 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 4 \cdot 1] =$$

$$= \frac{1}{24} (30 - 8 + 2 - 6 + 6 + 12 + 12) = 2,$$

$$n^{E_{2u}} = \frac{1}{24} [1 \cdot 30 \cdot 2 + 2(-4)(-1) + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 2 \cdot 2 + 3(-2) \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot 0 + 1 \cdot 0(-1) + 1 \cdot 0 \cdot 2 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 12(-2) + 3 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot 4 \cdot 0] = \frac{1}{24} (60 + 8 + 4 - 24) = 2.$$

В результате все тридцать колебаний молекулы бензола распределяются между следующими типами симметрии:

$$\Gamma_{D_{6h}} = 2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{2g} + E_{1g} + 4E_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u} + 2E_{2u}.$$

Знание только симметрии молекулы позволяет сравнительно простым расчетом определить число колебаний того или иного типа симметрии.

Аналогичное распределение колебаний по типам симметрии можно получить, решив колебательную задачу для молекулы на ЭВМ, однако это потребовало бы намного больших усилий и затрат времени. Сравним расчетные значения частот колебаний молекулы бензола с экспериментальными (табл. 4.11).

Таблица 4.11

Сравнение расчетных и экспериментальных значений частот молекулы бензола в колебательном спектре

Номер колебания	Форма колебания	Симметрия	Расчет, см ⁻¹	Эксперимент, жидкость			
				ИК, см ⁻¹ , I _{отн}		КР, см ⁻¹ , I _{отн}	
$\tilde{\nu}_{16}$	ρ (C-C) α (CCC)	E_{2u}	405	405	очень слабая	405	0
$\tilde{\nu}_6$	γ (CCC)	E_{2g}	607	—	—	607	130
$\tilde{\nu}_{11}$	ρ (C-H)	A_{2u}	671	676	очень сильная	—	—
$\tilde{\nu}_4$	ρ (C-H) α (C-H)	B_{2g}	703	—	—	690	0

Номер колебания	Форма колебания	Симметрия	Расчет, см ⁻¹	Эксперимент, жидкость			
				ИК, см ⁻¹ , I _{отн}		КР, см ⁻¹ , I _{отн}	
$\tilde{\nu}_{10}$	ρ (C–H)	E_{1g}	849	–	–	850	34
$\tilde{\nu}_{17}$	ρ (C–H) æ (CCC)	E_{2u}	970	970	очень слабая	–	–
$\tilde{\nu}_5$	ρ (C–H) æ (CCC)	B_{2g}	985	–	–	984	3
$\tilde{\nu}_1$	Q (CC)	A_{1g}	992	–	–	992	1200
$\tilde{\nu}_{12}$	γ (CCC)	B_{1u}	1010	1010	очень слабая	–	–
$\tilde{\nu}_{18}$	β (CCH) Q (CC)	E_{1u}	1037	1037	очень сильная	–	–
$\tilde{\nu}_{15}$	β (CCH) Q (CC)	B_{2u}	1146	–	–	–	–
$\tilde{\nu}_9$	β (CCH) Q (CC)	E_{2g}	1178	–	–	1178	120
$\tilde{\nu}_{14}$	β (CCH) Q (CC)	B_{2u}	1310	–	–	–	–
$\tilde{\nu}_3$	β (CCH) Q (CC)	A_{2g}	1326	–	–	1326	0
$\tilde{\nu}_{19}$	β (CCH) Q (CC)	E_{1u}	1485	1485	очень сильная	–	–
$\tilde{\nu}_8$	β (CCH) Q (CC)	E_{2g}	1596	–	–	1586 1606	85 50
$\tilde{\nu}_7$	q (C–H)	E_{2g}	3047	–	–	3047	260
$\tilde{\nu}_{13}$	q (C–H)	B_{1u}	3060	–	–	–	–
$\tilde{\nu}_2$	q (C–H)	A_{1g}	3062	–	–	3062	630
$\tilde{\nu}_{20}$	q (C–H)	E_{1u}	3080	3036 3072 3091	сильная сильная сильная	–	–

Примечание. Обозначение частот колебаний по Е. Вильсону:

q – изменение длин связей C–H; ρ (C–H) – угол поворота связи C–H относительно плоскости молекулы; β (CCH) – изменение угла CCH; γ (CCC) – изменение угла CCC; æ (CCC) – изменение угла CCC относительно плоскости молекулы; Q (CC) – изменение длины связи.

Как следует из табл. 4.11, экспериментально полученные частоты хорошо согласуются с расчетными как по числовым значениям, так и по поляризации (симметрии). Исключение составляет полоса 3080 см^{-1} , в область которой попадают резонирующие составные колебания 3072 и 3091 см^{-1} , которые могут приводить к небольшому смещению полосы в спектре (она регистрируется с частотой 3036 см^{-1}).

4.13. ПРИМЕРЫ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ

Рассмотрим инфракрасный спектр поглощения тонкой пленки жидкости бензола (рис. 4.17). Как видно, спектр бензола занимает область частот от 400 до 3500 см^{-1} .

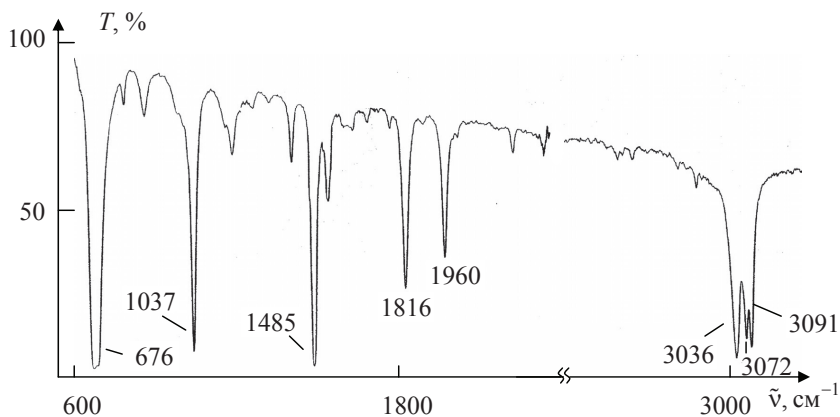


Рис. 4.17. Инфракрасный спектр поглощения пленки бензола

Наиболее интенсивные полосы относятся к типам колебаний A_{2u} и E_{1u} ; как следует из общего расчета, таких типов колебаний всего четыре: три дважды вырожденных E_{1u} и один тип A_{2u} . Как было показано ранее, для таких типов колебаний происходит изменение дипольного момента (см. табл. 4.8). Чтобы молекула поглощала ИК-радиацию, необходимо изменение дипольного момента. Если этого не происходит, то молекула ИК-радиацию не поглощает. Следовательно, в молекуле бензола в ИК-спектре будут активны колебания типов A_{2u} и E_{1u} , а таких колебаний (если не учитывать снятие вырождения) только четыре. Значит, четыре полосы в ИК-спектре будут наиболее интенсивны. Далее отметим неко-

торые особенности ИК-спектра (см. рис. 4.17). Кроме интенсивных полос поглощения в нем наблюдаются малоинтенсивные полосы. Их отнесение необходимо искать в комбинациях различных колебаний, возможных для данной молекулы. Два из составных типов колебаний обозначены на рис. 4.17. Это комбинации E_{2u} и B_{2g} , E_{1g} и E_{2u} . Так как согласно групповым законам составные колебания будут наблюдаться в виде слабых полос, если прямое произведение типов симметрии колебаний ($E_{2u} \cdot B_{2g}$) будет содержать тип симметрии E_{1u} . Проверка по групповым законам приводит к следующим выражениям:

$$B_{2g} \cdot E_{1u} = E_{1u}; \quad E_{1g} \cdot E_{2u} = B_{1u} \cdot B_{2u} \cdot E_{1u},$$

т. е. в каждом случае мы имеем разрешенный по правилам отбора тип симметрии E_{1u} . Такие составные колебания могут наблюдаться в ИК-спектре.

В области 3000 см^{-1} вместо двух и даже одной полосы типа E_{1u} наблюдаются три полосы. Причиной этого является взаимодействие колебаний основных типов с их обертонами или составными колебаниями. Если взаимодействуют колебания одинаковой симметрии (резонанс Ферми), то это приводит к расщеплению частот колебаний, что наблюдается в спектре. Ряд очень слабых полос могут принадлежать некоторым другим составным колебаниям.

Рассмотрим ИК-спектры поглощения иона NO_3^- точечной группы симметрии D_{3h} . В свободном состоянии он имеет конфигурацию плоского треугольника с атомами кислорода в вершинах и длинами связей N–O, равными 0,121 нм. Шесть его нормальных колебаний распределены между следующими типами симметрии:

$$\Gamma_{D_{3h}} = A'_1 + A''_2 + 2E', \quad (4.90)$$

из которых в ИК-спектре активны только колебания типов A''_2 и E' , поэтому ИК-спектр нитратной группы и характеризуется тремя полосами (рис. 4.18).

Частоты, принадлежащие свободной нитратной группе NO_3^- , проявляются в ИК-спектрах нитратов щелочных металлов и считаются характерными для соединений с ионными связями нитратной группы с атомами металла. Однако характеристические частоты нитратной группы будут немного изменяться в зависимости от поляризующей способности одновалентного катиона (K, Na, Rb, Cs и др.). Колебательные спектры иона NO_3^- в кристалле NaNO_3 , в котором группа NO_3^- связана с ионом Na^+ сравнительно слабой химической связью и сохраняет симметрию D_{3h} , приведены на рис. 4.18. Согласно правилам отбора в ИК- и КР-спектрах будут наблюдаться по 3 полосы с той разницей, что полносимметричное

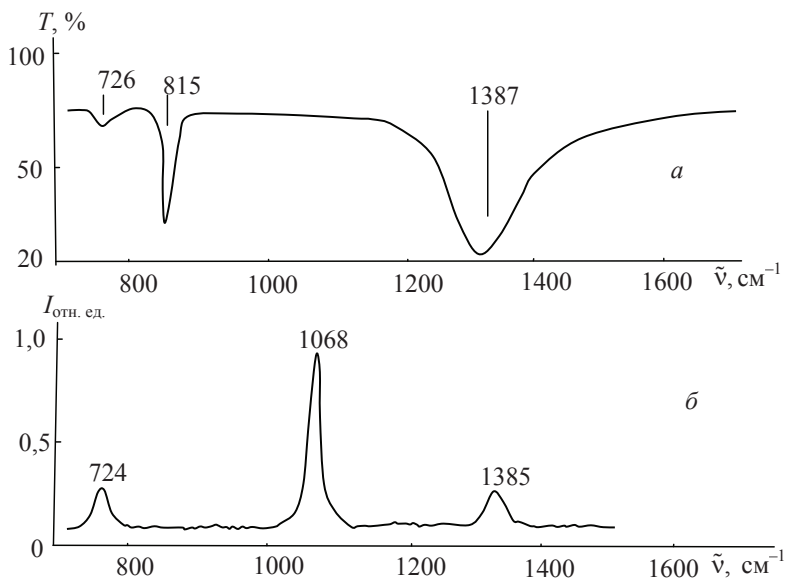


Рис. 4.18. Колебательные спектры нитратной группы в кристалле NaNO_3 :
a – спектр ИК-поглощения; *б* – спектр комбинационного рассеяния

колебание A'_1 (1068 см^{-1}) в спектре ИК не наблюдается, а деформационное A'_2 (815 см^{-1}) отсутствует в спектре КР. При включении одного или двух атомов кислорода нитратной группы в ковалентную связь с атомами металла симметрия этой группы понижается до C_{2v} . При этом снимается вырождение уровней энергии и все шесть нормальных колебаний становятся активными в ИК-спектре. Формы колебаний нитратной группы симметрии C_{2v} приведены на рис. 4.19, а частоты и симметрия колебаний свободного иона нитратной группы и бидентатно координированного – в табл. 4.12. Видно, что при бидентатной координации иона нитратной группы вырождение снимается с частот $\tilde{\nu}_3$ и $\tilde{\nu}_4$ и все шесть колебаний становятся активными в ИК-спектре.

Деформационное колебание $\tilde{\nu}_3$ расщепляется на два колебания в области 710 и 740 см^{-1} (типы симметрии A_1 и B_2), а валентное несимметричное 1390 см^{-1} – на два валентных колебания симметрии A_1 ($\tilde{\nu}_1 = 1530 \text{ см}^{-1}$) и B_2 ($\tilde{\nu}_4 = 1270 \text{ см}^{-1}$). Наиболее характерным признаком понижения симметрии иона нитрата при возникновении ковалентной связи между одним или двумя из его атомов кислорода и атомами металла является величина расщепления дважды вырожденного асимметричного валентного колеба-

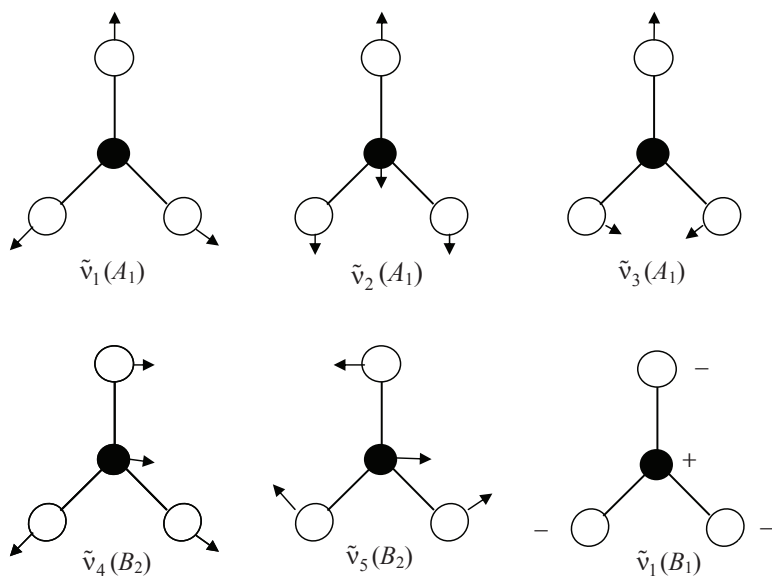


Рис. 4.19. Формы нормальных колебаний нитратной группы симметрии C_{2v}

ния ($\tilde{\nu}_3(E') \cong 1390 \text{ см}^{-1}$) на колебания $\tilde{\nu}_1(A_1)$ и $\tilde{\nu}_4(B_2)$ точечной группы симметрии C_{2v} . Величина этого расщепления составляет более двухсот обратных сантиметров. По величине указанного расщепления часто судят о силе связи кислорода нитратной группы с атомом металла.

Таблица 4.12

Частоты и симметрия колебаний свободной и бидентатно координированной нитратной группы NO_3^-

D_{3h}		C_{2v}	
Частота, см^{-1}	Обозначение, активность	Частота, см^{-1}	Обозначение, активность
1050	$\tilde{\nu}_1(A_1')$ (КР)	1020	$\tilde{\nu}_2(A_1)$ (ИК, КР)
830	$\tilde{\nu}_2(A_2')$ (ИК)	808	$\tilde{\nu}_6(B_1)$ (ИК, КР)
1390	$\tilde{\nu}_3(E')$ (ИК, КР)	1530	$\tilde{\nu}_1(A_1)$ (ИК, КР)
		1270	$\tilde{\nu}_4(B_2)$ (ИК, КР)
720	$\tilde{\nu}_4(E')$ (ИК, КР)	740	$\tilde{\nu}_3(A_1)$ (ИК, КР)
		710	$\tilde{\nu}_5(B_2)$ (ИК, КР)

Характерными ИК-спектрами обладают ионы тетраэдрической симметрии типа T_d (например, ионы SO_4^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} и др.). Девять нормальных колебаний тетраэдрических ионов распределены между следующими типами симметрии:

$$\Gamma_{T_d} = A_1 + E + 2F_2,$$

в которых одно колебание в области 460 см^{-1} дважды вырождено и два колебания в областях ~ 630 и 1100 см^{-1} трижды вырождены. Формы нормальных колебаний молекулы типа XY_4 приведены на рис. 4.20. Из них в ИК-спектре активны только колебания типа F_2 , поэтому ИК-спектр сульфатной группы является простым и состоит только из двух полос, расположенных в областях 630 и 1100 см^{-1} (рис. 4.21).

В случае понижения симметрии иона от точечной группы T_d до C_{2v} или C_s все его девять колебаний становятся активными в спектре КР. В качестве примера можно рассмотреть спектр КР сульфатной группы в

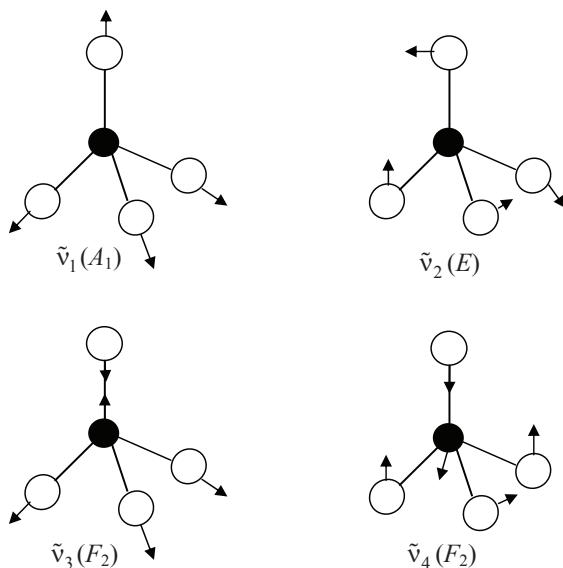


Рис. 4.20. Формы нормальных колебаний сульфатной группы SO_4^{2-} симметрии T_d

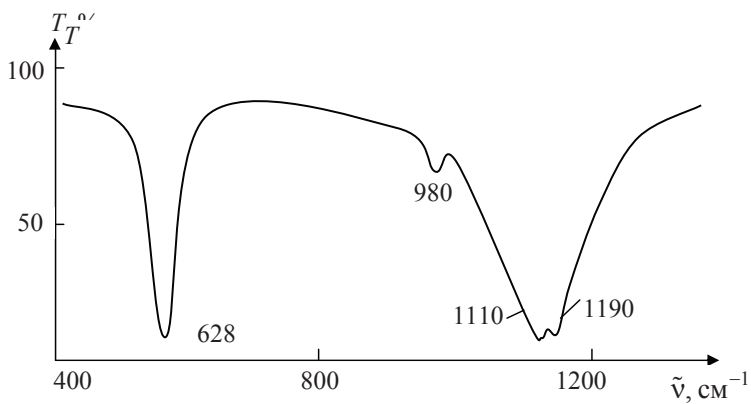


Рис. 4.21. Спектр ИК-поглощения
сульфатной группы SO_4^{2-} в кристалле K_2SO_4

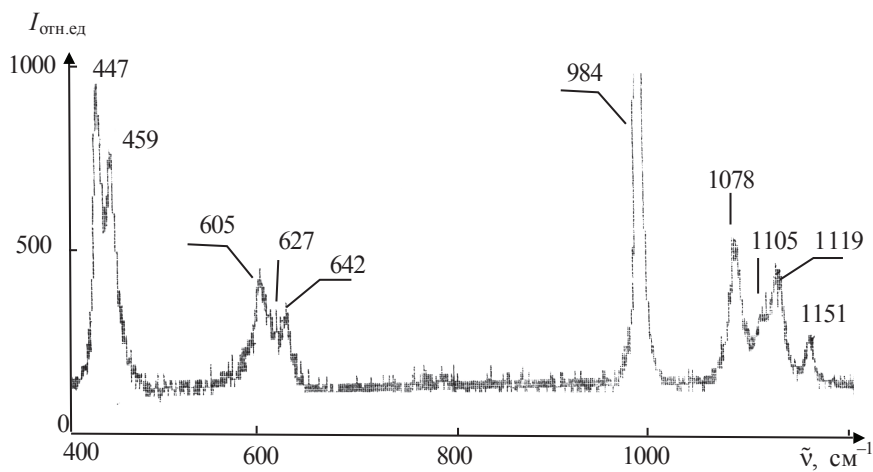


Рис. 4.22. Спектр КР сульфатной группы SO_4^{2-}
в кристалле $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

кристалле $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4.22). Симметрия сульфатной группы в кристалле понизилась до C_{2v} , и все девять ее нормальных колебаний с различной интенсивностью проявились в спектре КР.

4.14. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Явление комбинационного рассеяния заключается в изменении частоты рассеянного света в результате взаимодействия падающей волны с частотой ν_0 с собственными колебаниями ν_i молекул и атомов, входящих в состав вещества.

До возникновения КР света было известно рэлеевское рассеяние, при котором интенсивность рассеянного света изменялась обратно пропорционально четвертой степени длины волны без изменения его спектрального состава. Всплески интенсивности рассеянного света при колебательном КР соответствуют тем частотам ν_k , разности которых от частоты падающего света $\nu_0 - \nu_k$ дают частоты внутри- или межмолекулярных колебаний молекул вещества. Экспериментально показано, что смещение частот в процессе КР одинаково для любых возбуждающих линий и зависит исключительно от состава вещества. Таким образом, любая возбуждающая линия частоты ν_0 будет сопровождаться определенным для данного вещества набором комбинационных линий ν_k , расположенных симметрично относительно возбуждающей линии частоты ν_0 . Спектр КР (три всплеска интенсивности рассеянного света слева от возбуждающей линии ν_0 и три всплеска справа), на котором интенсивность линий, смещенных в красную сторону, более значительна, чем интенсивности соответствующих линий, смещенных в фиолетовую сторону спектра, схематически показан на рис. 4.23.

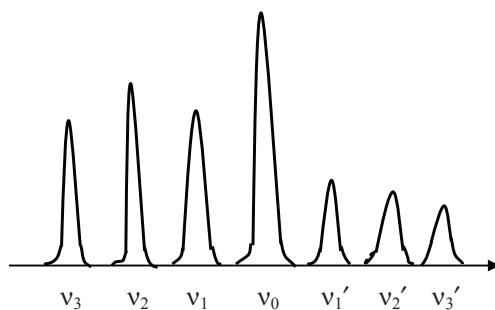


Рис. 4.23. Схематическое изображение спектра комбинационного рассеяния. Слева от возбуждающей линии показаны стоксовы компоненты, справа – антистоксовы

Чем больше величина смещения «фиолетовых» спутников, тем меньше их интенсивность (на рис. 4.23 эта закономерность условно отмечена высотой линий КР; высота линии пропорциональна ее интенсивности). Каждая пара спутников получается в результате модуляции падающей световой волны с частотой ν_0 собственными колебаниями ν_i рассеивающей среды.

При этом частоты красных спутников (стоксовая область) будут равны $\nu_k = \nu_0 - \nu_i$ ($k = 1, 2, 3$), а частоты фиолетовых спутников (антистоксовая область) – $\nu'_k = \nu_0 + \nu_i$. Как видно, частоты наблюдаемых спутников получаются путем комбинации частоты ν_0 падающей волны с собственными частотами ν_i частиц среды. Отсюда и произошло название «комбинационное рассеяние света».

Пусть на пути излучения частоты ν_0 находится вещество, состоящее из молекул, не поглощающих данное излучение (здесь речь идет о возбуждении спонтанного КР, при резонансном КР возбуждение производится в области полосы поглощения данного вещества). Электромагнитная волна, падая на молекулу, приводит в движение ее электрические заряды, заставляя их смещаться. Вследствие этого электронная оболочка молекулы изменяет свою конфигурацию под действием электрического поля световой волны. В этом случае говорят, что она поляризуется. Способность электронной оболочки молекулы смещаться под действием электромагнитного поля световой волны называют поляризуемостью и обозначают буквой α .

В результате смещения электронной оболочки в молекуле индуцируется электрический дипольный момент \vec{p} , который будет изменяться с частотой световой волны ν_0 . Величина наведенного дипольного момента \vec{p} будет пропорциональна поляризуемости молекулы α и напряженности \vec{E} падающего электромагнитного поля, т. е.

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (4.91)$$

где \vec{E}_0 – амплитуда вектора напряженности электромагнитного поля. Поляризуемостью характеризуется протяженность электронного облака молекулы по разным направлениям. Она определяет соотношение величин и ориентацию в пространстве двух векторов: напряженности электрического поля \vec{E} и индуцированного дипольного момента \vec{p} . В прямоугольной системе координат каждый из этих векторов описывается тремя составляющими. Зависимость между компонентами этих векторов в общем виде описывается системой уравнений вида

$$p_i = \alpha_{ix} E_x + \alpha_{iy} E_y + \alpha_{iz} E_z \quad (4.92)$$

при $i = x, y, z$.

Совокупность коэффициентов α_{ij} есть тензор второго ранга, называемый тензором поляризуемости. Тензор поляризуемости α_{ij} является симметричным тензором. В матричной форме его можно записать следующим образом:

$$\alpha_{ij} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad (i, j = x, y, z). \quad (4.93)$$

Каждая из компонент указанного тензора позволяет определить компоненту дипольного момента в направлении оси i при действии электрического поля вдоль оси j ($i, j = x, y, z$).

Рассеяние света возникает вследствие вынужденных колебаний дипольного момента молекулы, индуцируемого полем падающей световой волны с частотой ν_0 . Область возбуждающих частот ν_0 обычно расположена в видимой и ближней ультрафиолетовой части спектра. Свет рассеивается электронной оболочкой молекулы, ядра которой смещаются незначительно. Линии КР возникают благодаря тому, что движение электронов в молекуле связано с колебаниями ее ядер. Расположение ядер определяет внутреннее поле молекулы, в котором находится электронное облако. Способность электронного облака деформироваться под действием электрического поля световой волны зависит от расположения ядер в данный момент, а это расположение в свою очередь зависит от колебаний молекулы и будет изменяться в соответствии с формой колебаний атомов в молекуле. И, наоборот, при деформации электронного облака под действием поля световой волны могут возникнуть колебания ядер молекулы. Это сложное взаимодействие атомных ядер и электронного облака определяет явление КР. С этой точки зрения явление КР можно рассматривать как результат модуляции индуцированного дипольного момента \vec{p} колебаниями ядер.

В классической теории предполагается, что поляризуемость молекулы α зависит от расстояния между ядрами атомов в данный момент времени, т. е. является функцией колебательной координаты q_i , где q_i характеризует смещение i -го атома от положения равновесия $q_i = r_i - r_e$, где r_e – равновесное расстояние между атомами. При небольших смещениях атомов из положения равновесия q_i поляризуемость $\alpha = \alpha(q_i)$ можно разложить в ряд Тейлора в окрестности равновесного значения координаты $q_i = 0$:

$$\alpha(q_i) = \alpha(0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (4.94)$$

Ограничившись только первыми двумя членами ряда (4.94) и учитывая, что колебания происходят по гармоническому закону

$$q_i = q_i^0 \cos(2\pi\nu_i t + \delta_i), \quad (4.95)$$

где δ_i – начальная фаза; q_i^0 – амплитуда; ν_i – частота данного колебания, получим, что дипольный момент колебания \vec{p} , индуцируемый в молекуле под действием поля световой волны $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$, равен

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \alpha(q_i) \vec{E} = \left[\alpha(0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i \right] \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \\ &= \left[\alpha(0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i^0 \cos(2\pi\nu_i t + \delta_i) \right] \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \\ &= \alpha(0) \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 \vec{E}_0 q_i^0 \cos [2\pi(\nu_0 - \nu_i) t + \delta] + \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 \vec{E}_0 q_i^0 \cos [2\pi(\nu_0 + \nu_i) t + \delta_i]. \end{aligned} \quad (4.96)$$

В выражении (4.96) первый член описывает рэлеевское рассеяние с частотой ν_0 , а второй и третий члены – комбинационное рассеяние с частотами $\nu_0 - \nu_i$ и $\nu_0 + \nu_i$. Напомним, что в формуле (4.96) произведена замена $\cos 2\pi\nu_0 t \cdot \cos 2\pi(\nu_i t + \delta_i)$ на выражение

$$\frac{1}{2} \{ \cos [2\pi(\nu_0 + \nu_i) t + \delta_i] + \cos [2\pi(\nu_0 - \nu_i) t - \delta_i] \}.$$

Как видно из формулы (4.96), осциллирующий дипольный момент является источником новых волн: упруго рассеянной волны на частоте ν_0 (рэлеевское рассеяние), а также двух типов волн, соответствующих неупругому рассеянию: стоксовы ($\nu_0 - \nu_i$) и антистоксовы ($\nu_0 + \nu_i$) волны. Таким образом, благодаря модуляции колебаний индуцированного дипольного момента колебаниями ядер в спектре рассеянного излучения появляются симметрично расположенные спутники (см. рис. 4.23) – линии КР.

Интенсивность линий КР пропорциональна квадрату производной поляризуемости $(\partial\alpha/\partial q_i)^2$ по нормальной колебательной координате, взятой при равновесном значении этой координаты ($q_i = 0$).

Если в (4.94) учесть 3-й, 4-й и другие члены ряда, то в спектрах КР получим колебательные обертоны и составные колебания. Их интенсивность будет определяться квадратами вторых производных

$$\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial q_i^2}\right)_0^2 \text{ и } \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial q_i\partial q_j}\right)_0^2.$$

Комбинационное рассеяние света, в отличие от рэлеевского, некогерентно, так как начальные фазы колебаний ядер δ_i отдельных молекул совершенно независимы.

Согласно классической теории интенсивности линий стоксовых и антистоксовых компонент должны быть равны друг другу, что не подтверждается экспериментом. Только квантовая теория дает правильное соотношение между интенсивностями линий стоксовых и антистоксовых компонент.

Несколько подробнее рассмотрим тензор поляризуемости молекулы. Свойства и значения его компонент определяются симметрией молекулы. В общем случае компоненты тензора имеют разные значения по разным направлениям. Однако всегда можно выделить три главных направления и характеризовать поляризуемость молекулы эллипсоидом с полуосями α_1 , α_2 и α_3 (рис. 4.24).

Если молекулы обладают высокой симметрией (шаровой), все три значения поляризуемости равны друг другу ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$) и эллипсоид поляризуемости превращается в шар.

Анизотропию поляризуемости, т. е. различие между α_1 , α_2 и α_3 , характеризуют при помощи величины

$$g = 1/2 \left[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2 \right]^{1/2}. \quad (4.97)$$

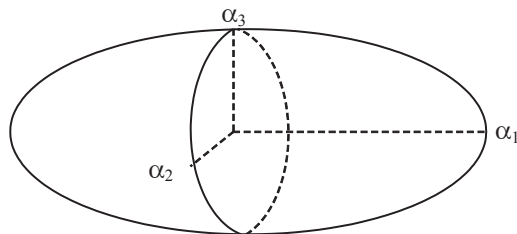


Рис. 4.24. Схематическое изображение тензора поляризуемости молекулы: α_1 , α_2 и α_3 — главные значения тензора поляризуемости

Для симметричных молекул $g = 0$. Для молекул, у которых совпадают два из трех главных значений поляризуемости $\alpha_1 \neq \alpha_2 = \alpha_3$ (например, двухатомные молекулы), величина $g = \alpha_1 - \alpha_2$.

Тензор производной поляризуемости

$$\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0$$

аналогично тензору поляризуемости является симметричным тензором. След тензора b определяется суммой его диагональных элементов

$$b = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}. \quad (4.98)$$

Анизотропия тензора поляризуемости имеет вид

$$g = \frac{1}{2} \left\{ [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + 3(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2) \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (4.99)$$

След и анизотропия тензора являются инвариантами и не зависят от выбора системы координат. Значение этих инвариантов позволяет рассчитывать степень деполяризации рассеянного света ρ .

В электродинамике известно, что полная интенсивность I поля излучения осциллирующего диполя равна

$$I = \frac{2}{3c^3} \bar{\dot{p}}^2, \quad (4.100)$$

где $\bar{\dot{p}}$ – усредненная по времени вторая производная дипольного момента; c – скорость света. Дипольный момент индуцированного момента

$$\bar{p} = \alpha \bar{E}. \quad (4.101)$$

Квадрат второй производной дипольного момента молекулы, индуцируемого полем световой волны вида $\bar{E} = \bar{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$, усреднен по времени:

$$(\bar{\dot{p}}^2) = \frac{1}{2} \alpha^2 E_0^2 \omega_0^4 \quad (4.102)$$

(среднее значение $\cos^2 \omega_0 t = \frac{1}{2}$). Комбинируя (4.100) и (4.102), получим

$$I = \frac{16\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} \alpha^2 E_0^2. \quad (4.103)$$

Пусть молекула взаимодействует с классическим электромагнитным полем общего вида

$$\vec{E} = \vec{A}e^{-i\omega_0 t} + \vec{A}e^{i\omega_0 t}, \quad (4.104)$$

где $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ – круговая частота колебания; \vec{A} – комплексный вектор вида $\vec{A} = \vec{a} + i\vec{b}$. Тогда формулу (4.104) можно переписать в виде

$$\vec{E} = 2(\vec{a} \cos \omega_0 t + \vec{b} \sin \omega_0 t). \quad (4.105)$$

Вектор \vec{E} всегда действителен, а квадрат модуля $|\vec{E}^2|$, усредненного по времени, равен

$$|\vec{E}|^2 = 2(\vec{a}^2 + \vec{b}^2) = 2|\vec{A}|^2. \quad (4.106)$$

Плотность излучения указанного поля выражается следующим образом:

$$I = \frac{c}{4\pi} |\vec{E}|^2 = \frac{c}{2\pi} |\vec{A}|^2. \quad (4.107)$$

Плотность излучения для линейно-поляризованного света

$$I = \frac{c}{8\pi} |\vec{E}|^2 = \frac{c}{2\pi} |\vec{A}|^2,$$

т. е.

$$|\vec{E}|^2 = 4|\vec{A}|^2. \quad (4.108)$$

Согласно квантовой механике матричный момент индуцированного момента, связанный с рэлеевским рассеянием, определяется по формуле

$$\vec{p}_{kk} = \vec{C}_{kk} e^{-i\omega_0 t} + \vec{C}_{kk}^* e^{i\omega_0 t}. \quad (4.109)$$

Тогда в соответствии с формулами (4.103) и (4.108) полная интенсивность излучения с частотой ν_0 осциллирующего момента равна

$$I = \frac{64\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} |\vec{C}_{kk}|^2, \quad (4.110)$$

где

$$\vec{C}_{kk} = \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{(\vec{A}\vec{p}_{kr})\vec{p}_{rk}}{\nu_{rk} - \nu_0} + \frac{\vec{p}_{kr}(\vec{A}\vec{p}_{rk})}{\nu_{rk} - \nu_0} \right]. \quad (4.111)$$

В соотношении (4.109) дипольный момент представляет собой действительную величину, а его временная часть идентична временной части электрического вектора (4.104) падающего электромагнитного излучения. Это рассеяние когерентно падающему излучению (рэлеевское рассеяние).

Аналогично записывается выражение для индуцированного момента \vec{p}_{kn} , связанного с комбинационным рассеянием, а интенсивность излучения равна

$$I = \frac{64\pi^4 (\nu_0 + \nu_{kn})^4}{3c^3} |\bar{C}_{kn}|^2, \quad (4.112)$$

где

$$\bar{C}_{kn} = \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{(\bar{A}\bar{p}_{kr})\bar{p}_{rn}}{\nu_{kr} - \nu_0} + \frac{\bar{p}_{kr}(\bar{A}\bar{p}_{rn})}{\nu_{rn} + \nu_0} \right]. \quad (4.113)$$

Вектор \bar{A} есть общее выражение электрического поля падающего излучения; ν_0 – частота возбуждающего света; ν_{kn} – частота перехода с уровня k на уровень n имеют значения по всему ортонормированному набору невозмущенных волновых функций (k , n и r).

Векторами \bar{p}_{kr} , \bar{p}_{kn} и \bar{p}_{rn} обозначены матричные элементы электрического дипольного момента перехода между состояниями $k - r$, $k - n$ и $r - n$ соответственно. Состояния r часто называют виртуальными или промежуточными. Соответствующие переходы между уровнями k , n и r показаны на рис. 4.25.

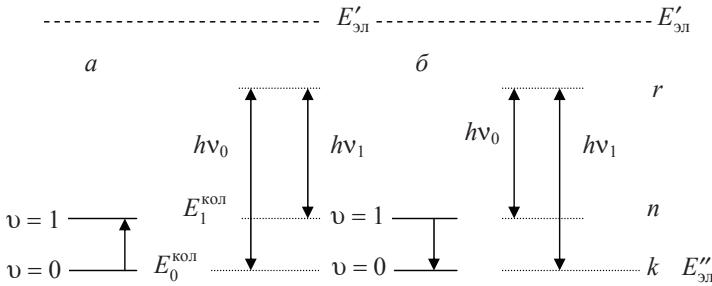


Рис. 4.25. Схема процессов взаимодействия падающего кванта частоты ν_0 с колебательным квантом частоты ν_1 :
 а – стоксовый спутник; б – антистоксовый спутник

В первом случае (а) возбуждение происходит с некоторого состояния k квантом $h\nu_0$ на виртуальное состояние r , затем система переходит в состояние n с излучением кванта света $h(\nu_0 - \nu_{kn})$. Состояние n может быть колебательным состоянием молекулы (стоксово рассеяние). Во втором случае (б) возбуждение системы происходит с некоторого колебательного состояния n на виртуальное состояние r , а затем переход осуществляется в нижнее k состояние (антистоксово рассеяние).

Деполаризация рассеянного света. В газах и жидкостях ориентация молекул по отношению к неподвижной системе координат хаотически изменяется, поэтому поляризация линий КР связана со средними значениями тензора КР. Оценим степень деполаризации (поляризации) линий КР при наблюдении перпендикулярно направлению распространения падающего лазерного луча (рис. 4.26).

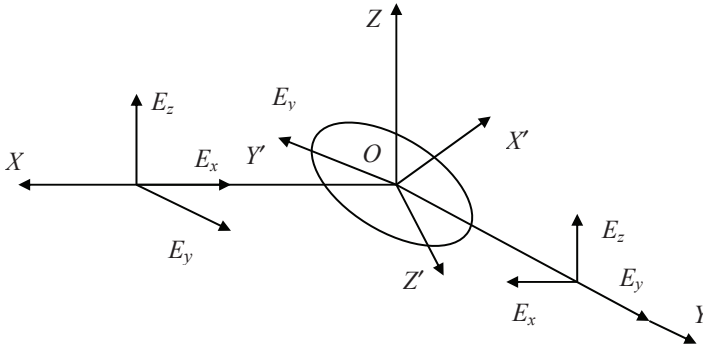


Рис. 4.26. Схематическое изображение условий возбуждения и наблюдения линий КР. Молекула изображена в виде эллипсоида поляризуемости. Координаты $X'Y'Z'$ жестко связаны с молекулой

Примем, что рассеивающая молекула расположена в начале координат (X', Y', Z') и изображается в виде эллипсоида поляризуемости, ось Z неподвижной системы координат направлена вверх. Падающий луч распространяется вдоль оси X . Электрический вектор \vec{E} может быть параллелен оси Z или оси Y . Ось Y является направлением наблюдения рассеянного света. Вклад в рассеянное излучение, распространяющееся вдоль оси Y , будут давать компоненты индуцированных дипольных моментов p_z и p_x . Интенсивность этих компонент для стоксова рассеяния, согласно теории, равна

$$I_z = \frac{16\pi^4(\nu - \nu_0)^4}{c^4} NI_0 \frac{45\alpha^2 + 7\beta^2}{45}, \quad (4.114)$$

$$I_x = \frac{16\pi^4(\nu - \nu_0)^4}{c^4} NI_0 \frac{2\beta^2}{15}, \quad (4.115)$$

где N – число молекул в единице объема; $\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$ – сферическая часть поляризуемости;

$$\beta^2 = 1/2 [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2],$$

где β – анизотропия поляризуемости.

Однако величины α и β в выражениях поляризуемости (4.114) и (4.115) относятся к тензору производной поляризуемости $\alpha' = \partial\alpha/\partial q$ и $\beta' = \partial\beta/\partial q$.

Под степенью деполаризации рассеянного света понимают величину

$$\rho = I_x/I_z, \quad (4.116)$$

где I_x и I_z – интенсивности излучения наведенного диполя, колеблющегося перпендикулярно и параллельно направлению колебаний электрического вектора \vec{E}_z возбуждающего излучения.

Если бы молекула была изотропной и сохраняла свою изотропность при колебаниях, то $I_x = 0$ и рассеянный свет был бы полностью поляризован ($\rho = 0$). Действительно, в этом случае только компонента ρ_z наведенного диполя определяет излучение, так как компонента $\rho_x = 0$ (падающий свет не содержит компоненты E_x). Индуцированный момент при изотропной поляризуемости параллелен вектору электрического поля \vec{E} . Только в случае анизотропии поляризуемости $I_x \neq 0$ и рассеянный свет будет частично деполаризованным. При возбуждении линейно поляризованным светом степень деполаризации равна

$$\rho_n = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2} = \frac{I_x}{I_z}. \quad (4.117)$$

Комбинационные линии, имеющие степень деполаризации $\rho = 3/4$, называются деполаризованными. В других случаях их называют частично ($0 \leq \rho_n \leq 3/4$) или полностью ($\rho = 0$) поляризованными.

Поляризация линий зависит от соотношений значений различных составляющих тензора производной поляризуемости α' . Обычно для неполносимметричных колебаний $\rho = 3/4$, для полносимметричных колебаний молекул высокой симметрии (T_d, D_{6h} и др.) $\rho = 0$, а для полносимметричных колебаний молекул более низкой симметрии (C_{2v}, C_{3v} и др.) ρ находится в пределах от 0 до 3/4. Пределы изменения ρ_n при возбуждении неполяризованным светом $0 \leq \rho_n \leq 6/7$.

4.15. ПРАВИЛА ОТБОРА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

Молекула поглощает оптическое излучение тогда, когда при этом происходит изменение ее дипольного момента. В противном случае оптическое излучение не поглощается. Условия, определяющие возможность

поглощения света молекулой, называются правилами отбора. Переходы, возможные по этим правилам, называются разрешенными, а невозможные – запрещенными.

Необходимо иметь в виду, что термин «запрещенный» относится к свободной молекуле. Условия свободной молекулы наиболее близко реализуются в разреженном газе. В действительности переходы, запрещенные в свободной молекуле, могут частично разрешаться по ряду причин, преимущественно обусловленных взаимодействием молекул в конденсированных средах. Поскольку интенсивность поглощения определяется вероятностью перехода, то наиболее вероятные переходы порождают наиболее интенсивное поглощение, а запрещенным переходам или переходам с малой вероятностью соответствует поглощение с очень малой интенсивностью.

Разрешенность оптического перехода с квантово-механической точки зрения означает отличие от нуля матричного элемента перехода

$$M_{ik} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i \hat{M} \Psi_k d\tau, \quad (4.118)$$

где \hat{M} – оператор перехода соответствующей природы (электрический или магнитный диполь, электрический квадруполь и другие типы излучателей); Ψ_i и Ψ_k – волновые функции начального и конечного состояний системы (обычно эти функции берутся в комплексно-сопряженной форме). Иначе говоря, правила отбора в широком смысле означают поиск и выбор из всей совокупности матричных элементов, возможных в данной задаче, таких, которые бы равнялись нулю.

Правила отбора связаны в первую очередь со свойствами симметрии данной системы. Зная симметрию последней и типы симметрии ее уровней, можно для определенного вида излучения (дипольного, квадрупольного, магнитного) найти правила отбора, не производя расчет величин моментов перехода, а пользуясь только методами теории групп.

Особо важное значение имеют правила отбора для дипольного (имеется в виду электрический диполь) излучения, когда разрешенным переходам обычно соответствуют большие по сравнению с квадрупольным или магнитным излучениями вероятности (порядка 10^6 раз). Поэтому целесообразно остановиться прежде всего на правилах отбора, характерных для дипольного излучения. Если функции Ψ_i и Ψ_k преобразуются по представлениям Γ_i и Γ_k , а составляющие дипольного момента \vec{p} – по представлению Γ_p , то матричные элементы будут преобразовываться по представлению Γ_0 , являющемуся прямым произведением $\Gamma_i \Gamma_p \Gamma_k$. Если это прямое произведе-

ние содержит единичное представление Γ_0 , то соответствующий переход будет разрешен, так как матричный элемент есть постоянная величина, которая не должна меняться при любых операциях симметрии, возможных для данной молекулы (т. е. должна быть инвариантной). Тожественное представление Γ_0 может получаться при перемножении двух одинаковых неприводимых представлений (например, $\Gamma_0 = \Gamma_i \Gamma_i$). Учитывая далее, что каждому неприводимому представлению группы соответствует свой тип симметрии колебания или волновой функции, описывающий данное состояние, будем иметь дело с типами симметрии комбинирующих состояний или определенных компонент дипольного момента перехода или поляризуемости молекулы. Для этого необходимо учесть поведение составляющих дипольного момента или компонент тензора поляризуемости при операциях симметрии. Это можно проделать, если учесть, что составляющие дипольного момента p_x, p_y, p_z ведут себя как координаты x, y, z , а составляющие тензора поляризуемости $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}$ и α_{yz} – как произведения координат $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$. Типы симметрии соответствующих компонент можно найти по формуле (4.84), если учесть, что совокупный характер для дипольного момента перехода определяется следующим образом:

$$\chi_p(R) = \pm(1 + 2\cos \varphi), \quad (4.119)$$

где знак «+» относится к правильному вращению, а знак «-» – к неправильному. Характер представления поляризуемости как для правильного, так и для неправильного вращения описывается формулой

$$\chi_\alpha(R) = 2\cos \varphi(1 + 2\cos \varphi). \quad (4.120)$$

Следовательно, для каждой точечной группы симметрии легко найти структуру представления, преобразовав компоненты дипольного момента или поляризуемости. Иными словами, можно указать, к каким типам симметрии относятся соответствующие компоненты дипольного момента или тензора поляризуемости. Эти типы симметрии уже рассчитаны и сведены в таблицы характеров точечных групп симметрии.

Когда известны представления Γ_p , а также Γ_i и Γ_k для комбинирующих состояний, то, составляя произведение $\Gamma_i \Gamma_p \Gamma_k$, можно найти правила отбора. В случае переходов из основного колебательного состояния ($\nu'' = 0$) $\Gamma_i = \Gamma_0$ (нижнее состояние всегда относится к полносимметричному типу), то $\Gamma_0 \Gamma_p \Gamma_k = \Gamma_p \Gamma_k$. Представление $\Gamma_p \Gamma_k$ содержит Γ_0 , если Γ_k содержит неприводимое представление Γ_p или совпадает с ним (тождественное представление Γ_0 получается только при перемножении одинаковых представлений). С точки зрения симметрии молекулы это означает, что переход в ИК-спектре возможен между двумя колебательными состояниями в том случае, если симметрия верхнего состояния совпадет с

симметрией одной из компонент дипольного момента перехода. Только в этом случае произведение их типов симметрии будет содержать полносимметричный тип (единичное либо тождественное представление).

Симметрия колебательных состояний определяется симметрией отдельных нормальных колебаний и значениями квантового числа ν' , характеризующего возбуждение. В большинстве случаев наблюдаются переходы, происходящие из нижнего колебательного состояния, для которого все $\nu'' = 0$. Это состояние всегда относится к полносимметричному типу. Переход в молекуле будет разрешен, если симметрия составляющих p и α совпадает с симметрией другого колебательного состояния, переход в которое рассматривается. В этом случае произведение одинаковых типов симметрии всегда будет давать полносимметричное представление. Следовательно, можно сформулировать правило отбора при ИК-поглощении или КР для случая основных частот, получающихся при переходе $(0, 0, \dots, 0) \rightarrow (0, 0, \dots, 1, \dots, 0)$ из нулевого колебательного состояния, которое является всегда полносимметричным, в состояния, в которых возбуждено одно из нормальных колебаний. Разрешены такие переходы, для которых симметрия рассматриваемой составляющей дипольного момента или тензора поляризуемости совпадает с симметрией данного нормального колебания. Для молекулы бензола типы симметрии, по которым преобразуются составляющие дипольного момента или тензора поляризуемости, даны в последнем столбце табл. 4.8. Соответствующие типы колебаний будут активны в ИК- или спектре комбинационного рассеяния.

Например, для молекулы с симметрией C_{2v} в ИК-спектре активны колебания типов симметрии A_1 , B_1 и B_2 , а в спектрах КР – колебания всех типов симметрии. Для молекулы воды все три типа колебаний активны как в ИК-поглощении, так и в КР. Для молекулы аммиака (NH_3) симметрии C_{3v} в КР активны колебания типа A_1 и E и неактивны A_2 . В общем случае полносимметричные колебания, при которых симметрия молекулы не изменяется, всегда активны в КР, так как тензор поляризуемости имеет составляющие, не изменяющиеся при любых операциях симметрии и относящиеся к полносимметричному типу. В молекулах более высокой симметрии это колебания типа A_1 , а в молекулах более высокой симметрии – колебания типа A_{1g} .

Полносимметричные колебания активны в ИК-спектре только для молекул, обладающих дипольным моментом (H_2O). При полносимметричных колебаниях таких молекул одновременно будет изменяться и дипольный момент, и тензор поляризуемости, поэтому полносимметричные колебания активны как в ИК-, так и в КР-спектре. Если дипольный момент молекулы в силу ее высокой симметрии в равновесном состоянии равен нулю (C_6H_6), то он останется равным нулю и при любых колебаниях полносимметричного типа.

Для молекул, имеющих центр симметрии (см. табл. 4.8), составляющие дипольного момента всегда принадлежат к нечетным типам симметрии, а составляющие тензора поляризуемости – к четным. В результате нечетные колебания, активные в ИК-спектре, неактивны в спектре КР, а четные колебания, активные в спектре КР, неактивны в ИК-поглощении. Таким образом, имеет место альтернативный запрет.

Из альтернативного запрета не следует, что колебания, неактивные в ИК-спектре, обязательно должны проявиться в спектре КР. Могут быть колебания, неактивные как в ИК-спектре, так и в спектре КР. Альтернативный запрет только указывает на то, что одно и то же колебание не может одновременно появиться как в спектре ИК-поглощения, так и в спектре КР. Это хорошо видно на примере молекулы бензола, обладающей симметрией D_{6h} . Из двенадцати возможных типов колебаний (см. табл. 4.11) колебания A_{2u} и E_{1u} активны в ИК-спектре и неактивны в КР, колебания A_{1g} , E_{1g} и E_{2g} активны в КР и неактивны в ИК-спектре, а колебания A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} , A_{1u} , B_{2u} , B_{1u} и E_{2u} неактивны и в ИК-спектре, и в КР.

Для обертонов при переходах $(0, 0, \dots, 0) \rightarrow (0, 0, \dots, \nu_i, \dots, 0)$ ($\nu_i > 1$) правила отбора очень просты для невырожденных колебаний. В этом случае при четных ν_i возбужденное колебательное состояние всегда полносимметрично и переходы разрешены в КР (например, произведение $A_{2u}A_{2u} = A_{1g}$), а при нечетных ν_i возбужденное колебательное состояние обладает симметрией данного нормального колебания и разрешены переходы для составляющих p и α той же симметрии (например, $A_{2u}A_{2u}A_{2u} = A_{2u}$). Для составных частот при переходах типа $(0, 0, \dots, 0) \rightarrow (\nu'_1, \nu'_2, \dots, \nu'_k)$, если не менее двух квантовых чисел отличны от нуля ($\nu'_i \neq 0$, $\nu'_j \neq 0$), правила отбора в случае невырожденных колебаний можно легко найти по таблицам типов симметрии, перемножая соответствующие типы симметрии комбинирующих колебаний. Например, для молекулы бензола при одновременном возбуждении основных частот симметрии A_{1g} и A_{2u} симметрия полного колебательного состояния находится перемножением. Необходимо перемножить характеры операций симметрии A_{1g} на характеры операций симметрии A_{2u} и посмотреть, к какому типу симметрии будут относиться результирующие характеры, т. е. $A_{1g}A_{2u} = A_{2u}$. Таким образом, составное колебание будет разрешено в ИК-спектре для составляющей дипольного момента p_z .

В общем случае, когда оба комбинирующих колебательных состояния являются нечетными, то результирующее состояние будет четным, т. е. переход может быть разрешен в КР и запрещен в ИК-поглощении. Это же справедливо и для четных состояний. Если комбинируют четное и нечетное состояния, то результирующий тип симметрии будет нечетным.

Таким образом, получим следующие правила отбора:

$$\text{ИК} - g \rightarrow u,$$

$$\text{КР} - g \rightarrow g, u \rightarrow u,$$

которые приводят к альтернативному запрету. Отметим, что альтернативный запрет справедлив не только для основных частот, но и для любых переходов между колебательными уровнями молекул, обладающих центром симметрии. Для молекул в газовой фазе альтернативный запрет соблюдается строго, для молекул в конденсированных фазах (жидкостях, кристаллах) могут наблюдаться его нарушения. Частоты, интенсивные в ИК-спектрах, могут давать слабые линии в КР и наоборот. Это обусловлено взаимодействием растворенных молекул с окружением, которое приведет к понижению симметрии молекул, исчезновению некоторых элементов симметрии, характерных для газовой фазы.

Таблица 4.13

Результирующая симметрия для сочетаний вырожденных состояний точечной группы симметрии D_{6h}

D_{6h}	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}
E_{1g}	E_{1g}	E_{1u}	E_{1g}	E_{1u}	E_{2g}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2u}
E_{1u}	E_{1u}	E_{1g}	E_{1u}	E_{1g}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2u}	E_{2g}
E_{2g}	E_{2g}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2u}	E_{1g}	E_{1u}	E_{1g}	E_{1u}
E_{2u}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2u}	E_{2g}	E_{1u}	E_{1g}	E_{1u}	E_{1g}
E_{1g}		E_{1u}		E_{2g}		E_{2u}		
$A_{1g} + A_{2g} + E_{2g}$		$A_{1u} + A_{2u} + E_{2u}$		$B_{1g} + B_{2g} + E_{1g}$		$B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$		
$A_{1u} + A_{2u} + E_{2u}$		$A_{1g} + A_{2g} + E_{2g}$		$B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$		$B_{1g} + B_{2g} + E_{1g}$		
$B_{1g} + B_{2g} + E_{1g}$		$B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$		$A_{1g} + A_{2g} + E_{2g}$		$A_{1u} + A_{2u} + E_{2u}$		
$B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$		$B_{1g} + B_{2g} + E_{1g}$		$A_{1u} + A_{2u} + E_{2u}$		$A_{1g} + A_{2g} + E_{2g}$		

Для вырожденных состояний при помощи методов теории групп можно найти результирующую симметрию для любых сочетаний состояний различной симметрии. Для группы симметрии D_{6h} соответствующие данные приведены в табл. 4.13, позволяющей определять по симметрии обоих комбинирующих состояний результирующую симметрию, которая находится на соответствующем пересечении строки и столбца.

4.16. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ

Изучение строения вещества основывается на знании частот в ИК-спектрах поглощения и КР и величин интенсивности и поляризации соответствующих линий и полос. Существует определенная связь между значениями частот колебаний молекулы или ее отдельных структурных групп со строением молекулы и ее симметрией. Колебательные спектры молекул различных классов с одинаковыми структурными группами имеют близкие по величинам частоты, получившие название характеристических. Наличие таких характеристических частот служит основой применения колебательных спектров для структурного анализа, т. е. для определения структуры молекулы и состава различных смесей.

Колебание называется характеристическим по частоте для данной группы атомов, если одно из нормальных колебаний по частоте совпадает с одним из нормальных колебаний данной группы как свободной молекулы. Если это колебание совпадает по форме с одним из собственных колебаний группы, то такое колебание называется характеристическим по форме для данной группы. Приведенное разделение колебаний в известной мере является условным, но оно хорошо оправдало себя на практике. Однако иногда колебания, характеристические по частоте, не являются характеристическими по форме, и наоборот. Форма колебания существенно влияет на интенсивность и поляризацию соответствующей линии или полосы. В ряде случаев характеристические колебания проявляются в колебательных спектрах с неизменной интенсивностью. Это свойство характеристичности колебаний широко используется в молекулярной спектроскопии для решения различных задач – например, для количественного структурно-группового анализа. На основании изменения частот и интенсивностей характеристических полос при переходе от одного класса соединений к другому делаются различные выводы об изменении характера химических связей в молекуле или нарушении строения изучаемой группы или молекулы.

При нормальных колебаниях все атомы в молекуле приходят в движение, но амплитуды их колебаний различны. Характеристическая частота группы атомов будет сохраняться в ряду подобных соединений, если рассматриваемая группа достаточно слабо связана с остальной частью молекулы. Действие остальной части молекулы на колебания выделенной группы (например, CH_3 , CH_2 , CO и др. в органических соединениях, табл. 4.14) рассматривается как возмущение.

**Характеристические частоты колебаний
отдельных функциональных групп**

Молекула или группа атомов	Характеристическая частота, см ⁻¹	Отнесение
-CH ₃ (алканы)	2960 с.	$\tilde{\nu}_{\text{ант}} \text{CH}_3$
	2880 ср.	$\tilde{\nu}_{\text{сим}} \text{CH}_3$
	1460 ср.	$\delta\tilde{\nu}_{\text{ант}} \text{CH}_3$
	1380 ср.	$\delta\tilde{\nu}_{\text{сим}} \text{CH}_3$
-CH	2890 сл.	νCH
	1340 сл.	δCH
=CH ₂	3080 ср.	$\tilde{\nu}_{\text{ант}} \text{CH}_2$
	2975 сл.	$\tilde{\nu}_{\text{сим}} \text{CH}_2$
Ароматические соединения (бензол, нафталин и др.)		
C-H	3030 с.	$\tilde{\nu} \text{CH}$
Оберттоны δCH (неплоские) и составные	1660 ~2000 сл.	
Поглощение бензольного кольца	1580, 1600 с.	$\tilde{\nu} \text{C}=\text{C}$
	1450, 1500 с.	
Плоские деформационные колебания	1125–1175 с.	δCH
	1175–1275 с.	
Неплоские деформационные колебания	730–770 с. ~ 680 с.	δCH
Спирты и фенолы		
-OH (свободное)	3610–3640 с.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{O-H}$
-OH (димер)	3500–3600 с.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{O-H}$
-OH (полимер)	3200–3400 с. ш.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{O-H}$
-OH (внутримолекулярная водородная связь)	3500–3600 с. ш.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{O-H}$
Свободная аминогруппа		
R-NH ₂	~3400 с.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{N-H}$
R-NH-R	~3500 с.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{N-H}$
C=N-N	3310–3350 с.ш.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{N-H}$
-NH ₂	3300–3400 с. 1560–1640 ср.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{N-H}$
	650–900 ср.	
-NH	1450–1580 сл.	$\delta \text{N-H}$ $\delta \text{N-H}$
		(неплоскостное)

Молекула или группа атомов	Характеристическая частота, см ⁻¹	Отнесение
Карбонильные группы C=O Кетоны -CO-	1715 с.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{C}=\text{O}$
Ненасыщенные кетоны C=O Ag-CO- -CO-CO- Альдегиды -CHO	1675 с. 1690 с. 1720 с. 1725 с.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{C}=\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{C}=\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{вал. ант}} \text{C}=\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{C}=\text{O}$
Кислоты -COOH	1760 с. 1710 с. (димер)	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{C}=\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{C}=\text{O}$
Перекиси -CO-O-O-CO акрил алкил	1790 с. и 1815 с. 1790 с. и 1770 с.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{C}=\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{C}=\text{O}$
Нитрогруппы -NO ₂ C-NO ₂	1560 с. 1350 с. 870 ср. 610 сл.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{N}=\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{N}=\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{C}=\text{N}$ δCNO
Нитраты O-NO ₂	1620–1640 с. 1270–1285 с. ~855 ср. 755–760 ср. 695–710 ср.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{N}-\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{N}-\text{O}$ $\delta \text{O}-\text{NO}_2$ (внеплоскостное) $\delta \text{O}-\text{NO}_2$ (плоскостное) $\delta \text{O}-\text{NO}_2$ (плоскостное)
Неорганические ионы SO ₄ ⁻ NH ₄ ⁺	1080–1130 с. 610–680 ср. 3030–3300 с. 1390–1400 с.	$\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{S}-\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{деф}} \text{S}-\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{вал}} \text{N}-\text{H}$ $\tilde{\nu}_{\text{деф}} \text{N}-\text{H}$

Примечание: с. – сильная полоса; ср. – средняя; с. ш. – сильная широкая.

Поскольку колебания системы не возмущаются, если возмущение приложено в узлах колебаний или действует перпендикулярно к смещению частиц системы при ее колебаниях, то в этом случае связи выделенной группы с остальной частью молекулы будут практически отсутствовать и будут происходить нормальные колебания, локализованные внутри структурных групп. Характеристические частоты колебаний ряда функциональных групп в органических соединениях приведены в табл. 4.14.

Если некоторые собственные частоты выделенной группы совпадают с какими-либо собственными частотами колебаний остальной части молекулы и между этими частями существует отличная от нуля кинематическая связь, то возникает резонанс колебаний (резонанс Ферми), что приводит к появлению дополнительных линий или полос, интенсивность которых зависит от строения и свойств всей молекулы как целого.

Наиболее обособленной в органических соединениях является метильная группа CH_3 , которая имеет пять характеристических частот поглощения – две полосы в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (симметричные и антисимметричные валентные колебания), одну около $1400\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ (антисимметричное деформационное колебание), одну около $1200\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ (симметричное деформационное колебание) и одну в области $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (маятниковое колебание). Во многих сложных молекулах групповые колебания перекрываются, отнесение полос в спектрах ИК и КР становится затруднительным. В этих случаях для отнесения полос в спектрах прибегают к дейтерированию (т. е. замещают атом водорода в молекуле на дейтерий), что приводит к изменению соответствующих частот колебаний (например, валентных или деформационных колебаний С–Н, О–Н или N–H) в 1,3–1,4 раза. Иногда полезно записывать спектры ИК-поглощения и КР в различных растворителях (например, образующих и не образующих водородные связи с растворенными молекулами), и по характерным сдвигам полос в спектрах судят о присутствии тех или иных функциональных групп.

Глава 5

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

5.1. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

При возбуждении электронной оболочки двухатомной молекулы в результате поглощения квантов света одновременно возбуждаются ее колебательные и вращательные состояния, так как энергия этих состояний значительно меньше энергии электронных состояний. А происходит это благодаря взаимодействию электронного движения с колебательным и вращательным, что приводит в конечном итоге к перераспределению электронной энергии между колебательно-вращательными состояниями. Поэтому в спектре поглощения (как и в спектре испускания) будем наблюдать линии или полосы, связанные с одновременным изменением электронного, колебательного и вращательного состояний, т. е. электронно-колебательно-вращательный спектр молекулы. Следовательно, полное изменение энергии молекулы ΔE идет на изменение ее запаса электронной, колебательной и вращательной энергии, т. е.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вр}}. \quad (5.1)$$

Здесь под $E_{\text{эл}}$, $E_{\text{кол}}$, $E_{\text{вр}}$ надо понимать изменение энергии электронной ($E'_{\text{эл}} - E''_{\text{эл}}$), колебательной ($E'_{\text{кол}} - E''_{\text{кол}}$) и вращательной ($E'_{\text{вр}} - E''_{\text{вр}}$), где одним штрихом обозначается верхнее электронное (колебательное и вращательное) состояние, а двумя – нижнее.

Если изменение энергии измеряют в см^{-1} , то аналогичное (5.1) соотношение можно записать между частотами колебаний:

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{эл-кол-вр}} = \Delta\tilde{\nu}_{\text{эл}} + \Delta\tilde{\nu}_{\text{кол}} + \Delta\tilde{\nu}_{\text{вр}}, \quad (5.2)$$

где $\Delta\tilde{\nu}_{\text{эл}}$ характеризует чисто электронный (0–0) переход; $\Delta\tilde{\nu}_{\text{кол}}$ – колебательную (полосатую) структуру спектра; $\Delta\tilde{\nu}_{\text{вр}}$ – вращательную или тонкую структуру полос.

Напишем выражение энергии, характеризующей положение максимумов полос колебательной структуры верхнего и нижнего электронных состояний, используя двучленную формулу вида

$$\begin{aligned} E'_{\text{кол}} &= \tilde{\nu}'_e(\nu' + 1/2) - \tilde{\nu}'_e x'_e(\nu' + 1/2)^2, \\ E''_{\text{кол}} &= \tilde{\nu}''_e(\nu'' + 1/2) - \tilde{\nu}''_e x''_e(\nu'' + 1/2)^2. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Аналогично запишем выражения для вращательной энергии:

$$\begin{aligned} E'_{\text{вр}} &= B'_e J'(J' + 1), \\ E''_{\text{вр}} &= B''_e J''(J'' + 1). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Пользуясь формулами (5.3) и (5.4), найдем изменения колебательной

$$\Delta \tilde{\nu}_{\text{кол}} = \tilde{\nu}'_e(\nu' + 1/2) - \tilde{\nu}'_e x'_e(\nu' + 1/2)^2 - \tilde{\nu}''_e(\nu'' + 1/2) + \tilde{\nu}''_e x''_e(\nu'' + 1/2)^2 \quad (5.5)$$

и вращательной энергии при электронном переходе:

$$\Delta \tilde{\nu}_{\text{вр}} = B'_e J'(J' + 1) - B''_e J''(J'' + 1). \quad (5.6)$$

Значения постоянных $\tilde{\nu}_e$, x_e и B_e , т. е. частот колебаний и коэффициентов x_e и B_e , для разных электронных состояний в общем случае различны. Для возбужденных состояний, как правило, прочность межатомной связи меньше, а равновесное расстояние r_e между ядрами больше (это приведет к уменьшению $\tilde{\nu}'_e$ по сравнению с $\tilde{\nu}''_e$ и B''_e), чем для основного состояния, и кривая потенциальной энергии будет идти более полого. Расстояния между колебательными и вращательными уровнями возбужденных электронных состояний меньше, чем для нижних.

Так как изменение вращательной энергии невелико (ввиду малого различия B'_e и B''_e), то для простоты выясним первоначально колебательную структуру электронного спектра двухатомной молекулы. Далее рассмотрим вращательную структуру колебательных полос, которая будет отчетливо проявляться для паров при записи спектров с использованием приборов высокой разрешающей способности.

Итак, проанализируем общую формулу (5.2), в которой $\Delta \tilde{\nu}_{\text{вр}}$ приближенно положим равной нулю, а вместо $\Delta \tilde{\nu}_{\text{кол}}$ подставим ее выражение из (5.5). В результате получим

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\nu}_{\text{эл-кол}} &= \Delta \tilde{\nu}_{\text{эл}} + \tilde{\nu}'_e(\nu' + 1/2) - \tilde{\nu}'_e x'_e(\nu' + 1/2)^2 - \\ &\quad - \tilde{\nu}''_e(\nu'' + 1/2) + \tilde{\nu}''_e x''_e(\nu'' + 1/2)^2. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Формулу (5.7) можно переписать значительно проще, если положить, что $\Delta \tilde{\nu}_{0-0} = \Delta \tilde{\nu}_{\text{эл}} + \frac{\tilde{\nu}'_e}{2} \left(1 - \frac{x'_e}{2}\right) - \frac{\tilde{\nu}''_e}{2} \left(1 - \frac{x''_e}{2}\right)$. Тогда имеем

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}'_0 &= \tilde{\nu}'_e(1 - x'_e), \quad \tilde{\nu}''_0 = \tilde{\nu}''_e(1 - x''_e), \\ \tilde{\nu}'_0 x'_0 &= \tilde{\nu}'_e x'_e, \quad \tilde{\nu}''_0 x''_0 = \tilde{\nu}''_e x''_e.\end{aligned}\quad (5.8)$$

Окончательно формула (5.7) будет иметь следующий вид:

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{эл-кол}} = \tilde{\nu}_{0-0} + \tilde{\nu}'_0 \nu' - \tilde{\nu}'_0 x'_0 \nu'^2 - \tilde{\nu}''_0 \nu'' + \tilde{\nu}''_0 x''_0 \nu''^2. \quad (5.9)$$

Эта формула была впервые установлена французским ученым Н. Х. Деландером эмпирическим путем и получила название формулы Деландера.

Характерное отличие колебательной структуры электронных переходов от чисто колебательных состоит в том, что в соответствии с правилами отбора в электронном спектре могут комбинировать колебательные уровни с любой разностью колебательных квантовых чисел, т. е. $\Delta\nu = \nu' - \nu''$ может быть любым. Правило отбора для гармонического осциллятора $\Delta\nu = \nu' - \nu'' = \pm 1$ не выполняется даже приблизительно. Правда, интенсивность колебательных переходов будет зависеть от ν' и ν'' , т. е. от вида потенциальных кривых верхнего и нижнего электронных состояний и их взаимного положения.

Приписывая каждой полосе электронно-колебательного спектра свой колебательный индекс, получим всю систему полос, выражаемую формулой (5.9). Если составить таблицу, в которой горизонтальные строчки будут содержать колебательное квантовое число ν' верхнего электронного состояния, а столбцы – колебательное квантовое число ν'' нижнего электронного состояния, то получим определенные серии полос, соответствующие горизонтальным и вертикальным столбцам (табл. 5.1).

Первые серии полос называются поперечными, а вторые – продольными. Если ν'' принять постоянным, то получим поперечные серии, которые могут быть выражены формулой (в частном виде $\nu'' = 0$)

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{эл-кол}} = \tilde{\nu}_{0-0} + \tilde{\nu}'_0 \nu' - \tilde{\nu}'_0 x'_0 \nu'^2. \quad (5.10)$$

Таблица 5.1

Деландерова система полос двухатомной молекулы

$\nu'' \backslash \nu'$	0	1	2	3	...
0	$\tilde{\nu}_{00}$	$\tilde{\nu}_{01}$	$\tilde{\nu}_{02}$	$\tilde{\nu}_{03}$...
1	$\tilde{\nu}_{10}$	$\tilde{\nu}_{11}$	$\tilde{\nu}_{12}$	$\tilde{\nu}_{13}$...
2	$\tilde{\nu}_{20}$	$\tilde{\nu}_{21}$	$\tilde{\nu}_{22}$	$\tilde{\nu}_{23}$...
3	$\tilde{\nu}_{30}$	$\tilde{\nu}_{31}$	$\tilde{\nu}_{32}$	$\tilde{\nu}_{33}$...
...

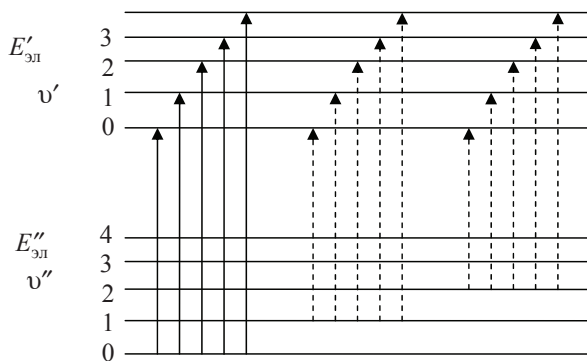


Рис. 5.1. Схема переходов, составляющих поперечную серию Деландера. Штрихами показаны переходы из возбужденных колебательных уровней нижнего электронного состояния $E''_{эл}$

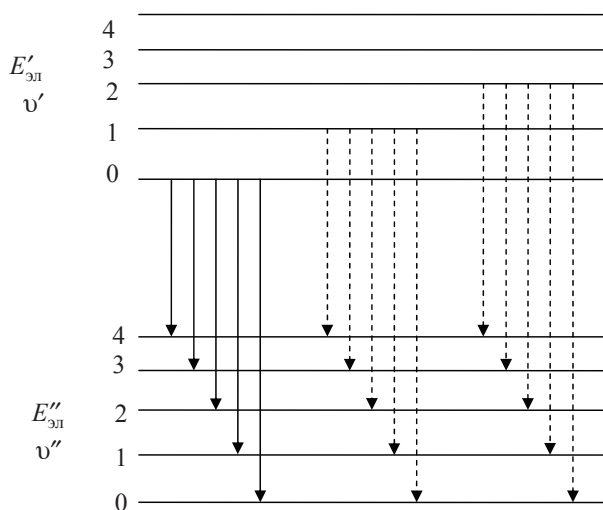


Рис. 5.2. Схема переходов, составляющих продольную серию Деландера. Штриховыми линиями указаны переходы из возбужденных колебательных уровней верхнего электронного состояния $E'_{эл}$

Согласно (5.10) поперечная серия представляет собой группу полос, сходящихся к некоторой границе, лежащей в области больших частот. Эта серия получается при переходах с определенного колебательного

уровня v'' нижнего электронного состояния на все возможные колебательные уровни v' верхнего электронного состояния. Схема переходов, составляющих поперечную серию Деландера, приведена на рис. 5.1. Поперечные серии характерны для спектров поглощения и хорошо различимы в электронных спектрах поглощения молекул J_2 , Vg_2 , N_2 , O_2 и др.

Продольные серии Деландера (рис. 5.2), выражаемые формулой $\Delta\tilde{\nu}_{\text{эл-кол}} = \tilde{\nu}_{0-0} - \tilde{\nu}_0''v'' + \tilde{\nu}_0''x_0''v''^2$, связаны с переходами из нулевого колебательного уровня верхнего электронного состояния молекулы на всевозможные нижние колебательные уровни. Эти серии полос характерны для спектров испускания (флуоресценции) молекул O_2 , S_2 , NO и др.

Характерной константой каждой системы полос является полоса $\tilde{\nu}_{0-0}$ или нулевая линия этой полосы, соответствующая комбинации $v'' = 0$ и $v' = 0$ и называемая нулевой полосой. Как следует из формулы (5.9), несовпадение частоты нулевой полосы с частотой $\tilde{\nu}_{\text{эл}}$ объясняется нулевой колебательной энергией молекулы.

5.2. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС В ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ. ПРИНЦИП ФРАНКА – КОНДОНА

Ранее были рассмотрены всевозможные прогрессии полос в электронно-колебательном спектре двухатомной молекулы, но ничего не было сказано об интенсивности этих полос, которая успешно рассчитывается методами квантовой механики. Для качественного рассмотрения картины распределения интенсивности полос в сериях пользуются системой потенциальных кривых нижнего и верхнего электронных состояний, построенных по принципу Франка – Кондона. Этот принцип основывается на адиабатическом приближении, утверждающем, что в молекуле «быстрая» подсистема (электроны) движется гораздо быстрее, чем «медленная» (ядра), в силу различия их масс. При одном колебании ядер, происходящем за время порядка 10^{-12} с, электронная подсистема может совершить тысячи оборотов вокруг ядра.

Согласно принципу Франка – Кондона, электронный переход в молекуле происходит настолько быстро (за время $\tau \approx 10^{-15}$ с в видимой области спектра), что за это время колеблющаяся молекула не может заметно изменить ни своего положения (межъядерного расстояния), ни своей

энергии (импульсов ядер). Иными словами, медленная ядерная подсистема не успевает среагировать за «быстрой» (электронной). В этом заключается смысл принципа Франка – Кондона в его классической формулировке. В литературе это приближение называется приближением Борна – Оппенгеймера.

Рассмотрим диаграмму потенциальных кривых (рис. 5.3). Если электронно-колебательный переход на ней изображен стрелкой, начало которой показывает энергию и координату колебания в момент начала перехода, а конец фиксирует энергию и координату в момент времени, следующий за электронным переходом, то условие $q = r - r_e = \text{const}$ означает, что стрелка должна быть вертикальной. Второе условие $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$ означает, что если стрелка начинается на потенциальной кривой (точка A), то и оканчивается она на потенциальной кривой (точка B) возбужденного электронного состояния. Точки A и B являются поворотными точками колебательного движения комбинирующих электронных состояний. Скорость в этих точках равна нулю. Квантово-механическое рассмотрение приводит к выводу, что возможны и переходы, соответствующие изменениям расстояния между ядрами и их скоростей. Однако вероятность таких переходов тем меньше, чем больше эти изменения.

В классическом подходе предполагается, что осциллятор в момент электронного перехода находится только в поворотных точках классического движения. В этих точках кинетическая энергия его равна нулю. На диаграмме потенциальных кривых изображающие переход стрелки начинаются и оканчиваются на потенциальных кривых (рис. 5.4).

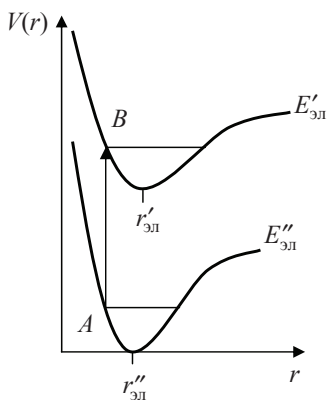


Рис. 5.3. Потенциальная кривая двух электронных состояний $E''_{эл}$ и $E'_{эл}$. Стрелка AB указывает электронный переход. По оси ординат откладывают значения потенциальной энергии молекулы в электронных состояниях, по оси абсцисс – расстояние между ядрами молекулы ($q = r - r_e$ – относительная координата)

Рассмотрим распределение интенсивности полос колебательной структуры по принципу Франка – Кондона.

Пусть потенциальные кривые комбинирующих состояний подобны друг другу и соответствуют одинаковому равновесному расстоянию (см. рис. 5.4). Наиболее вероятны переходы между колебательными подуровнями с одинаковыми v'' и v' . Поворотные точки классического движения расположены друг над другом. По мере увеличения разности $\Delta v = v' - v''$ вероятность переходов будет убывать. Наиболее интенсивными будут переходы при $\Delta v = 0$, слабее будут группы полос $\Delta v = +1$ (в поглощении) и $\Delta v = -1$ (в испускании), еще слабее группа полос $\Delta v = +2$, $\Delta v = -2$.

Рассмотренный случай не является типичным для двухатомных молекул, так как при возбуждении молекулы изменяется ее равновесное расстояние (как правило, $r_e'' < r_e'$). Если рассмотреть расположение кривых потенциальной энергии (рис. 5.5), то при переходах с нулевого колебательного уровня $v'' = 0$ нижнего электронного состояния наиболее вероятен переход на колебательный подуровень возбужденного электронного состояния v' , отличный от v'' . Переходы на подуровень v' больше заданного менее вероятны (будет наблюдаться поперечная серия Деландера). Максимум поглощения получится при некотором фиксированном v' . В обе стороны от этого максимума интенсивность спадает.

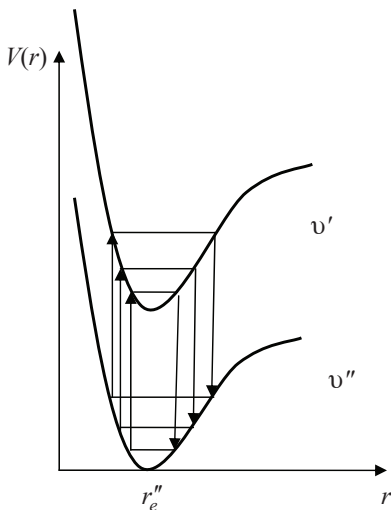


Рис. 5.4. Электронно-колебательные переходы при подобных потенциальных кривых ($r_e'' = r_e'$)

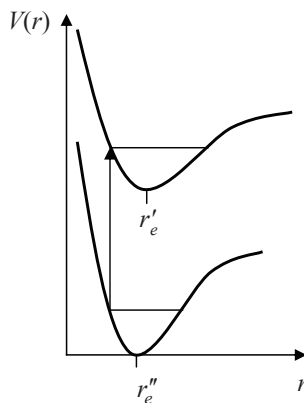


Рис. 5.5. Электронно-колебательный переход при различных равновесных расстояниях ($r_e'' < r_e'$)

При испускании с колебательных подуровней ν' верхнего электронного состояния или при поглощении с высоких колебательных подуровней ν'' нижнего электронного состояния наиболее вероятными будут переходы, обозначенные на рис. 5.6 стрелками, с двух верхних колебательных подуровней – на два нижних колебательных подуровня (случай *a* в испускании) или наоборот (случай *б* в поглощении).

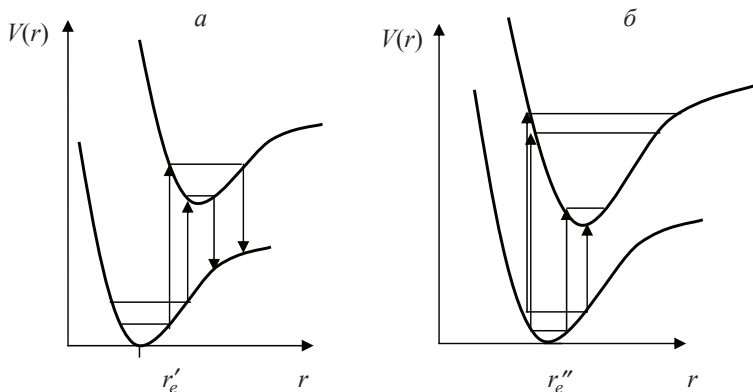


Рис. 5.6. Наиболее вероятные электронно-колебательные переходы в случае испускания (*a*) и поглощения (*б*)

Если представить распределение вероятности переходов в схеме типа Деландера, то наиболее вероятные переходы будут получаться для полос,

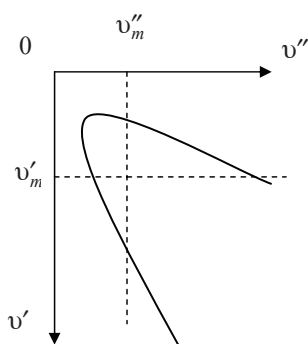


Рис. 5.7. Парабола Кондона

лежащих (согласно данной схеме) на параболе, которую называют параболой Кондона (рис. 5.7). При заданном значении ν' получаются два значения ν'' , а при заданном ν'' – два значения ν' , соответствующих максимальной вероятности перехода (на рис. 5.7 штриховой отрезок прямой линии пересекает параболу в двух точках).

При одинаковом равновесном расстоянии ($r''_e = r'_e$) парабола Кондона превращается в диагональную прямую (т. е. максимальные вероятности перехода получаются при $\nu' = \nu''$).

Распределение интенсивности в поглощении в соответствии с параболой Кондона может наблюдаться при возбуждении большого числа колебательных уровней нижнего состояния. Это соответствует достаточно высокой температуре.

Аналогичное распределение интенсивностей в испускании можно наблюдать, если возбуждено достаточно большое число колебательных уровней верхнего электронного состояния.

5.2.1. Полуклассический вариант принципа Франка – Кондона

При формулировке принципа Франка – Кондона в классическом варианте следует исходить из того, что при электронном переходе $q = r - r_e = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Однако с точки зрения квантовой механики нельзя одновременно фиксировать координаты и импульс частиц. Тем не менее в адиабатическом приближении полагалось, что квантовые эффекты для столь массивных частиц, как ядра, выражены очень слабо. Далее малообоснованным было положение, что стрелки, указывающие переход, должны начинаться с потенциальной кривой одного состояния (где скорости ядер равны нулю) и оканчиваться на потенциальной кривой другого электронного состояния. Последнее положение нельзя обосновать в полуклассическом рассмотрении. Его следует заменить новым положением следующего содержания. Электронные переходы могут иметь место при любых значениях колебательной координаты q (а не только при q_{max}) с вероятностями $W(q)$, где $W(q)$ есть квантово-механическое распределение координаты. Если интересоваться переходами из одного определенного исходного колебательного состояния, то вероятность распределения координаты является квадратом модуля волновой функции в координатном представлении, т. е.

$$W(q) = |\Psi_v(q)|^2. \quad (5.11)$$

На диаграмме потенциальных кривых полуклассический принцип разрешает переходы из любых точек уровня энергии колебательного перехода, а не только поворотных точек классического движения, где осциллятор пребывает большую часть времени. Если $v'' = 0$, то наибольший вес приобретает стрелка, запрещенная по классическому варианту принципа Франка – Кондона, так как в области малых квантовых чисел, особенно при $v'' = 0$ и $v' = 0$, классическое распределение координаты

коренным образом отличается от квантово-механического распределения (см. гл. 3).

Может оказаться, что требование $q = \text{const}$ и $T = \text{const}$ приводит к существенным погрешностям в интенсивностях полос, когда речь идет о переходах, начинающихся с нулевого колебательного уровня. Оказывается, что это не так, особенно если учесть, что и амплитуда колебаний ядер при $\nu = 0$ достаточно мала. Специальное рассмотрение показывает, что точность полуклассического принципа Франка – Кондона зависит в основном от номера ν конечного колебательного уровня, достигаемого в процессе перехода. Если важная для электронно-колебательного перехода область лежит при больших ν ($\nu \geq 10$), то полуклассический принцип Франка – Кондона дает результаты, достаточно близкие к квантово-механическим.

Рассмотрим распределение интенсивности по полосам в электронно-колебательном спектре на основании полуклассического варианта принципа Франка – Кондона. Различные сдвиги потенциальных кривых нижнего и верхнего электронного состояний показаны на рис. 5.8. Первый случай (рис. 5.8, а) соответствует $r_e'' = r_e'$. Квантовые колебательные уровни обозначены горизонтальными линиями, на которых изображены квадраты модулей волновых функций, характеризующих вероятность распределения координат ядер.

Этот случай соответствует равенству минимумов потенциальной энергии двух электронных состояний и подобию кривых потенциальной энергии. Видно, что произведение $\Psi''_0 \Psi'_0$ достигает наибольшего значения при $\nu'' = \nu' = 0$. Интеграл перекрывания двух волновых функций будет большим, что приведет к наиболее вероятным переходам. Наибольшую интенсивность будет иметь 0–0-полоса. Примером может служить спектр поглощения молекулы кислорода в видимой области (760 нм), обусловленный переходом ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$. Этот переход, вообще говоря, запрещен, но иногда возникает благодаря нарушению правил отбора при столкновении молекул.

Рассмотрим переходы в случае, когда равновесное расстояние в возбужденном состоянии мало увеличено по сравнению с равновесным расстоянием основного состояния (рис. 5.8, б). В согласии с принципом Франка – Кондона здесь наибольшей интенсивностью будет обладать переход $0 \rightarrow 1$. При еще большем смещении потенциальных кривых наиболее интенсивным может быть переход $0 \rightarrow 2$ и т. д.

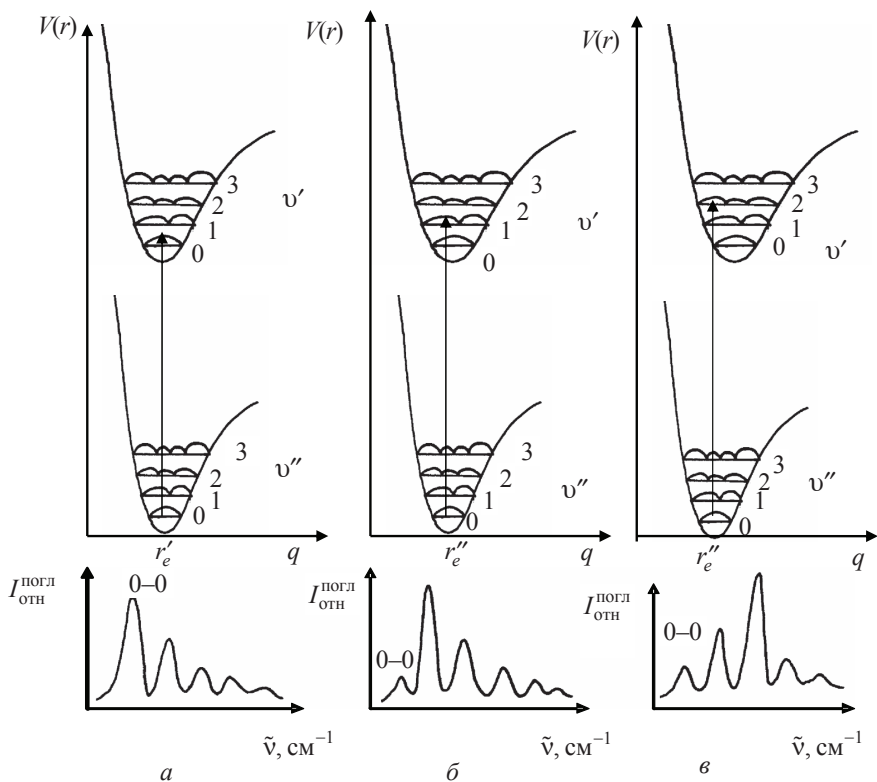


Рис. 5.8. Наиболее вероятные колебательные переходы при различном сдвиге равновесного расстояния в верхнем возбужденном состоянии:

a – сдвиг отсутствует, наиболее вероятный переход $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$;

б – относительно небольшой сдвиг, наиболее вероятный переход $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$;

в – сравнительно большой сдвиг, наиболее вероятный переход $v'' = 0 \rightarrow v' = 2$

Дальнейшее увеличение r_e'' приводит к появлению спектра поглощения, в котором полосы, сближаясь, переходят в непрерывную зону – континуум (рис. 5.8, *в*). Примером подобного рода спектров может быть спектр поглощения паров иода в видимой области или систем полос Шумана – Рунге молекулы кислорода в ультрафиолете (короче 200 нм), переход ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^-$.

5.2.2. Квантово-механический принцип Франка – Кондона

Квантово-механическое рассмотрение состоит в том, что приходится вычислять вероятности электронно-колебательных переходов по правилам квантовой механики. Получаемые результаты допускают наглядное сопоставление с приведенными выше вариантами принципа Франка – Кондона.

Согласно квантово-механической точке зрения полосы поглощения или испускания хорошо описываются нестационарной теорией возмущений первого порядка. Вероятность перехода $P_{v',v''}$ двухатомной молекулы из состояния v' в состояние v'' пропорциональна квадрату модуля соответствующего матричного элемента оператора возмущения, вызывающего переход. Пусть оператором возмущения служит оператор дипольного момента молекулы. Тогда вероятность электронно-колебательного перехода в приближении Кондона определяется следующим выражением:

$$P_{v',v''} \sim \left| \int \Psi_{v''}(q) \Psi_{v'}(q) dq \right|^2, \quad (5.12)$$

в котором $\int \Psi_{v''}(q) \Psi_{v'}(q) dq$ называется интегралом перекрытия (наложения) колебательных волновых функций. Квадрат модуля этого интеграла называется фактором Франка – Кондона $K_{v',v''}$ и записывается так:

$$K_{v',v''} = \left| \int \Psi_{v''}(q) \Psi_{v'}(q) dq \right|^2. \quad (5.13)$$

Интенсивность полосы (линии) в спектре испускания определяется следующей формулой:

$$I_{v',v''} = \frac{64\pi^4 c}{3} \tilde{\nu}_{v',v''}^4 n_{v'} \bar{\rho}^2 K_{v',v''}, \quad (5.14)$$

где $K_{v',v''}$ – фактор Франка – Кондона; $\bar{\rho}$ – среднее или эффективное значение момента перехода; $n_{v'}$ – относительная населенность излучательного уровня; $\tilde{\nu}_{v',v''}$ – волновое число полосы при переходе с верхнего колебательного уровня v' на нижний v'' ; $\Psi_{v'}(q)$ и $\Psi_{v''}(q)$ – волновые функции, являющиеся решением уравнения Шрёдингера, для колебательного движения ядер с потенциальной функцией типа функции Морзе.

Если для каждого колебательного уровня изобразить волновую функцию, то получим картину, представленную на рис. 5.9.

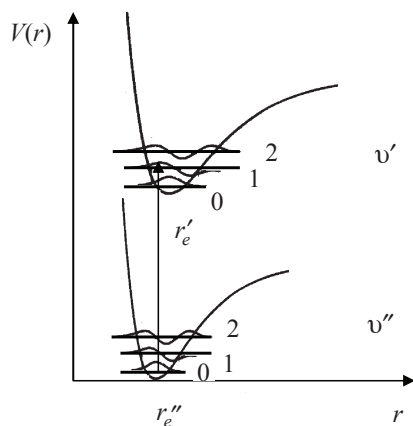


Рис. 5.9. Колебательные функции для комбинирующих электронно-колебательных уровней. Наиболее интенсивный переход $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$

Интеграл наложения будет велик для волновой функции нижнего состояния $v'' = 0$ и верхнего состояния ($v' = 1$). Максимумы волновых функций для комбинирующих состояний будут совпадать или по крайней мере находиться в близкой области изменения колебательной координаты q . Так как наибольшие максимумы квадратов модулей волновых функций комбинирующих состояний (см. рис. 5.6) расположены вблизи поворотных точек классического движения (кроме v' и $v'' = 0$), то приходим к выводу, что наибольшая вероятность получается при переходах, для которых поворотные точки классического движения соответствуют одинаковому расстоянию между ядрами (лежат на одной прямой, т. е. $q = \text{const}$ и $T = \text{const}$). Это условие оправдывается тем лучше, чем больше колебательные квантовые числа комбинирующих уровней. Правда, необходимо отметить, что конкретные вычисления интенсивности часто произвести трудно, так как действительные колебательные волновые функции отличаются от собственных волновых функций гармонического осциллятора и известны с недостаточной точностью.

Принцип Франка – Кондона не является правилом отбора в электронно-колебательном спектре (т. е. он не утверждает, что полоса появляется или отсутствует вообще) и не накладывает никаких строгих запретов на переходы. Он лишь утверждает, что переходы на одни колебательные состояния более вероятны, на другие – менее вероятны.

5.3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЕ

5.3.1. Общие сведения о двухатомной молекуле

Двухатомная молекула представляет собой электрическую систему, состоящую из двух ядер, несущих положительный заряд, и определенного числа электронов, взаимодействующих с ядрами и между собой. Значения энергии электронов определяют электронные состояния всей молекулы в целом. Для характеристики этих состояний существенны свойства симметрии молекулы, которые и будут определять симметрию электронных состояний. Все двухатомные молекулы характеризуются двумя типами симметрии: $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$. К первому типу относятся молекулы, которые состоят из одинаковых атомов – гомоядерные молекулы (например, H_2 , O_2 , N_2). Ко второму типу относятся гетероядерные молекулы. Они состоят из разнородных атомов (например, молекулы HCl , HF , CO). У них отсутствует центр инверсии i , а присутствуют только оси симметрии C_{∞} и плоскости симметрии σ_v , проходящие через эту ось (их бесконечное множество).

Важной характеристикой двухатомной молекулы является кривая потенциальной энергии (см. гл. 3). При сближении двух атомов между ними может возникнуть химическая связь, что существенно отразится на виде кривой. Если химическая связь образуется, то на кривой потенциальной энергии появляется характерный минимум, соответствующий равновесному расстоянию (r_e) между ядрами. Если химическая связь не образуется, то минимум не появляется, хотя атомы и взаимодействуют между собой.

Термином «связь» обычно пользуются для описания соединения пары атомов. В молекуле водорода H_2 этой парой являются атомы водорода, в молекуле HCl – атомы хлора и водорода. Идея химической связи в молекуле принадлежит химику Дж. Льюису. По его представлению, два атома, вступившие в химическую связь, совместно владеют одной или более парой электронов. Например, связь в молекуле HCl обусловлена парой электронов – один электрон от атома водорода и второй от атома хлора, а в молекуле водорода оба атома своими единственными электронами ($1s$) участвуют в образовании связи. В случае связи в молекуле HCl два электрона большую часть времени пребывают у атома хлора, иллюстрируя пример полярной ковалентной связи. Связь в молекуле H_2 является примером неполярной ковалентной связи. В молекуле азота (N_2) в химической связи участвуют три пары электронов, иллюстрируя пример ковалентной связи, равной 3.

В двухатомной молекуле, состоящей из различных атомов, один из которых обладает большим сродством к электрону, чем другой, пребывание пары электронов у первого атома станет больше и связь в молекуле будет обладать определенной долей полярности.

Рассмотрим электронное состояние молекулы как совокупность электронных состояний отдельных атомов, а движение электронов осуществляется в пределах электронной оболочки молекулы (причем заполнение оболочек, как и в атомах, происходит согласно принципу Паули). Важно при рассмотрении химической связи учитывать разделение электронов в молекуле на электроны, принадлежащие всей молекуле и образующие молекулярные электронные оболочки, и электроны, принадлежащие отдельному атому. Это разделение существенно при рассмотрении двух типов химической связи – ковалентной и ионной. При ионной связи электроотрицательные атомы отдают свои электроны электроположительным атомам. В результате образуются ионы с заполненными оболочками, между которыми действуют электростатические силы притяжения. Простейшим случаем чисто ионной связи является связь в молекуле NaCl.

Ионная и ковалентная связи являются предельными случаями, которые могут осуществляться с большей или меньшей степенью точности. Возможно большое число промежуточных химических связей, которые включают различные степени ковалентности и ионности. Менее прочные связи – это координационные, водородные и ван-дер-ваальсовские. Последние возникают благодаря взаимной поляризации молекул.

Наиболее полное представление об энергии химической связи дает только квантовая механика. Однако достаточно точное решение вопроса о химической связи в простейшей молекуле водорода H_2 невозможно провести в квантовой механике, так как движение электронов в поле двух ядер (так называемая двухцентровая задача) в квантовой механике не решается точно. Поэтому в квантовой теории химической связи существует несколько полуколичественных методов расчета силы и энергии связи. Наиболее распространенным в настоящее время является метод молекулярных орбиталей (метод МО), в котором волновая функция, описывающая поведение связывающих электронов, комбинируется (составляется) из атомных волновых функций, описывающих поведение электронов в составляющих молекулу атомах.

5.3.2. Основы метода молекулярных орбиталей (МО)

Метод молекулярных орбиталей (МО) в литературе получил название «метод линейной комбинации атомных орбиталей» (ЛКАО). Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохраняющих свою индивидуальность атомов. Каждый электрон принадлежит всей молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и других электронов.

Состояние электрона в молекуле описывается одноэлектронной волновой функцией Ψ_i (i означает i -й электрон). Эта функция называется моле-

кулярной орбиталью (МО) и характеризуется определенным набором квантовых чисел. Находится она в результате решения уравнения Шрёдингера для молекулярной системы с одним электроном. В отличие от одноцентровой атомной орбитали (АО) молекулярная орбиталь всегда многоцентровая, так как число ядер в молекуле не менее двух. Как и для электрона в атоме, квадрат модуля волновой функции $|\Psi_i|^2$ определяет плотность вероятности нахождения электрона или плотность электронного облака. Каждая молекулярная орбиталь Ψ_i характеризуется определенным значением энергии E_i . Ее можно определить, зная потенциал ионизации данной орбитали. Электронная конфигурация молекулы (ее нижнее невозбужденное состояние) задается совокупностью МО, занятых электронами. Заполнение молекулярных орбиталей электронами основывается на двух основных положениях. Электрон в молекуле занимает свободную орбиталь с наименьшей энергией, и на одной МО не может находиться более двух электронов с антипараллельными спинами (принцип Паули). Если молекула содержит $2n$ электронов, то для описания ее электронной конфигурации требуется n молекулярных орбиталей. Правда, на практике часто рассматривают меньшее число МО, пользуясь понятием валентных электронов, т. е. тех, которые вступают в химическую связь.

При переходе одного электрона молекулы с занятой МО на более высокую свободную МО молекула в целом переходит из основного состояния (Ψ) в возбужденное (Ψ^*). Для молекулы существует определенный набор разрешенных состояний, которым отвечают определенные значения энергии. Переходы между этими состояниями с поглощением и испусканием света порождают электронный спектр молекулы.

Для нахождения энергетического спектра молекулы необходимо решить уравнение Шрёдингера вида

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (5.15)$$

если известна молекулярная волновая функция Ψ . Однако трудность решения уравнения (5.15) заключается в том, что зачастую Ψ неизвестна. Поэтому одна из главных задач квантовой механики – это нахождение молекулярной волновой функции. Наиболее распространенный способ записи молекулярной орбитали состоит в использовании определенного набора атомных орбиталей, полученных для составляющих молекулу атомов. Если молекулярную орбиталь обозначить как Ψ_i , а атомную – через ϕ_k , то общее соотношение для МО имеет вид

$$\Psi_i = \sum_k C_{ik} \phi_k, \quad (5.16)$$

т. е. МО есть линейная комбинация атомных орбиталей ϕ_k со своими коэффициентами C_{ik} . Число независимых решений для Ψ_i равно числу ϕ_k в

исходном базисе. Чтобы сократить число атомных волновых функций выбирают только такие АО, которые дают вклад в химическую связь. Свойства симметрии МО могут быть определены из знаков и числовых значений коэффициентов C_{ik} (коэффициентов ЛКАО) и свойств симметрии атомных орбиталей. Заполнение молекулярных орбиталей электронами проводится по аналогии с атомными. Наиболее точные расчеты для молекул выполняются методом самосогласованного поля (ССП). Молекулярные орбитали, вычисленные методом СП, наиболее близки к истинным и называются хартри-фоковскими орбиталями.

5.3.3. Применение метода молекулярных орбиталей для описания химической связи в ионе H_2^+

Самой простейшей двухатомной молекулой является молекула водорода H_2 , химическая связь в которой образована двумя электронами (типа $1s$), принадлежащими атомам водорода. Если удалить один электрон, то получим еще более простую систему H_2^+ – молекулярный ион водорода, в котором химическая связь осуществляется одним электроном. Эта устойчивая частица с межъядерным расстоянием $r_e(\text{H}_2^+) = 0,106$ нм и энергией диссоциации $D_0(\text{H}_2^+) = 2,65$ эВ. С точки зрения квантовой механики эта задача многоцентровая, один электрон вращается вокруг ядер (рис. 5.10).

Уравнение Шрёдингера для такой системы запишется в виде (5.15), где Ψ – волновая функция молекулярного иона H_2^+ , которая составляется из волновых функций атома водорода в виде

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \quad (5.17)$$

где φ_1 и φ_2 – атомные волновые функции ($1s$ -атомные орбитали водорода); c_1 и c_2 – коэффициенты, которые требуется определить; \hat{H} – оператор Гамильтона, имеющий вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{R_{12}} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}. \quad (5.18)$$

Последние три члена дают значение потенциальной энергии ядерного и электрон-ядерного взаимодействия, R_{12} – расстояние между ядрами, r_1 и r_2 – расстояния от электрона до соответствующих ядер.

Как следует из рис. 5.10, один электрон движется вокруг двух ядер, которые предполагаются неподвижными. Такая задача в квантовой механике точно не решается, поэтому ее приближенное решение будем рассматривать методом МО. Это позволит познакомиться с наиболее ха-

раактерными особенностями метода. Качественно будет раскрыта физическая картина образования химической связи, несмотря на приближенные значения параметров c_1 и c_2 при записи волновой функции. Основы теории метода для простейшего иона H_2^+ послужат исходным пунктом для понимания природы химической связи в более сложных молекулах.

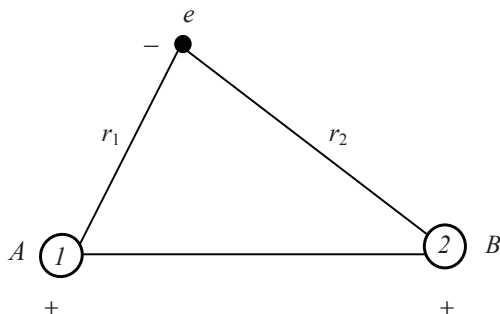


Рис. 5.10. Модель молекулярного иона водорода H_2^+ :
 A – положение ядра в атоме (1) водорода;
 B – положение ядра в атоме (2)

Задачу о нахождении коэффициентов c_1 и c_2 и энергии системы H_2^+ будем решать при помощи вариационного метода, суть которого заключается в следующем. Умножим обе части уравнения (5.15) на комплексно-сопряженную волновую функцию Ψ^* и проинтегрируем по всей области изменения переменных. В результате получим выражение

$$\int \Psi \hat{H} \Psi^* d\tau = E \int \Psi \Psi^* d\tau, \quad (5.19)$$

где $d\tau$ – элементарный объем (в декартовой системе координат $d\tau = dx dy dz$).

Если известна волновая функция Ψ (здесь она задана с коэффициентами c_1 и c_2) и гамильтониан \hat{H} , то можно вычислить энергию системы E . В состоянии устойчивого равновесия ($r_e(\text{H}_2^+) = 0,106$ нм) энергия системы H_2^+ должна быть минимальной.

Подставив в выражение для энергии (5.19) значение функции (5.17), получим

$$E = \frac{\int (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) \hat{H} (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) d\tau}{\int (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2)^2 d\tau}. \quad (5.20)$$

Выполнив соответствующие преобразования, получим

$$E = \frac{c_1^2 \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 d\tau + c_1 c_2 \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 d\tau + c_2 c_1 \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2 \hat{H} d\tau}{c_1^2 \int \varphi_1^2 d\tau + c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau + c_2 c_1 \int \varphi_2 \varphi_1 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2^2 d\tau}. \quad (5.21)$$

В целях упрощения записи (5.21) введем обозначения интегралов:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 d\tau = H_{11}, \\ \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 d\tau = H_{12}, \\ \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 d\tau = H_{22}, \\ \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 d\tau = H_{21}, \\ \int \varphi_1^2 d\tau = S_{11}, \\ \int \varphi_2^2 d\tau = S_{22}, \\ \int \varphi_2 \varphi_1 d\tau = S_{21}, \\ \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau = S_{12}. \end{array} \right. \quad (5.22)$$

Из свойств интегралов перекрывания следует, что $S_{12} = S_{21}$. Учитывая далее коммутационные свойства оператора Гамильтона, можно показать, что $H_{21} = H_{12}$.

Подставив в (5.21) значения интегралов (5.22), получим

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}. \quad (5.23)$$

Рассчитать значение энергии по (5.23) можно, если известны значения коэффициентов c_1 и c_2 . Однако они в условиях данной задачи не известны. Для их нахождения используют вариационный метод, согласно которому функции Ψ (5.17) должен отвечать минимум энергии E . Условием минимума E как функции c_1 и c_2 будет равенство нулю частных

производных: $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ и $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$.

Найдем вначале частную производную от E по c_1 и приравняем ее к нулю:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} &= \frac{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12})}{[c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}]^2} - \\ &- \frac{(c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})}{[c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}]^2} = 0. \end{aligned} \quad (5.24)$$

После преобразования получим

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}). \quad (5.25)$$

Сравнив (5.23) и (5.25), можем записать

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = E(c_1 S_{11} + c_2 S_{12}). \quad (5.26)$$

Сгруппировав по переменным c_1 и c_2 , перепишем (5.26) следующим образом:

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0. \quad (5.27)$$

Дифференцируя значение энергии (5.24) по c_2 , аналогично получим

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0. \quad (5.28)$$

Выражения (5.27) и (5.28) представляют линейную систему уравнений с двумя неизвестными c_1 и c_2 . Для разрешимости этой системы необходимо, чтобы определитель, состоящий из коэффициентов при неизвестных, был равен нулю, т. е.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (5.29)$$

Так как МО образована из двух атомных функций, то получили определитель второго порядка, при комбинации трех атомных волновых функций получили бы определитель третьего порядка и т. д. Цифры в индексах совпадают с номером строки (первая) и с номером столбца (вторая). Это соответствие можно обобщить на функции, являющиеся линейной комбинацией n атомных орбиталей. Тогда получим определитель n -го порядка типа

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0, \quad (5.30)$$

где i и j имеют n значений.

Определитель можно упростить, положив интегралы $S_{11} = S_{22} = 1$, если атомные волновые функции нормированы. Интеграл S_{12} обозначим через S . В данном случае $H_{11} = H_{22}$, так как атомные волновые функции ϕ_1 и ϕ_2 одинаковы. Обозначим интегралы $H_{11} = H_{22} = \alpha$, а H_{12} через β . Тогда определитель (5.29) будет иметь вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (5.31)$$

Раскрыв этот определитель, получим

$$(\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2, \quad (5.32)$$

откуда

$$\alpha - E = \pm(\beta - ES). \quad (5.33)$$

Решив уравнение (5.33) относительно E , получим два значения энергии:

$$E_s = \frac{(\alpha + \beta)}{1 + S}, \quad (5.34)$$

$$E_{as} = \frac{(\alpha - \beta)}{1 - S}. \quad (5.35)$$

Итак, при решении уравнения Шрёдингера с известной волновой функцией с точностью до коэффициентов c_1 и c_2 получим два собственных значения энергии. Определим значения коэффициентов c_1 и c_2 , вернее, их соотношение, так как из двух уравнений (5.27) и (5.28) нельзя получить три неизвестных – E , c_1 и c_2 . Зная значение E_s из (5.33), можно найти отношение c_1/c_2 из (5.28):

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{H_{12} - E_s S_{12}}{E_s - H_{11}} = \frac{\beta - E_s S}{E_s - \alpha}. \quad (5.36)$$

Подставив значения E_s из (5.34) в последнее уравнение, получим

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\beta - \frac{\alpha S + \beta S}{1 + S}}{\frac{\alpha + \beta}{1 + S} - \alpha} = 1, \quad (5.37)$$

откуда $c_1 = c_2 = c_s$.

Аналогично, подставив в (5.28) вместо E значение E_{as} , получим второе возможное соотношение:

$$c_1/c_2 = -1 \text{ или } c_1 = -c_2 = c_{as}. \quad (5.38)$$

Подстановка (5.37) и (5.38) в (5.17) приводит к двум решениям уравнения Шрёдингера для H_2^+ , к двум молекулярным орбиталям:

$$\Psi_s = c_s(\varphi_1 + \varphi_2), \quad (5.39)$$

$$\Psi_{as} = c_{as}(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (5.40)$$

Для определения численного значения коэффициентов c_s и c_{as} воспользуемся условием нормировки молекулярной функции:

$$\int |\Psi_s|^2 d\tau = 1. \quad (5.41)$$

Подстановка вместо Ψ_s его значения из (5.39) дает следующее выражение:

$$\int c_s^2 (\varphi_1 + \varphi_2)^2 d\tau = c_s^2 \left[\int \varphi_1^2 d\tau + \int \varphi_2^2 d\tau + 2 \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau \right] = 1. \quad (5.42)$$

Первое и второе слагаемые в правой части равны единице, так как φ_1 и φ_2 нормированы. Тогда

$$c_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}. \quad (5.43)$$

Аналогично находится коэффициент c_{as} :

$$c_{as} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}. \quad (5.44)$$

Если интегралом перекрывания S пренебречь по сравнению с единицей (хотя для иона H_2^+ и молекулы H_2 он сравним с единицей, однако ради общности им пренебрегают), то будем иметь

$$c_{as} = c_s = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (5.45)$$

Из (5.39) и (5.40) получаем две молекулярные волновые функции, соответствующие двум значениям энергии E_s и E_{as} :

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2), \quad (5.46)$$

$$\Psi_{as} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (5.47)$$

Обе МО являются приближенными решениями уравнения Шрёдингера, полученного вариационным методом. Одно из них с более низкой энергией (Ψ_s) отвечает основному, второе (Ψ_{as}) – ближайшему, более высокому, состоянию.

По полученным волновым функциям (5.46) и (5.47) можно определить распределение электронной плотности в молекулярном ионе H_2^+ , соответствующее энергиям E_s и E_{as} :

$$\Psi_s^2 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2)^2 = \frac{1}{2}(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + 2\varphi_1\varphi_2), \quad (5.48)$$

$$\Psi_{as}^2 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2)^2 = \frac{1}{2}(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 - 2\varphi_1\varphi_2). \quad (5.49)$$

Как видно, симметричная функция ведет к увеличению плотности электронного заряда в области перекрывания атомных волновых функций (в межъядерном пространстве A и B) по сравнению с плотностью зарядов, описываемых функциями φ_1^2 и φ_2^2 . Антисимметричная волновая функция ведет к уменьшению плотности заряда (рис. 5.11).

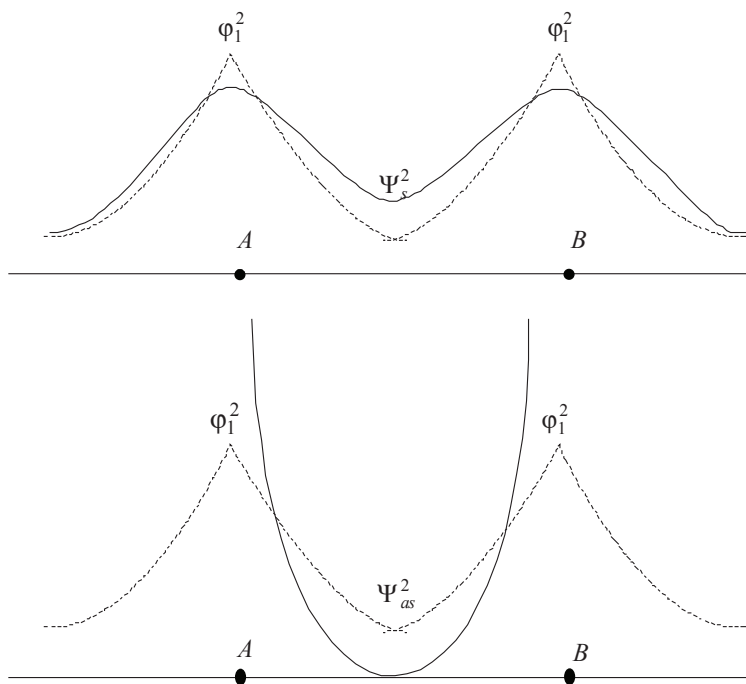


Рис. 5.11. Электронная плотность вдоль межъядерной оси (сплошная кривая для симметричного A и антисимметричного B состояний молекулярного иона водорода H_2^+ ; штрихами отмечены квадраты модулей атомных волновых функций)

Пунктирные линии изображают плотность заряда у индивидуальных атомов, удаленных один от другого на бесконечно большое расстояние, а сплошная линия – распределение электронной плотности в молекулярном ионе водорода вдоль межъядерной оси. Очевидно, что симметричная волновая функция (5.46) благоприятствует такому распределению заряда, при котором он концентрируется между ядрами. Такая МО называется связывающей. И наоборот, асимметричная МО (5.47) ведет к уменьшению плотности заряда в межъядерном пространстве и концентрации его около индивидуальных атомных ядер. Такую МО называют антисвязывающей, или разрыхляющей. Следовательно, только симметричная функция обуславливает образование устойчивой молекулы (H_2^+). На кривой зависимости потенциальной энергии от расстояния между ядрами (R_{AB}) (см. рис. 5.11) на каком-то из этих расстояний окажется минимум.

Получим две потенциальные кривые: одну для связывающей орбитали, а вторую для разрыхляющей (рис. 5.12).

В значения энергии E_s (5.34) и E_{as} (5.35) входят одни и те же интегралы α , β и S , однако величины энергии неодинаковы вследствие различия знаков в правых частях.

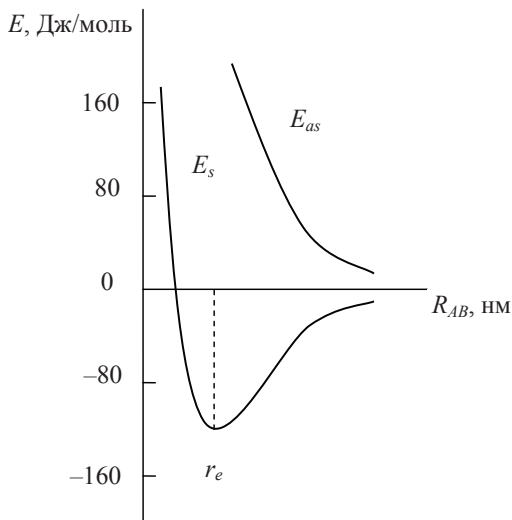


Рис. 5.12. Кривые потенциальной энергии молекулярного иона водорода H_2^+ для симметричного (E_s) и антисимметричного (E_{as}) энергетических состояний

Проанализируем более детально интегралы $\alpha = H_{11} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 d\tau$, $\beta = H_{12} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 d\tau$, $S = S_{12} = \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau$. Подставим оператор Гамильтона (5.34) в первый интеграл. Тогда получим

$$H_{11} = \int \varphi_1 \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \frac{e^2}{R_{AB}} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right] \varphi_1 d\tau. \quad (5.50)$$

Интеграл может быть упрощен, если учесть, что $(-\hbar^2/8\pi^2 m \nabla^2 - e^2/r_A)$ – оператор Гамильтона для атома водорода с электроном около ядра A . Он дает значение энергии E_0 в атоме водорода. Оператор Гамильтона для молекулярного иона водорода может быть записан следующим образом:

$$\hat{H} = E_0 + e^2/R_{AB} - e^2/r_B, \quad (5.51)$$

где E_0 – энергия основного состояния водородного атома. Величина интеграла (5.50) переписывается следующим образом:

$$H_{11} = \int \varphi_1 \left[E_0 + \frac{e^2}{R_{AB}} - \frac{e^2}{r_B} \right] \varphi_1 d\tau. \quad (5.52)$$

Величины E_0 и R_{AB} – постоянные, и их можно вынести за знак интеграла:

$$H_{11} = E_0 \int \varphi_1 \varphi_1 d\tau + \frac{e^2}{R_{AB}} \int \varphi_1 \varphi_1 d\tau - e^2 \int \frac{1}{r_B} \varphi_1 \varphi_1 d\tau. \quad (5.53)$$

Так как волновая функция φ_1 нормирована, т. е. $\int \varphi_1 \varphi_1 d\tau = 1$, то

$$H_{11} = E_0 + \frac{e^2}{R_{AB}} - I, \quad (5.54)$$

где I обозначает интеграл, названный кулоновским:

$$e^2 \int \frac{1}{r_B} \varphi_1 \varphi_1 d\tau, \quad (5.55)$$

вычислить который не очень просто, но тем не менее он дает существенный вклад в общую энергию системы.

Таким образом, интеграл $H_{11} = H_{22} = \alpha$, как видно из (5.54), состоит из трех частей и передает классическое кулоновское взаимодействие частиц. Он включает энергию электрона в атоме водорода в основном состоянии (E_0), кулоновское отталкивание ядер (e^2/R_{AB}) и энергию I кулоновского взаимодействия второго протона (B) с электронным облаком, окружающим первый протон (A). На расстояниях порядка равновесного межъядерного этот интеграл отрицателен, а на больших расстояниях, где отталкивание ядер мало, он практически равен энергии электрона на атомной орбитали, поэтому в нулевом приближении он принимается равным энергии электрона в атоме водорода (E_0). Только на расстояниях, значительно меньших равновесного, он становится положительным и возрастает неограниченно.

Интеграл $H_{12} = H_{21} = \beta$ называют обменным или резонансным. Энергия, выражаемая интегралом β , не имеет аналога в классической физике. Он описывает добавочное понижение энергии системы, которое возникает из-за возможности перехода электрона от ядра A к ядру B , как бы обменивая состояния φ_1 и φ_2 . Этот интеграл на бесконечности равен нулю, на всех других расстояниях (кроме очень коротких, меньших межъядерных) – отрицателен. Его вклад и определяет энергию химической связи (чем больше этот интеграл, тем прочнее связь). По аналогии с (5.53) этот интеграл можно записать следующим образом:

$$H_{12} = \int \varphi_1 \left[E_0 + \frac{e^2}{R_{AB}} - \frac{e^2}{r_B} \right] \varphi_2 d\tau. \quad (5.56)$$

Вынося постоянные члены за знак интеграла, получим

$$H_{12} = E_0 \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau + \frac{e^2}{R_{AB}} \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau - e^2 \int \frac{1}{r_B} \varphi_1 \varphi_2 d\tau. \quad (5.57)$$

Интеграл перекрывания атомных орбиталей $\int \varphi_1 \varphi_2 d\tau$ (обозначен $S_{12} = S_{21} = S$), образующих молекулярную орбиталь, есть величина безразмерная, равна единице при $R_{AB} = 0$ и спадает до нуля при возрастании межъядерного расстояния. На расстояниях между атомами, близких или равных равновесным, обменный интеграл H_{12} тем больше по абсолютной величине, чем больше интеграл перекрывания.

Действительно, равенство (5.57) можно переписать следующим образом, если ввести обозначения S_{12} и K :

$$H_{12} = E_0 S_{12} + \frac{e^2}{R_{AB}} S_{12} - K, \quad (5.58)$$

где K обозначает интеграл типа

$$K = e^2 \int \frac{1}{r_B} \varphi_1 \varphi_2 d\tau, \quad (5.59)$$

называемый обменным интегралом.

Последний интеграл в (5.57) и дает основную отрицательную добавку в общий обменный интеграл H_{12} .

Если значения всех полученных интегралов подставить в уравнения для энергии (5.34) и (5.35) симметричного и асимметричного состояний, то получим

$$E_s = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} = \frac{E_0 + \frac{e^2}{r_{AB}} - I + E_0 S_{12} + \frac{e^2}{r_{AB}} S_{12} - K}{1 + S_{12}} \quad (5.60)$$

или

$$E_s - E_0 = \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{I + K}{1 + S_{12}}. \quad (5.61)$$

Для антисимметричного состояния получим следующее значение:

$$E_{as} - E_0 = \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{I - K}{1 - S_{12}}. \quad (5.62)$$

Вычисления интегралов I и K довольно сложны, однако есть возможность оценить их зависимость от расстояния между ядрами атомов водо-

рода. Результаты этой зависимости изображены кривыми потенциальной энергии на рис. 5.12.

Как видно из рис. 5.12, симметричное энергетическое состояние ведет к минимуму потенциальной энергии, поэтому образуется устойчивая частица H_2^+ . Антисимметричное состояние соответствует неустойчивому энергетическому состоянию. В этом случае электрон будет на антисимметричной орбитали и молекулярный ион H_2^+ не образуется. Следовательно, E_s отвечает основному состоянию, а E_{as} – первому возбужденному состоянию молекулярного иона H_2^+ .

Если приближенно считать, что $S_{12} = 0$ и сохранить обозначения для H_{11} и H_{12} соответственно через α и β , то выражения для волновых функций электрона в молекуле и его энергии приобретают простой вид

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2), E_1 = \alpha + \beta, \quad (5.63)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2), E_2 = \alpha - \beta. \quad (5.64)$$

Так как интеграл β отрицателен, то $E_1 < E_2$.

Таким образом, метод МО показывает, что при соединении двух атомов в молекулу возможны два состояния электрона – две молекулярные орбитали Ψ_1 и Ψ_2 , одна из которых с более низкой энергией E_1 , а другая – с более высокой энергией E_2 . Поскольку на МО возможно пребывание как двух, так и одного электрона, то метод МО позволяет оценивать вклад в химическую связь не только электронных пар, но и отдельных электронов.

Метод МО ЛКАО для иона H_2^+ дает величины $E_0 = 1,77$ эВ и $r_0 = 0,13$ нм, а согласно экспериментальным данным $E_0 = 2,79$ эВ и $r_0 = 0,106$ нм, т. е. расчет качественно согласуется с экспериментальными данными.

Если при образовании молекулы из атомов электрон займет нижнюю орбиталь, то полная энергия системы понизится – образуется химическая связь.

Поэтому волновую функцию Ψ_1 (соответствует Ψ_s) называют связывающей орбиталью. Переход электрона на верхнюю орбиталь Ψ_2 (соответствует Ψ_{as}) увеличит энергию системы. Связь при этом не образуется, система станет менее устойчивой. Такую орбиталь называют разрыхляющей. Связывающее и разрыхляющее действие электронов определяется видом волновых функций Ψ_1 и Ψ_2 .

В молекуле водорода H_2 на нижней связывающей орбитали размещаются два электрона, что приводит к увеличению силы связи и понижению энергии связывающей орбитали. Результаты расчета по методу МО для

молекулы водорода H_2 приводят к значению $E_0 = 2,68$ эВ и $r_0 = 0,085$ нм, а эксперимент дает значения $E_0 = 4,7866$ эВ и $r_0 = 0,074$ нм. По порядку величины результаты согласуются, хотя энергия самого низкого состояния отличается чуть ли не в два раза от значения, полученного экспериментально. Аналогичным образом образуются молекулярные орбитали и для других двухатомных молекул, состоящих из более тяжелых атомов.

5.4. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ. σ -, π -СВЯЗИ

Наиболее распространенными видами связи в молекулах являются σ - и π -связи, которые образуются в результате перекрывания электронных облаков внешних (валентных) электронов. Имеются и другие виды химических связей, которые характерны для комплексных соединений, содержащих атомы наиболее тяжелых элементов.

Типичные варианты перекрывания s -, p - и d -электронных облаков при образовании химических связей приведены на рис. 5.13 и 5.14. Перекрывание их происходит таким образом, чтобы при данной длине связи область перекрывания оказалась наибольшей, что отвечает максимально возможной силе химической связи.

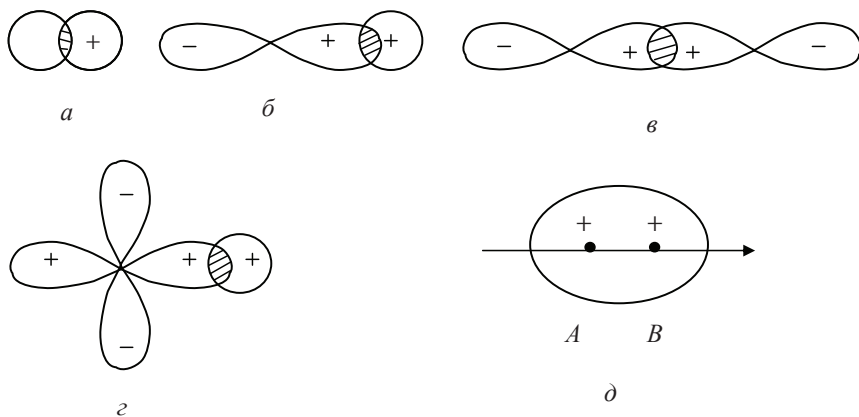


Рис. 5.13. Образование σ -связи

в двухатомной молекуле за счет перекрывания:

a – s - s -облаков двух электронов; b – p - s -облаков; c – p - p -облаков; d – d - s -облаков;

δ – распределение электронной плотности для связывающей σ -МО.

Заштрихованная часть – область перекрывания электронных облаков

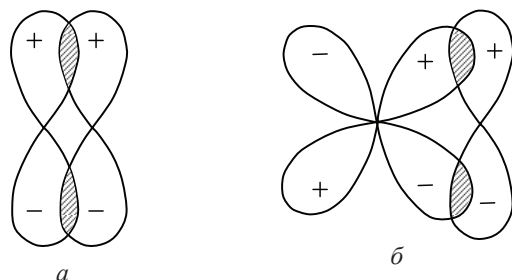


Рис. 5.14. Образование π -связи за счет перекрывания:
a – p_z - p_z -орбиталей; *б* – d - p_z -орбиталей

Под σ -связью в молекуле будем понимать такую связь, которая образуется за счет перекрывания внешних s - или p -электронов. При этом перекрывании электронное облако в пространстве между атомами обладает цилиндрической симметрией относительно оси, проходящей через ядра атомов (см. рис. 5.13). Область перекрывания облаков при цилиндрически расположенной электронной плотности лежит на оси связи. Волновая функция определяется величиной электронной плотности в межъядерном пространстве (см. рис. 5.13). Максимальная электронная плотность описывается σ -связывающей МО орбиталью, а минимальная – σ^* -разрыхляющей. В связывающих МО электронная плотность между ядрами наибольшая и отталкивание ядер уменьшается. Энергия молекулы меньше, чем энергия АО, молекула устойчива, интеграл перекрывания $S > 0$. В антисвязывающих (разрыхляющих) МО электронная плотность между ядрами равна нулю, увеличивается отталкивание ядер, энергия МО больше, чем энергия АО. Состояние молекулы неустойчиво, интеграл перекрывания $S < 0$.

Каждая пара АО, образующая МО, дает две молекулярные орбитали (связывающую и антисвязывающую), что находит отражение в появлении двух энергетических уровней и соответственно потенциальных кривых (см. рис. 5.12). В нормальном состоянии связывающие орбитали заполнены электронами.

Кроме связывающих и разрыхляющих орбиталей имеются несвязывающие орбитали. Обычно это АО атома, не образующего химических связей. Интеграл перекрывания в данном случае равен нулю. Это имеет место в том случае, если АО относятся к различным типам симметрии.

Наряду с σ -связями в молекуле могут существовать и π -связи, которые образуются в результате перекрывания атомных p -орбиталей или d - и p -орбиталей (см. рис. 5.14).

Электронное облако π -связи не обладает аксиальной симметрией. Оно симметрично относительно плоскости, проходящей через ось молекулы. Плотность электронного облака обращается в этой плоскости в нуль. Образование π -связи и электронная плотность для π^{cb} -орбитали показаны на рис. 5.15. π -Связь слабее σ -связи, и на диаграмме уровней энергии π -связи изображается выше энергии σ -связи. Электронные конфигурации молекулы и заполнение электронами различных оболочек проводятся таким же образом, как и для атомов. Электроны помещаются последовательно по два с учетом принципа Паули (начиная с более низкой МО и заканчивая более высокой) с противоположными спинами на каждый энергетический уровень (без учета вырождения).

Рассмотрим химические связи в простейших двухатомных молекулах, их энергетические уровни и заполнение их электронами.

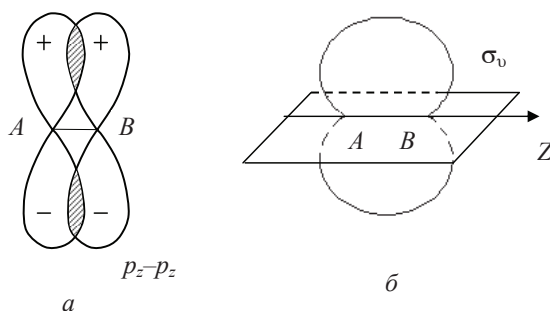
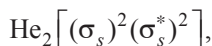


Рис. 5.15. Схема образования π^{cb} -орбитали:
 a – образование π -связи за счет перекрывания двух p_z -орбиталей; b – распределение электронной плотности относительно плоскости σ_v для π^{cb} МО орбитали

Известно, в ионе молекулы H_2^+ химическая связь осуществляется одним $1s$ -электроном, и находится он на связывающей орбитали σ_s . Это означает, что из $1s$ -атомной орбитали образуется связывающая молекулярная σ -орбиталь. Для молекулы водорода H_2 уже два $1s$ электрона образуют аналогичную орбиталь – $(\sigma_s)^2$. Можно считать, что два связывающих электрона соответствуют одинарной химической связи.

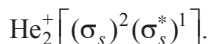
Рассмотрим электронное строение молекулы He_2 . Атом гелия содержит два валентных ($1s$ -электрона) электрона, поэтому при рассмотрении молекулы следует четыре валентных электрона разместить на молекулярных орбиталях. Согласно принципу Паули два из них разместятся на связыва-

вающей σ_s -орбитали, а два других – на разрыхляющей σ_s^* -орбитали. Электронное строение этой молекулы можно записать следующим образом:



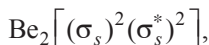
где σ_s^* – разрыхляющая σ_s -орбиталь.

Поскольку один разрыхляющий электрон уничтожает действие связывающего электрона, то такая молекула существовать не может. У нее два связывающих и два разрыхляющих электрона. Порядок химической связи равен нулю. А вот ион He_2^+ уже существует. Для него электронное строение будет иметь следующий вид:



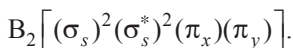
Один разрыхляющий электрон не компенсирует двух связывающих.

Рассмотрим образование молекул из атомов элементов второго периода таблицы Менделеева. Для этих молекул будем считать, что электроны заполненного слоя не принимают участия в химической связи. В молекуле Li_2 имеются два связывающих $2s$ -электрона – $\text{Li}_2(\sigma_s)^2$. Молекула Be_2 должна иметь электронную конфигурацию



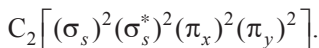
в которой на молекулярных орбиталях располагаются четыре электрона (по два $2s$ -электрона от каждого атома). Число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, поэтому молекулы Be_2 не существует (здесь полная аналогия с молекулой He_2).

В молекуле B_2 на молекулярных орбиталях приходится размещать шесть электронов (четыре $2s$ -электрона и два $2p$ -электрона). Электронная конфигурация запишется следующим образом:



Два электрона в молекуле B_2 располагаются по одному на π_x - и π_y -орбиталях с одинаковой энергией. По правилу Гунда они имеют параллельные спины (на одной орбитали не могут располагаться два электрона с одинаковыми спинами). Действительно, эксперимент показывает наличие в этой молекуле двух неспаренных электронов.

В молекуле углерода C_2 на молекулярных орбиталях нужно разместить восемь валентных электронов (два $2s$ -электрона и два $2p$ -электрона одного и другого атомов). Электронное строение будет выглядеть следующим образом:



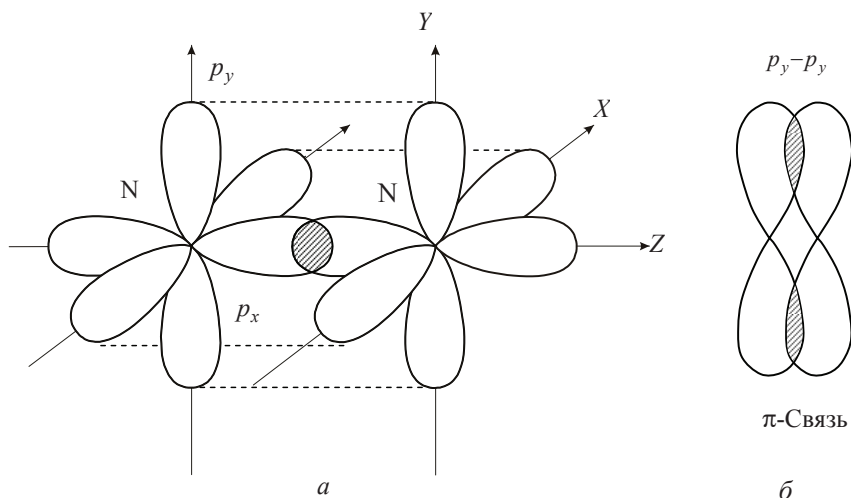
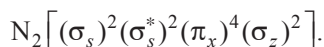


Рис. 5.16. Схема образования химической связи в молекуле N_2 .
Вдоль оси Z образуется σ -связь, вдоль осей X и Y – π -связь

В молекуле C_2 разрыхляющих электронов два, а связывающих – шесть. Избыток связывающих электронов равен четырём, поэтому связь в этой молекуле двойная. Связь в молекуле азота N_2 осуществляется электронами $2s^2$ и $2p^3$. Рассмотрим только участие в связи трех неспаренных p -электронов. $2s$ -электроны составляют заполненную оболочку и их участие в образовании связи близко к нулю. Облака трех p_x -, p_y -, p_z -электронов простираются в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Поэтому в молекуле азота возможна лишь σ -связь за счет концентрации электронной плотности вдоль оси z (рис. 5.16, а), т. е. σ образуется за счет пары p_z -электронов. Остальные две химические связи в молекуле N_2 будут только π -связями (за счет перекрывания p_x - p_x -, p_y - p_y -электронов). На рис. 5.16, б это перекрывание показано отдельно.

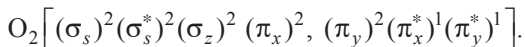
Таким образом, три общие электронные пары в молекуле азота образуют одну σ - и две π -связи. В этом случае говорят о тройной химической связи. Два атома не могут быть связаны между собой более чем тремя электронными парами. Электронная конфигурация молекулы N_2 имеет следующий вид:



Высшей занятой орбиталью считается σ_z -орбиталь, образованная за счет перекрытия двух p -орбиталей, лепестки которых направлены вдоль

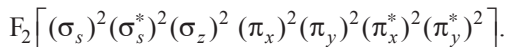
оси связи (ось Z). Это обусловлено закономерностью изменения энергии $2s$ - и $2p$ -электронов с ростом порядкового номера элемента.

В молекуле кислорода O_2 по молекулярным орбиталям должны быть распределены двенадцать валентных электронов, два из которых, по сравнению с молекулой N_2 , должны занять разрыхляющие орбитали. Общее электронное строение запишется так:



Как и в молекуле B_2 , два электрона с параллельными спинами занимают две различные π -орбитали. Это обуславливает парамагнитные свойства молекулы кислорода, что соответствует опытным данным. Избыток четырех связывающих электронов обеспечивает порядок связи в молекуле, равный двум.

В следующей за кислородом молекуле F_2 надо дополнительно расположить на орбиталях 2 валентных p -электрона, поэтому молекула фтора будет иметь следующее электронное строение:



Избыток двух связывающих электронов характеризует одинарную химическую связь в молекуле F_2 .

Легко показать, что молекулы Ne_2 не существует, так как в ней число связывающих электронов равно числу разрыхляющих.

Рассмотрим электронное строение отдельных двухатомных молекул, состоящих из разнородных атомов, на примере молекулы CO , в которой на молекулярных орбиталях располагается десять валентных электронов. Ее электронное строение аналогично электронному строению N_2 , где также десять валентных электронов располагаются на тех же молекулярных орбиталях. Этим объясняется близость химических и физических свойств этих молекул. Диаграмма уровней энергии МО в молекуле CO приведена на рис. 5.17. Из диаграммы видно, что уровни энергии $2s$ -электронов углерода и кислорода значительно различаются, поэтому их линейная комбинация не может соответствовать реальной МО в данной молекуле, как это могло следовать из упрощенных комбинаций. $2s$ -Электроны кислорода остаются в молекуле на том же энергетическом уровне, что и в атоме, образуя несвязывающую молекулярную орбиталь (σ^H). $2s$ -АО углерода при линейной комбинации с соответствующей по симметрии $2p$ -АО кислорода ($2p_z$) образуют связывающую σ и разрыхляющую σ^* молекулярную орбитали. При линейной комбинации $2p_x$ - и $2p_y$ -АО углерода и кислорода образуются молекулярные орбитали π_x (связывающая) и π_x^* (разрыхляющая) и аналогично π_y и π_y^* . $2p_z$ -АО углерода, на которую перейдет один s -электрон, в результате реакции будет

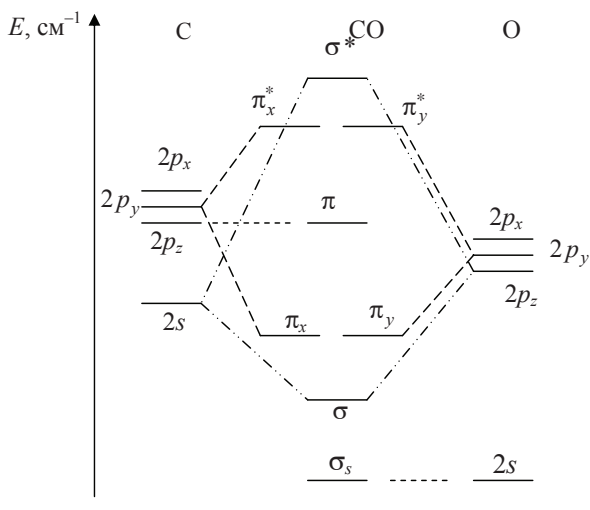


Рис. 5.17. Диаграмма уровней энергии молекулярных орбиталей в молекуле окиси углерода CO

второй несвязывающей π^H -орбиталью. На нее дополнительно перейдет один из p -электронов кислорода. Таким образом, десять валентных электронов в молекуле CO заполняют три связывающие и две несвязывающие МО. Электронная конфигурация внешних электронов молекулы CO будет выглядеть следующим образом:

$$(\sigma^H)^2 (\sigma)^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi^H)^2.$$

В молекуле NO на орбиталях нужно расположить одиннадцать электронов, что приведет к строению электронной оболочки типа

$$NO \left[(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x^*)^2 \right].$$

Как видно, число избыточных связывающих электронов равно пяти. С точки зрения порядка химической связи надо ввести дробное число, равное 2,5, для ее характеристики. Если в этой молекуле удалить один электрон, то получится ион NO^+ с более прочной межатомной связью, так как число связывающих электронов здесь будет равно шести (удален один электрон с разрыхляющей π_x^* -орбитали).

Если два атома могут связываться только одной общей парой электронов, то между ними всегда образуется σ -связь. π -Связь осуществляется в том случае, если два атома связываются двумя или тремя общими электронными парами. Типичным примером может служить молекула

азота. Химическая связь в ней осуществляется за счет трех неспаренных p_x -, p_y - и p_z -электронов. Угловые лепестки их орбиталей простираются в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Если за линию связи принять ось z , то перекрывание p_z -атомных орбиталей образует одну σ_z -связь. Остальные орбитали p_x и p_y дадут только π -связи. Таким образом, три пары связывающих электронов дают одну σ -связь и две π -связи. Итак, все одинарные химические связи между атомами являются σ -связями. В любой кратной связи одна σ -связь, а остальные – π -связи.

5.5. СИСТЕМАТИКА ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЕ

Для систематики электронных состояний в двухатомных молекулах, аналогично как и в атомах, вводятся определенные квантовые числа, характеризующие орбитальное и спиновое движение электронов. Наличие электрических и магнитных полей как в молекулах, так и в атомах приводит к векторному сложению орбитальных и спиновых моментов количества движения. Однако в двухатомной молекуле валентные электроны движутся не в сферически-симметричном электрическом поле, что характерно для атома, а в аксиально-симметричном, что характерно для двухатомных или линейных многоатомных молекул. Все двухатомные молекулы относятся к двум типам симметрии: $D_{\infty h}$ или $C_{\infty v}$. К первому типу относятся молекулы, состоящие из одинаковых атомов, ко второму – из разноименных. Ось бесконечного порядка направлена вдоль химической связи. В том же направлении действует и электрическое поле, которое сильно влияет на полный орбитальный момент, вызывая его прецессию вокруг оси поля. В результате этого полный орбитальный момент перестает квантоваться, а сохраняется лишь квантование его проекции L_z на ось молекулы:

$$L_z = m_L \hbar, \quad (5.65)$$

где m_L – квантовое число, принимающее значения $m_L = 0, \pm 1, \pm 2$ и т. д. При этом энергия электронного состояния зависит только от абсолютного значения m_L , что соответствует тому факту, что с наглядной точки зрения оба вращения электрона (правое и левое) вокруг оси молекулы приводят к одному и тому же значению энергии. Введем некоторую величину Λ , которая характеризует абсолютную величину проекции полного орбитального момента на ось молекулы. Тогда значения Λ будут целыми положительными числами, различающимися на одну единицу: $\Lambda = |m_L| = 0, 1, 2, \dots$

Для классификации электронных состояний двухатомной молекулы числа Λ играют ту же роль, что и орбитальное квантовое число l для классификации электронных состояний атомов. Общее суммарное квантовое число для атомов принято обозначать $L = \sum_i l_i$, где суммирование производится по всем электронам атома. Если $L = 0$, то такие электронные состояния обозначаются буквой s ; если $L = 1$, то электронные состояния обозначаются буквой p , т. е.

$$s, p, d, \dots,$$

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

Пользуясь обозначениями электронных состояний для атома, электронные состояния для молекулы с последовательными значениями Λ принято обозначать прописными греческими буквами:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

состояния $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

Для двухатомных молекул обычно приходится иметь дело со значениями Λ , не превышающими 2. Для нормальных состояний молекул Λ преимущественно равно 0 (Σ -состояния). Возбужденные состояния двухатомных молекул имеют в большинстве случаев $\Lambda = 0$ и $\Lambda = 1$ (Σ - и Π -состояния).

Все значения энергии с $\Lambda \neq 0$ являются дважды вырожденными, что соответствует двум значениям проекции орбитального момента – положительным и отрицательным ($m_L = \Lambda$ и $m_L = -\Lambda$). Σ -Состояния, для которых $\Lambda = 0$, являются невырожденными.

На полный спиновый момент молекулы S , в отличие от полного орбитального момента L , аксиально-симметричное электрическое поле не действует. Поэтому полный спиновый момент S квантуется обычным образом, приближенно сохраняя свое значение. При заданном значении S полный спиновый момент может ориентироваться $\varkappa = 2S + 1$ способами, что для молекулы, аналогично как и для атома, определяет мультиплетность \varkappa электронных состояний. В зависимости от значений \varkappa состояния могут быть синглетными ($\varkappa = 1$), дублетными ($\varkappa = 2$), триплетными ($\varkappa = 3$) и т. д. Индекс, указывающий мультиплетность, ставится слева вверху соответствующей прописной буквы.

$$\begin{array}{ll} \text{Например, синглетные состояния} & - {}^1\Sigma, {}^1\Pi, {}^1\Delta, \dots, \\ \text{дублетные} & - {}^2\Sigma, {}^2\Pi, {}^1\Delta, \dots, \\ \text{триплетные} & - {}^3\Sigma, {}^3\Pi, {}^3\Delta, \dots \end{array}$$

Для характеристики электронных состояний линейных молекул важную роль играют элементы симметрии σ_v для гетеронуклеарных (молекул с разными атомами) и центр инверсии i для гомонуклеарных молекул (с одинаковыми атомами). По отношению к отражению в плоскости симметрии σ_v , проходящей через ось молекулы, электронные состояния разделяются на положительные (+) и отрицательные (-). Для положительных состояний электронов волновая функция не меняет знак при отражении в плоскости σ_v , а для отрицательных состояний – меняет на противоположный, т. е.

$$\sigma_v \Psi_{эл}^+ = \Psi_{эл}^+; \quad \sigma_v \Psi_{эл}^- = -\Psi_{эл}^-.$$

Следовательно, все Σ -состояния как невырожденные являются либо положительными (Σ^+), либо отрицательными (Σ^-). Все дважды вырожденные состояния, для которых $\Lambda \neq 0$, представляют собой совокупность положительных и отрицательных состояний. Если вырождение снимается, то дважды вырожденный уровень расщепляется на два, один из которых будет положительным, а другой – отрицательным.

Если молекула относится к точечной группе $D_{\infty h}$, то электронные состояния делятся по отношению к отражению в центре на четные (g) и нечетные (u). Каждое электронное состояние является либо четным, либо нечетным:

$$\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Pi_g, \Delta_g, \dots,$$

$$\Sigma_u^+, \Sigma_u^-, \Pi_u, \Delta_u, \dots$$

Таким образом, имеются четыре типа Σ -состояний и по два типа Π - и Δ -состояний.

Волновые функции оператора проекции орбитального момента количества движения \hat{L}_z имеют вид

$$\Psi_{m_L} = \Psi_0 \exp(im_L \varphi) = \Psi_0 \exp(\pm i\Lambda \varphi).$$

При $\Lambda = 0$ это значение дает одну функцию $\Psi_{\Sigma} = \Psi_0$. Если $\Lambda \neq 0$, то получаются две функции

$$\Psi_{\Lambda} = \Psi_0 \exp(i\Lambda \varphi),$$

$$\Psi_{-\Lambda} = \Psi_0 \exp(-i\Lambda \varphi).$$

Закон совместного преобразования функций $\Psi_0 \exp(i\Lambda \varphi)$ и $\Psi_0 \exp(-i\Lambda \varphi)$ дает характеры для вырожденных состояний Π, Δ, Φ, \dots

Если волновые функции $\Psi_0 \exp(i\Lambda \varphi)$ и $\Psi_0 \exp(-i\Lambda \varphi)$ не обладают в отдельности свойством положительности или отрицательности по отношению к операции σ , то их линейные комбинации

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_0 (\exp(i\Lambda\varphi) + \exp(-i\Lambda\varphi)) = \sqrt{2} \Psi_0 \cos(\Lambda\varphi),$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} \Psi_0 (\exp(i\Lambda\varphi) - \exp(-i\Lambda\varphi)) = \sqrt{2} \Psi_0 \sin(\Lambda\varphi)$$

этим свойством обладают (это проверяется подстановкой $\varphi = -\varphi$).

Важно отметить, что из определенных электронных состояний исходных атомов возникает вполне определенный набор электронных состояний молекулы. На основании свойств симметрии можно установить характеристики этих состояний – значения квантовых чисел Λ и S , положительность или отрицательность Σ -состояний, четность или нечетность состояний для молекул, состоящих из одинаковых атомов. При каждом значении Λ состояния могут быть различной мультиплетности.

Спиновые моменты \vec{S}_1 и \vec{S}_2 атомов при образовании молекулы векторно складываются в полный спин молекулы $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$. Возможные значения спинового квантового числа молекулы равны

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_2 - S_1|.$$

Соответственно мультиплетность \mathfrak{a} состояния молекулы при заданных мультиплетностях \mathfrak{a}_1 и \mathfrak{a}_2 состояний атомов будет принимать значения

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 - 1, \mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 - 3, \dots, |\mathfrak{a}_1 - \mathfrak{a}_2| + 1.$$

Например, при $\mathfrak{a}_1 = \mathfrak{a}_2 = 2$ имеем $\mathfrak{a} = 3, 1$; при $\mathfrak{a}_1 = 3, \mathfrak{a}_2 = 2$ имеем $\mathfrak{a} = 4, 2$; при $\mathfrak{a}_1 = \mathfrak{a}_2 = 3$ имеем $\mathfrak{a} = 5, 3, 1$.

Рассмотрим несколько примеров получения состояний молекулы, если известны состояния атомов, из которых она образована.

Пусть из двух s -состояний атомов образуется молекула. Например, два атома водорода в основном состоянии 2S образуют молекулу водорода. Орбитальные моменты электронов равны нулю, следовательно, образуются только Σ -состояния. В состоянии s находится только один электрон со спином $s = 1/2$, т. е. $\mathfrak{a}_1 = \mathfrak{a}_2 = 2$. Поэтому образуются два состояния $\mathfrak{a} = 3, 1$. Таким образом образуется молекула в двух состояниях $^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_g^-$.

Из двух атомов азота в основном состоянии 4S возникают состояния молекулы азота N_2 ($\mathfrak{a} = 1, 3, 5, 7, \mathfrak{a}_1 = 4$ и $\mathfrak{a}_2 = 4$) следующего вида: $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^-$, $^7\Sigma_u^+$. Из двух атомов кислорода в основном состоянии 3P ($\mathfrak{a} = 1, 3, 5$) получаются следующие состояния молекулы:

$$a) \text{ синглетные: } \quad ^1\Sigma_g^+, ^1\Sigma_g^+, ^1\Sigma_u^-, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^1\Delta_g;$$

б) триплетные: ${}^3\Sigma_u^+, {}^3\Sigma_u^+, {}^3\Sigma_g^-, {}^3\Pi_g, {}^3\Pi_u, {}^3\Delta_u$;

в) квинтетные: ${}^5\Sigma_g^+, {}^5\Sigma_g^+, {}^5\Sigma_u^-, {}^5\Pi_g, {}^5\Pi_u, {}^5\Delta_g$.

Таким образом, Σ -состояний получается столько, сколько раз комбинация орбитальных моментов атомов равна нулю ($0 + 0 = 0$, $1 - 1 = 0$, $-1 + 1 = 0$), Π -состояний – столько, сколько раз орбитальное результирующее квантовое число равно 1 или -1 (Π -состояния дважды вырождены) ($1 + 0 = 1$ и $-1 + 0 = -1$, $0 + 1 = 1$ и $0 - 1 = -1$). Δ -Состояний получается столько, сколько раз результирующий орбитальный момент равен 2 или -2 .

Как видно, число получающихся состояний может быть большим. Однако устойчивыми оказываются только те состояния, которым соответствует минимум потенциальной энергии, остальные – неустойчивыми. Определить устойчивость или неустойчивость электронных состояний можно только на основе квантово-механических расчетов энергии химических связей. Например, расчет на основе квантовой механики энергии связи для молекулы H_2 позволил установить, что из двух возможных состояний ${}^1\Sigma_g^+$ и ${}^3\Sigma_u^+$, возникающих при взаимодействии атомов водорода в основном состоянии 2S , первое устойчиво и является основным состоянием молекулы, а второе неустойчиво (ему соответ-

Таблица 5.1

Электронные состояния, межатомные расстояния и энергия химической связи некоторых двухатомных молекул

Молекула	Электронная конфигурация основного состояния	Межатомное расстояние, нм	Энергия связи, эВ
H_2	$(\sigma_g)^2, {}^1\Sigma_g^+$	0,07415	4,48
H_2^+	$(\sigma_g)^1, {}^2\Sigma_g^+$	0,106	2,65
He_2	$(\sigma_g)^2 (\sigma_u^*)^2, {}^1\Sigma_g^+$	–	~0
He_2^+	$(\sigma_g)^2 (\sigma_u^*)^1, {}^2\Sigma_u^+$	1,108	~3
O_2	$(\pi_u)^4 (\sigma_g)^2 (\pi_g^*)^2, {}^3\Sigma_g^-$	0,120741	5,1
O_2^+	$(\pi_u)^4 (\sigma_g)^2 (\pi_g^*)^2, {}^2\Pi_g$	0,11227	6,48
O_2^-	$(\pi_u)^4 (\sigma_g)^2 (\pi_g^*)^2, {}^2\Pi$	0,126	–
N_2	$(\pi_u)^4 (\sigma_g)^2, {}^1\Sigma_g^+$	0,10976	9,75
N_2^+	$(\pi_u)^4 (\sigma_g)^1, {}^2\Sigma_g^+$	0,1116	8,73

Молекула	Электронная конфигурация основного состояния	Межатомное расстояние, нм	Энергия связи, эВ
C ₂	$(\pi_u)^3 (\sigma_g)^1, {}^3\Pi_u$	0,1117	6,5
F ₂	$(\pi_u)^4 (\sigma_g)^2 (\pi_g^*)^1, {}^1\Sigma_g^+$	0,1418	1,56
LiH	$(\sigma_s)^2, {}^1\Sigma^+$	0,15953	2,51
BeH	$(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^1, {}^2\Sigma^+$	0,13431	2,29
CH	$(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi)^1, {}^2\Pi$	0,11198	3,47
CO	$(\sigma_s)^2 (\pi_{x,y})^4, {}^1\Sigma$	0,11282	11,08
CN	$(\pi_{x,y})^4 (\sigma_s)^1, {}^2\Sigma^+$	0,11718	8,15
CF	$(\sigma_s)^2 (\pi)^1, {}^2\Pi$	0,127	6,59
NO	$(\pi_{x,y})^4 (\sigma_s)^2 (\pi^*)^1, {}^2\Pi$	0,1150	8,02
NP	$(\pi_{x,y})^4 (\sigma_s)^2, {}^1\Sigma$	0,14910	5,98
PO	$(\pi_{x,y})^4 (\sigma_s)^1, {}^2\Pi$	0,1448	5,42
NH	$(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y})^2, {}^3\Sigma^-$	0,1038	3,69
HF	$(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y})^4, \Sigma$	0,09175	5,81

вует типичная кривая отталкивания). Обозначения термов основного состояния некоторых двухатомных молекул, межатомные расстояния и энергия химической связи приведены в табл. 5.1.

5.6. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ОБОЛОЧКИ В ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЕ

Электроны в молекуле, аналогично как и электроны в атоме, можно группировать в электронные молекулярные оболочки. В атомной физике в зависимости от значений орбитального квантового числа l различают s -, p -, d -, f -, ... электроны и получают оболочки, которые заполняются 2, 6, 10, 14, ... электронами. Введение квантового числа l связано с приближенным представлением о том, что каждый электрон движется в сферически-симметричном поле ядра и остальных электронов. В двухатомной молекуле, как видно в п. 5.5, отдельный электрон движется в аксиально-симметричном поле ядер, расположенных на прямой, являющейся осью молекулы и остальных электронов. Поэтому вводят квантовое число λ , которое служит основной приближенной характеристикой одноэлектронного состояния молекулы. Это число определяет абсолютную величину проекции орбитального момента электрона на ось молекулы. Так как величина этой проекции

$$l_z = m_l \hbar, \text{ где } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (5.66)$$

то λ принимает значения

$$\lambda = |m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.67)$$

Энергия электрона в молекуле зависит только от абсолютной величины проекции (на него действует аксиально-симметричное поле). Состояние с $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ по аналогии с $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ для атомов обозначают строчными греческими буквами:

$$\begin{aligned} \lambda = 0, 1, 2, 3, \dots; \\ \sigma, \pi, \delta, \varphi, \dots \end{aligned}$$

и говорят о σ -, π -, δ -, φ -, ... состояниях и σ -, π -, δ -, φ -, ... электронах.

В молекуле число эквивалентных электронов данного рода (т. е. число электронов с определенным λ и одинаковыми свойствами), согласно принципу Паули, не может быть больше двух. Эквивалентные σ -электроны ($\lambda = 0$) могут отличаться лишь величиной проекции спина на ось молекулы ($m_s = 1/2, m_s = -1/2$). Следовательно, получим молекулярную оболочку σ^2 , заполняющуюся двумя электронами. Эквивалентные π -, δ -, ... электроны могут отличаться знаком проекции орбитального момента и знаком проекции спина на ось молекулы (т. е. существуют четыре различных состояния $m_l = \lambda, m_s = 1/2; m_l = \lambda, m_s = -1/2; m_l = -\lambda, m_s = 1/2; m_l = -\lambda, m_s = -1/2$) и получают молекулярные оболочки π^4, δ^4, \dots , заполняющиеся четырьмя электронами каждая. Таким образом, в линейных молекулах не существует молекулярных оболочек, заполняющихся более чем четырьмя электронами. При этом σ -оболочки заполняются двумя электронами, а π -, δ -, ... оболочки ($\lambda > 0$) – четырьмя.

При прочих равных условиях энергия σ -электронов меньше, чем π -, δ -, ... электронов, поэтому первоначально происходит заполнение σ -оболочек, а затем π -, δ -, ... оболочек. Свойства σ - и π -электронов весьма существенны при изучении не только двухатомных, но и многоатомных молекул.

Для двухатомных молекул, обладающих центром симметрии, одноэлектронные состояния, аналогично как и состояния всей молекулы в целом, разделяются на четные (g) и нечетные (u), т. е. имеются четные σ_g и нечетные σ_u , а также π_g и π_u состояния. Поэтому часто говорят о четных и нечетных электронах, которые существенно отличаются по своим свойствам. Для нечетных электронов плотность электронного облака равна нулю в средней плоскости, проходящей через центр молекулы и перпендикулярно к ее оси. Для σ_g -электронов она не равна нулю в этой плоскости, что означает, согласно наглядным представлениям, что электрон во втором случае чаще находится между ядрами, чем вне их. Находясь между ядрами, электроны притягивают их, что способствует образованию химической связи. Указанные электроны получили название связывающих. Если электроны редко находятся между ядрами, то будет заметно проявляться их отталкивание. Подобные электроны мешают образованию химической связи, поэтому их

называют разрыхляющими, или антисвязывающими. Итак, σ_g -электроны являются связывающими, а σ_u – антисвязывающими. В противоположность этому π_g -электроны являются антисвязывающими, а π_u – связывающими. Это обусловлено тем, что при симметричном распределении электронной плотности π_g -электронов плотность электронного облака обращается в нуль в средней плоскости (противоположны знаки волновых функций). Для δ -электронов ситуация та же, что и для σ -электронов, т. е. δ_g -электроны являются связывающими, а δ_u – антисвязывающими.

Как видно из табл. 5.1, у молекулы водорода два $1s$ -электрона находятся на σ_g -оболочке. Следующие электроны будут заполнять оболочки σ_u , что происходит у иона He_2^+ и у молекулы He_2 . Ион He_2^+ помимо двух связывающих электронов (σ_g)² в нормальном состоянии имеет один антисвязывающий электрон (σ_u)¹, т. е. его электронная конфигурация будет (σ_g)²(σ_u)¹, образованная соответственно тремя электронами в состояниях $1s^2$ и $1s$.

Электрон $\sigma_u^*(1s)$ как антисвязывающий уменьшает прочность связи по сравнению с молекулой водорода. Нейтральная молекула He_2 должна иметь нормальную конфигурацию, содержащую наряду со связывающими и антисвязывающие электроны (σ_u^*)², т. е. ее нормальная конфигурация будет иметь вид (σ_g)²(σ_u^*)², что соответствует электронному терму $^1\Sigma_g^+$. Действие двух антисвязывающих электронов компенсирует действие двух связывающих, поэтому химическая связь не образуется, т. е. в нормальном состоянии не существует устойчивой молекулы. Таким образом, можно оценить прочность химической связи, которая приближенно будет равна числу связывающих электронов, уменьшенному на число антисвязывающих. В молекулах, содержащих на внешних оболочках p -электроны, связывающее их действие будет примерно компенсироваться антисвязывающими электронами, находящимися на σ_u^* - и π_u^* -оболочках. Химическая связь у молекулы Be_2 определяется наличием связывающих σ_g - и π_u -электронов, максимальное число которых равно шести. Если будут добавляться антисвязывающие электроны σ_u^* - и π_u^* -оболочек, то связь ослабится.

Наиболее прочная связь наблюдается для молекулы азота N_2 . Она осуществляется чисто связывающими электронами, т. е. тремя парами электронов, и является тройной связью в согласии с обычными представлениями классической химии. У молекулы кислорода O_2 имеется шесть связывающих электронов и два антисвязывающих, что примерно эквивалентно четырех связывающим электронам. В согласии с представлениями классической химии связь в молекуле кислорода рассматривают как двойную. Важно отметить, что представление о связывающих и несвязывающих электронах может быть применимо и к молекулам, состоящим из двух атомов, мало различающихся по заряду ядер.

5.7. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС

Известно, что при электронных переходах в молекуле обязательно изменяются ее колебательные и вращательные состояния. Зафиксируем электронно-колебательную полосу и понаблюдаем только за изменениями ее вращательной структуры.

Из независимости видов движения в молекуле обычно полагают, что общее изменение энергии молекулы ΔE равно сумме изменений ее электронной, колебательной и вращательной энергии, т. е.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вр}}. \quad (5.68)$$

Аналогичное выражение можем записать для соответствующих волновых чисел:

$$\Delta \tilde{\nu}_{\text{эл-кол-вр}} = \Delta \tilde{\nu}_{\text{эл}} + \Delta \tilde{\nu}_{\text{кол}} + \Delta \tilde{\nu}_{\text{вр}}, \quad (5.69)$$

где $\Delta \tilde{\nu}_{\text{вр}}$ есть изменение вращательной энергии молекулы при возбуждении ее электронно-колебательного состояния.

$$\Delta \tilde{\nu}_{\text{вр}} = B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1), \quad (5.70)$$

где $B'J'(J'+1)$ – вращательная энергия верхнего электронно-колебательного состояния, а $B''J''(J''+1)$ – нижнего.

Рассматривая только вращательную структуру электронно-колебательной полосы, равенство (5.69) перепишем немного проще:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1), \quad (5.71)$$

где $\tilde{\nu}$ дает значение частоты электронно-колебательно-вращательного спектра при фиксированном значении $\Delta \tilde{\nu}_{\text{эл}} + \Delta \tilde{\nu}_{\text{кол}} = \tilde{\nu}_0$ (нулевая линия вращательной структуры).

В соответствии с правилами отбора для вращательного квантового числа в дипольном приближении в спектрах поглощения или испускания будем наблюдать структуру, обусловленную изменением вращательного квантового числа $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$, т. е. в спектрах наблюдаются *P*-, *Q*- и *R*-ветви. Частоту в спектре, соответствующую началу ветви, будем обозначать $\tilde{\nu}_0^{\text{эл-кол}}$ или просто $\tilde{\nu}_0$ вне зависимости от того, рассматривается структура колебательной полосы или структура чисто электронного перехода.

Вычислим волновые числа линий различных ветвей в зависимости от $\Delta J = 0, +1$.

Линии P -ветви: $\Delta J = J' - J'' = -1$. Подставим в формулу (5.70) вместо J' выражение $J' = J'' - 1$. Получим

$$\tilde{\nu}^P = \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')J'' + (B' - B'')J''^2, \quad (5.72)$$

где $J'' = 1, 2, \dots$

Линии R -ветви: $\Delta J = J' - J'' = 1$. Подставим в формулу (5.71) вместо J'' выражение $J' - 1$. Получим

$$\tilde{\nu}^R = \tilde{\nu}_0 + (B' + B'')J' + (B' - B'')J'^2, \quad (5.73)$$

где $J' = 1, 2, 3 \dots$

Линии Q -ветви: $\Delta J = J' - J'' = 0$ или $J' = J''$. Тогда в соответствии с равенством (5.71)

$$\tilde{\nu}^Q = \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')J'(J' + 1), \quad (5.74)$$

где $J' = 0, 1, 2, \dots$

В формулах (5.72) и (5.73) фигурируют вращательные числа различных электронных состояний, но начинаются они с единицы, поэтому формулы имеют одинаковый общий вид. Их можно объединить, если ввести число m такое, что для P -ветви $m = -J''$, а для R -ветви $m = J'$, для Q -ветви $m = J' = J''$. Общие формулы ветвей будут выглядеть следующим образом:

для линий R - и P -ветвей

$$\tilde{\nu}^{R,P} = \tilde{\nu}_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2, \quad (5.75)$$

где для R -ветви $m = 1, 2, 3, 4, \dots$, а для P -ветви $m = -1, -2, -3, \dots$

Для Q -ветви формула (5.74) примет вид

$$\tilde{\nu}^Q = \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')m(m + 1), \quad (5.76)$$

где $m = 0, 1, 2, \dots$; $\tilde{\nu}_0$ – частота нулевой линии, соответствующая $m = 0$.

Отличие вращательной структуры электронно-колебательных спектров от вращательной структуры колебательных спектров заключается в том, что разность $B' - B''$ для электронных спектров может быть значительной, достигающей в некоторых случаях десятков процентов. Поэтому квадратичный член в формуле (5.75) при некотором значении m может быть больше линейного $(B' + B'')m$, что приводит к сгущению линий в одной из ветвей и повороту ее в обратную сторону. Проиллюстрируем сказанное при помощи так называемых диаграмм Фортра (рис. 5.18).

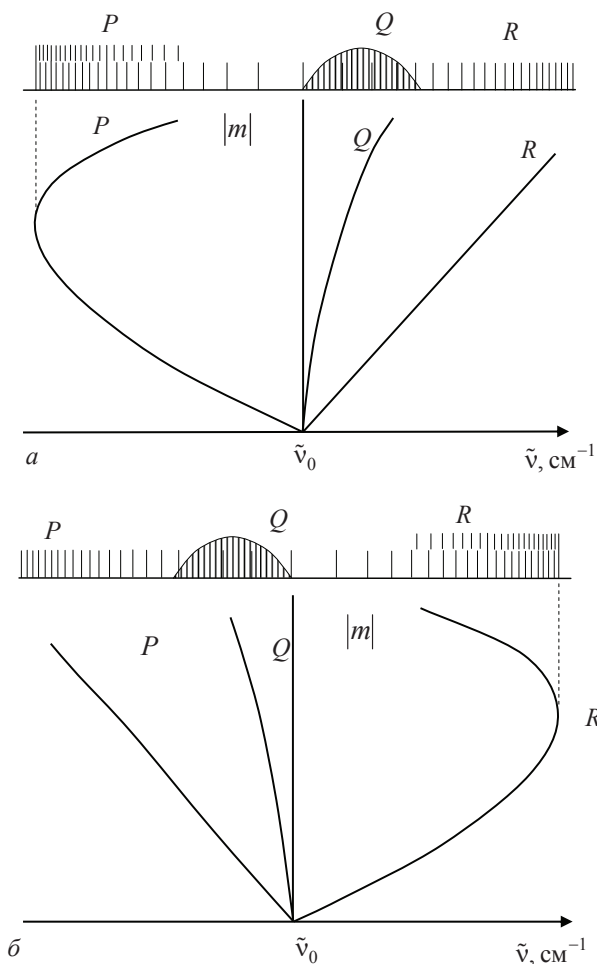


Рис. 5.18. Диаграмма Фортра. Схема вращательной структуры (ветви P , Q , R) электронно-колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы: а) $B' - B'' > 0$; б) $B' - B'' < 0$

По оси абсцисс откладывается частота переходов, а по оси ординат – абсолютное значение числа m . Каждая ветвь, согласно формулам (5.75) и (5.76), дает параболу. Причем B' и B'' различаются между собой. Рассмотрим два случая, которые реализуются на практике. Первый – наиболее типичный – случай, когда $B' < B''$, т. е. при возбуждении молекулы на более высокий электронный уровень ее вращательная постоянная B' меньше,

чем B'' за счет небольшого возрастания момента инерции (I). Может наблюдаться и обратный случай, когда B' больше B'' (хотя и значительно реже). Рассмотрим поведение P -, Q -, R -ветвей в обоих случаях.

1. Пусть B' меньше B'' . Запишем выражение для P - и R -ветви:

$$\tilde{\nu}^R = \tilde{\nu}_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2, \quad (5.77)$$

$$\tilde{\nu}^P = \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')m + (B' - B'')m^2. \quad (5.78)$$

Знаки второго и третьего членов в формуле (5.77) противоположны. При небольших m линии R -ветви идут вправо от частоты $\tilde{\nu}_0$, затем при увеличении m начнут сгущаться и повернут влево (третий член отрицательный, и он станет по абсолютной величине больше второго).

Анализируя диаграмму Фортра (см. рис. 5.18, б), видим, что сначала образуется коротковолновая граница R -ветви, у края границы происходит сгущение линий – кант полосы. Говорят, что линии R -ветви оттены в красную сторону (в сторону уменьшения частот). Линии P - и Q -ветвей располагаются слева от частоты $\tilde{\nu}_0$, причем линии Q -ветви группируются ближе к частоте $\tilde{\nu}_0$ (ввиду малой разности $B' - B''$).

Линии P -ветви группируются значительно левее частоты $\tilde{\nu}_0$ ввиду того, что равенство (5.78) наряду с линейным имеет и квадратичный отрицательный член (так как B' меньше B'').

2. Если $B' > B''$, то, анализируя формулы (5.77) и (5.78), увидим, что кант образуется в P -ветви, и линии P -ветви будут оттены в фиолетовую сторону за счет значительного возрастания положительного члена в формуле (5.78) при увеличении m . Линии R - и Q -ветвей располагаются справа от частоты $\tilde{\nu}_0$. Линии R -ветви при малых m почти линейно удаляются от частоты $\tilde{\nu}_0$ за счет значительной величины второго члена $(B' + B'')m$ в формуле (5.78). Рассмотренные случаи графически отражены на диаграмме Фортра (см. рис. 5.18, а).

Положение кантов полос можно легко определить из формулы (5.75), взяв производную от $\tilde{\nu}$ по m и приравняв ее к нулю:

$$\frac{d\tilde{\nu}}{dm} = (B' + B'') + 2(B' - B'')m. \quad (5.79)$$

Из выражения (5.79) получим

$$m = -\frac{(B' + B'')}{2(B' - B'')}. \quad (5.80)$$

При подстановке m из формулы (5.80) в равенство (5.75) можно получить расстояние в см^{-1} канта от нулевой линии $\tilde{\nu}_0$ для P - и R -ветвей:

$$\tilde{\nu}_{\text{кант}} - \tilde{\nu}_0 = -\frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')} \quad (5.81)$$

Как показывает диаграмма Фортра, вблизи канта происходит наложение линий и при работе с приборами малой дисперсии разрешить все линии не представляется возможным, однако по оттенению линий в красную или фиолетовую сторону можно определить, какой случай для молекулы имеется: $B' > B''$ или $B' < B''$.

Линии Q -ветви группируются вблизи $\tilde{\nu}_0$. При этом исключаются переходы Σ - Σ , в которых отсутствуют Q -ветви. Но, как видно из рис. 5.18, в первом случае при $B' < B''$ они располагаются в сторону меньших частот (b), а при $B' > B''$ – в сторону больших (a).

Структура электронно-колебательно-вращательного спектра может еще несколько усложняться за счет снятия двукратного вырождения уровней при $\Lambda \neq 0$. Для разрешения структуры P -, Q - и R -ветвей тяжелых двухатомных молекул, у которых вращательные постоянные достаточно малы, необходимы спектральные приборы высокой разрешающей способности.

5.8. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЙ

Вращательная структура электронно-колебательных полос существенным образом зависит от свойств комбинирующих электронных состояний и особенно от силы спин-орбитальной связи. Известно, что для всех Σ -состояний и проекция орбитального момента на ось молекулы, и взаимодействие спинового момента с орбитальным равны нулю. Более высоко расположенные электронные состояния типа Π , Δ , ... начинают сравнительно сильно взаимодействовать со спиновым моментом молекулы.

Классификация различных типов связи электронных моментов молекулы с вращательными моментами была дана Ф. Гундом. По Гунду тип связи отличается различным порядком сложения электронных и вращательных моментов количества движения. По Гунду типов связи несколько. Однако наиболее существенными являются два типа – случаи a и b , которые различаются в зависимости от того, велико или мало мультиплетное расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием, по сравнению с величиной вращательной энергии (вращательным моментом R).

Случай a имеет место, когда спин-орбитальное взаимодействие достаточно велико и его нужно учитывать в первую очередь по сравнению с величиной вращательной энергии. Этот случай реализуется тогда, когда электронный орбитальный момент \vec{L} и спиновый момент \vec{S} сильно свя-

заны с осью молекулы, т. е. имеют смысл только их проекции (обозначим их соответственно \vec{L} и \vec{Z}). Их проекции складываются в первую очередь и дают полный электронный момент $\vec{\Omega}$ относительно оси:

$$\vec{\Omega} = \vec{L} + \vec{Z}.$$

Причем \vec{Z} в отличие от \vec{L} может быть как положительной величиной, так и отрицательной. Значение Ω может меняться от $\Lambda + Z$ до $\Lambda - Z$. Индексом справа внизу указывают значения $\vec{\Omega}$ у Λ и одновременно индексом слева вверху – мультиплетность $\alpha = 2s + 1$ с полной аналогией обозначения атомных уровней при нормальной связи. Например, при $\Lambda = 1$ и $s = 1$ ($\alpha = 3$) число Z может быть равно 1, 0, -1. Следовательно, $\Omega = \Lambda + Z = 2, 1, 0$ и получаются состояния ${}^3\Pi_2, {}^3\Pi_1, {}^3\Pi_0$. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению Π -уровня на три подуровня с различными значениями Ω .

Для каждого уровня с заданным значением Ω нужно учесть сложение полного электронного момента количества движения, направленного вдоль оси молекулы, с вращательным моментом количества движения \vec{R} , направленным перпендикулярно оси молекулы. В результате этого суммирования получим полный момент количества движения \vec{J} как сумму $\vec{\Omega}$ и \vec{R} . Квантовое число J может принимать значения от Ω до $\Omega + 1, \Omega + 2, \dots$ до сравнительно больших значений Ω , пока еще возможно сохранение молекулы. Согласно наглядным представлениям, картину сложения моментов поясняет рис. 5.19.

Электронный орбитальный момент \vec{L} и спиновый момент \vec{S} прецессируют вокруг оси молекулы, давая вектор $\vec{\Omega}$, направленный по оси молекулы и равный $\vec{\Omega} = \vec{L} + \vec{Z}$. Этот вектор, складываясь с вектором вращательного движения \vec{R} , образует полный момент количества движения \vec{J} , вокруг которого прецессируют $\vec{\Omega}$ и \vec{R} . Вращательная энергия при этом выражается приближенной формулой

$$E_{\text{вр}} = B[J(J+1) - \Omega^2]. \quad (5.82)$$

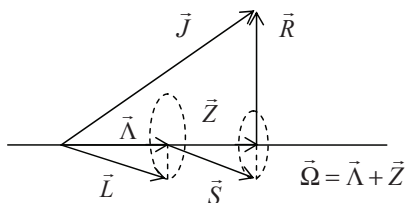


Рис. 5.19. Схема сложения моментов количества движения для случая связи a по Гунду

В результате для каждой составляющей мультиплетного термина, рассмотренного выше, получается своя последовательность вращательных уровней.

Случай связи a (по Гунду) имеет место при большом мультиплетном расщеплении, т. е. для вырожденных электронных состояний типа П, Δ и др.

При слабом взаимодействии спинового момента \vec{S} с орбитальным моментом \vec{L} реализуется случай связи b (по Гунду). При этом сначала складывается вектор проекции орбитального момента $\vec{\Lambda}$ с вектором вращательного момента \vec{R} , образуя полный момент количества движения \vec{N} без учета спина. Затем спиновый момент \vec{S} складывается с вектором \vec{N} , и получается полный момент \vec{J} с учетом спина. Схема сложения моментов в случае связи b приведена на рис. 5.20. Для квантового числа N существует правило $N \geq \Lambda$. Вращательная энергия молекулы зависит главным образом от значения квантового числа N , спин только немного изменяет положение уровней энергии.

В синглетных состояниях ($S = 0$) векторы \vec{N} и \vec{J} совпадают. При $S \neq 0$ для каждого значения N возможны $2S + 1$ значений J :

$$J = N + S, N + S - 1, \dots, |N - S|.$$

Поэтому вместо одного уровня с данным значением N существует $2s + 1$ подуровней с различными возможными значениями J , немного различающимися по энергии. Таким образом, получается мультиплетное расщепление вращательных уровней.

Векторная диаграмма сложения моментов для случая связи b (по Гунду) для состояний Σ -типа изображена на рис. 5.21.

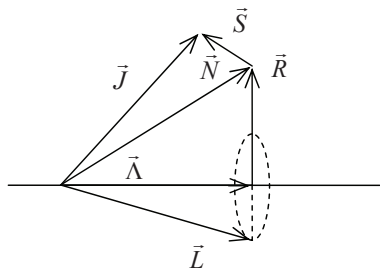


Рис. 5.20. Векторная диаграмма сложения моментов для случая связи a по Гунду (П- и Δ-состояния)

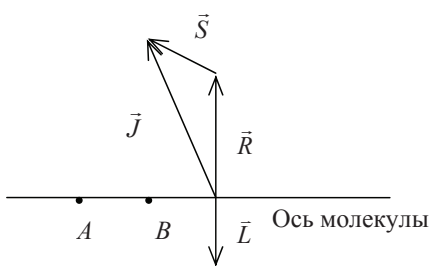


Рис. 5.21. Векторная схема сложения моментов для случая связи b по Гунду для Σ -состояний

В реальных молекулах случаи связи в вырожденных электронных состояниях являются, как правило, промежуточными между a и b (по Гунду). Кроме того, при усилении вращения происходит постепенный «разрыв связи» спина с осью вращения (с ростом квантового числа J). Поэтому могут быть состояния, приближающиеся к случаю связи a (при малых значениях J) или к случаю b (при больших значениях J). Случаи a и b (по Гунду) являются предельными; возможны также промежуточные случаи.

Для дважды вырожденных уровней с $\Lambda \neq 0$ наряду с усложнением структуры, которое обусловлено наличием спина, наблюдается Λ -удвоение. Оно состоит в расщеплении дважды вырожденных уровней под действием вращения. Различие в энергии расщепления будет тем больше, чем сильнее молекула вращается.

5.9. ПРАВИЛА ОТБОРА В ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Правила отбора для различных квантовых чисел выводятся в квантовой механике путем вычисления матричных элементов для соответствующих переходов. Приведем правила отбора для дипольных переходов при типе связи a (по Гунду) для электронного и вращательного движения:

$$\begin{aligned}\Delta\Lambda &= 0, \pm 1, \\ \Delta Z &= 0, \\ \Delta\Omega &= 0, \pm 1.\end{aligned}\tag{5.83}$$

Согласно этим правилам комбинировать между собой могут одинаковые или соседние электронные состояния. Например, возможны переходы между состояниями $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$, $\Pi \leftrightarrow \Pi$, $\Delta \leftrightarrow \Delta$, $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ и запрещенные комбинации $\Sigma \leftrightarrow \Delta$, $\Pi \leftrightarrow \Phi$ и др. Правило $\Delta Z = 0$ существенно для понимания особенностей тонкой структуры молекулярных спектров. Оно (подобно правилу $\Delta S = 0$) приводит к запретам комбинаций между состояниями, характеризующимися различной мультиплетностью (интеркомбинационные запреты). Правило запрета по спину $\Delta S = 0$ не является абсолютно строгим. Для тяжелых молекул оно может нарушаться. Тогда с небольшой интенсивностью могут осуществляться электронные переходы между состояниями с различной мультиплетностью. Указанное правило может нарушаться в присутствии сильного электрического поля. Такие переходы называются индуцированными (вынужденными). Указанные переходы могут наблюдаться в газах при высоких давлениях.

Существуют важные правила, связанные с характером симметрии молекулярных состояний. Для молекул, относящихся к точечной группе симметрии $D_{\infty h}$ (двухатомные молекулы с одинаковыми ядрами), четные состояния (g) комбинируют с нечетными (u), т. е.

$$g \leftrightarrow u, g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u. \quad (5.84)$$

Перечеркнутые стрелки обозначают запрет перехода.

Для молекул, состоящих из неодинаковых атомов, состояния молекулы делятся на положительные и отрицательные (по поведению волновой функции относительно отражения в плоскости σ_v , проходящей через ось молекулы). Разрешены переходы между состояниями противоположной симметрии и запрещены между состояниями одинаковой симметрии. Для переходов $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ имеется дополнительное ограничение, связанное с тем, что Z -состояния могут быть положительными (Σ^+) и отрицательными (Σ^-). Разрешаются только переходы между Σ -состояниями одной симметрии, т. е.

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-. \quad (5.85)$$

Переходы между состояниями Σ^+ и Σ^- запрещены. Как видно из (5.83), при слабом спин-орбитальном взаимодействии для проекции орбитального момента количества движения на ось молекулы имеет место следующее правило отбора: $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$. Таким образом, возможны переходы $\Sigma \leftrightarrow \Sigma, \Sigma \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Delta$ и т. д. Все они делятся на три типа:

- а) переходы $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$, для которых $\Delta\Lambda = 0$ и $\Lambda = 0$;
- б) переходы $\Sigma \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Delta, \dots$, для которых $\Delta\Lambda = 1, \Lambda = 0$ или $\Lambda = 1$;
- в) переходы $\Pi \leftrightarrow \Pi, \Delta \leftrightarrow \Delta, \dots$, для которых $\Delta\Lambda = 0$ при $\Lambda \neq 0$.

Для обозначения электронных переходов будем сначала писать символ нижнего состояния, а затем верхнего. Например, $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ обозначает переход между нижним Σ -состоянием и верхним Π -состоянием.

Переходы трех типов существенно отличаются своей вращательной структурой. Для переходов первого типа $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ имеется дополнительное правило отбора, запрещающее Q -ветвь, а появляются только R - и P -ветви. Для переходов второго типа появляются все три ветви (Q, R и P) с примерно одинаковым распределением интенсивности. Для переходов третьего типа ($\Pi \leftrightarrow \Pi$) также возможны три ветви. Однако в Q -ветви интенсивность быстро спадает с увеличением квантового числа, и эта ветвь довольно слаба. Таким образом, с учетом мультиплетности возможны следующие переходы трех типов:

- а) ${}^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+, {}^2\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+, {}^3\Sigma^+ - {}^3\Sigma^+, \dots,$
 ${}^1\Sigma^- - {}^1\Sigma^-, {}^2\Sigma^- - {}^2\Sigma^-, {}^3\Sigma^- - {}^3\Sigma^-, \dots;$

- б) ${}^1\Sigma - {}^1\Pi, {}^1\Pi - {}^1\Sigma, {}^2\Sigma - {}^2\Pi, {}^2\Pi - {}^2\Sigma, \dots,$
 ${}^1\Pi - {}^1\Delta, {}^1\Delta - {}^1\Pi, {}^2\Pi - {}^2\Delta, {}^2\Delta - {}^2\Pi, \dots;$
- в) ${}^1\Pi - {}^1\Pi, {}^2\Pi - {}^2\Pi, {}^3\Pi - {}^3\Pi, \dots,$
 ${}^1\Delta - {}^1\Delta, {}^2\Delta - {}^2\Delta, {}^3\Delta - {}^3\Delta, \dots$

Разнообразие возможных переходов увеличивается, если учесть, что уровни Π и Δ при $S \neq 0$, т. е. уровни ${}^2\Pi, {}^3\Pi, \dots$ и ${}^2\Delta, {}^3\Delta, \dots$, могут иметь различную силу связи вращательного момента количества движения с электронным (случай связи *a* и *b* по Гунду). Спектр поглощения молекулы водорода H_2 соответствует возбуждению электрона из молекулярной оболочки $(\sigma_g)^2$ на более высоко лежащие электронные состояния. Для молекулы водорода как наиболее легкой правила отбора по спину $\Delta S = 0$ хорошо выполняются, и поэтому имеем две системы электронных переходов: синглетную и триплетную. Для синглетной системы получим спектр, лежащий в далекой ультрафиолетовой области и соответствующий комбинациям основного уровня ${}^1\Sigma_g^+$ с высокими возбужденными уровнями, для триплетной – спектр, лежащий в ультрафиолетовой и видимой областях.

Глава 6 ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

6.1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

6.1.1. Характеристика электронных состояний в многоатомных молекулах

В многоатомных молекулах заметно возрастает число валентных электронов и задача описания электронных состояний становится более сложной по сравнению с двухатомной молекулой. В двухатомной молекуле существует ось симметрии, проходящая через ядра атомов, относительно которой можно рассматривать проекцию орбитального момента электронов и классифицировать этим самым электронные состояния (по проекции орбитального момента на ось молекулы). Для многоатомной молекулы не существует выделенной оси симметрии, и поэтому классификация электронных состояний по типу двухатомной молекулы не применима. Исключения составляют линейные многоатомные молекулы, для которых сохраняется та же классификация электронных состояний, как и для двухатомных (см. гл. 5).

Строение электронной оболочки молекулы, и в первую очередь ее внешние (валентные) электроны, определяют электронный спектр молекулы. Устойчивость электронных состояний определяется их свойствами по отношению к взаимному расположению ядер в молекуле. В отличие от двухатомной молекулы, в которой осуществляется только одна связь, в многоатомной возникает несколько связей, причем различной силы. Расположение атомов в молекуле и направление химических связей определяют точечную группу симметрии молекулы (равновесную ядерную конфигурацию молекулы). Поэтому электронные состояния многоатомной молекулы могут быть классифицированы по свойствам симметрии. Предполагается, что электронная конфигурация повторяет конфигурацию расположения ядер в молекуле. Если равновесная конфигурация молекулы относится к определенной точечной группе (например, молекула воды

относится к точечной группе C_{2v}), то электронные состояния следует относить к определенным типам симметрии, возможным для данной точечной группы.

Состояния молекул классифицируются по свойствам симметрии соответствующих волновых функций. Необходимо выяснить, как ведут себя волновые функции при различных операциях симметрии. Это позволяет отнести их к определенному типу симметрии, а равным образом и те состояния, которые описываются этими функциями. Поэтому все выражения «тип состояния», «симметрия состояния», «симметрия уровня» энергии должны подразумевать симметрию соответствующих волновых функций, описывающих эти состояния.

Поскольку волновая функция описывает состояние электронов в поле ядра, то она будет зависеть от геометрии ядерного остова молекулы. Поэтому электронная волновая функция по своим свойствам симметрии должна относиться к одному из типов симметрии той точечной группы, к которой относится равновесная конфигурация рассматриваемой молекулы. Число типов электронных состояний равно числу типов симметрии данной точечной группы. Для абелевых групп это число равно порядку группы, а для других групп – числу классов.

Классификация электронных состояний по типам симметрии такая же, как и классификация колебательных состояний по типам симметрии (см. гл. 4). Для групп низшей симметрии получаются только невырожденные состояния типа A и B , для средней и высшей симметрии наряду с невырожденными состояниями типа A и B будут встречаться состояния вырожденных типов симметрии E и F . Трехжды вырожденные типы симметрии встречаются для групп высшей симметрии – правда, для многоатомных молекул эти группы встречаются довольно редко. Если молекула имеет центр симметрии, то все электронные состояния делятся на четные (типа g) и нечетные (типа u).

В спектроскопии показано, что для нелинейных многоатомных молекул возможны только невырожденные состояния, так как вырожденные для них неустойчивы. Это положение в литературе называют эффектом (теоремой) Яна – Теллера.

Вырождение, которое здесь рассматривается, – орбитальное вырождение, связанное с пространственным расположением электронного облака. Наряду с орбитальным вырождением большое значение имеет характеристика электронных состояний, связанная с мультиплетностью $\kappa = 2S + 1$, где S – значение спинового квантового числа, определяющего полный спиновый момент. В принципе, как и для атомов, для молекул с четным числом электронов S может принимать значения $0, 1, 2, \dots$, а для молекул с нечетным числом электронов $S = 1/2, 3/2, \dots$

Однако если для молекул реализуются только невырожденные состояния, то, по принципу Паули, в этом состоянии могут находиться не более двух электронов. В основном электронном состоянии будут, как правило, заполненные электронные оболочки и полный спин $S = 0$. При возбуждении молекулы один из электронов переходит в незаполненную оболочку и возникают два неэквивалентных электрона, что приводит к значениям $S = 0, 1$. Первый случай соответствует антипараллельным, а второй – параллельным спинам электронов. Таким образом, основное состояние молекулы будет синглетным (при $S = 0, \alpha = 1$) или триплетным (при $S = 1, \alpha = 3$).

Для молекул с нечетным числом электронов (как правило, для радикалов) в основном состоянии будет один неспаренный электрон и полный спин равен спину этого электрона, что приводит к дублетному состоянию. Такое значение спина будет осуществляться и для возбужденных состояний, поэтому они также будут дублетными. Число и состояние электронов во внешних электронных оболочках существенно зависит от числа и типа химических связей в многоатомной молекуле.

Рассмотрим кратко химические связи в органических молекулах, основываясь на сведениях о химических связях в двухатомных молекулах. В многоатомной молекуле всегда найдутся атомы, которые связаны с большим числом атомов, чем в двухатомной молекуле. Поэтому возникает вопрос о направленности химических связей в многоатомной молекуле и расположении этих связей. В молекулах с ковалентными связями, по аналогии с двухатомными молекулами, предполагается, что двойные связи осуществляются двумя парами электронов, а тройные – тремя. Деление электронов по типам связи сохраняется в соответствии с проекцией орбитального момента электрона на направление связи (сохраняет смысл понятие о σ - и π -электронах). Для σ -связи $\lambda = 0$, а для π -связи $\lambda = 1$.

6.1.2. Химические связи в многоатомных молекулах

Химическая связь в многоатомной молекуле образуется за счет перекрывания электронных облаков s -, p -, d -электронов аналогично тому, как это было рассмотрено для двухатомной молекулы. Однако в большинстве случаев, начиная от простейших многоатомных молекул (например, молекулы H_2O и CH_4) и кончая более сложными органическими молекулами, приходится допускать смешивание атомных орбиталей с получением более сложных, так называемых гибридных орбиталей, которые впервые были введены в химию Л. К. Полингом и Дж. К. Слейтером для объяснения строения и свойств многочисленных классов органических соединений. Рассмотрим возможные типы гибридизации и связанное с

этими типами строение молекул, а также общую запись молекулярной волновой функции, описывающей распределение электронной плотности.

1. Гибридизация sp . При смешивании атомных s - и p -орбиталей одного атома получаются две гибридные орбитали с более вытянутыми лепестками, что способствует более сильному перекрыванию полученных орбиталей с другими атомными орбиталями. Условные размеры лепестков орбиталей s и p , а также гибридных sp -орбиталей приведены на рис. 6.1.

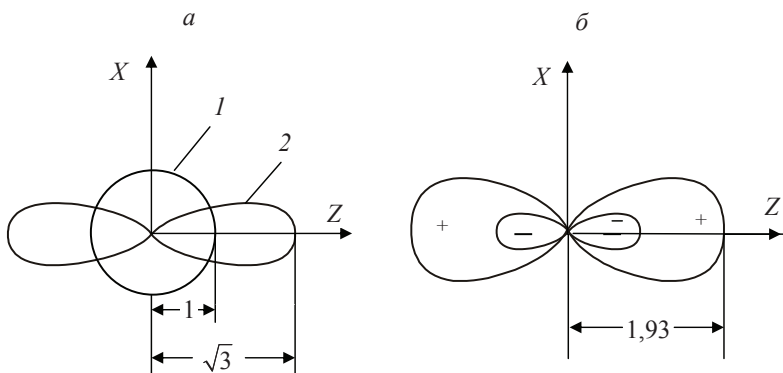


Рис. 6.1. Условные размеры лепестков s - и p -орбиталей (а) и гибридная sp -орбиталь (б). Радиус s -орбитали принят за единицу

Нормированные волновые функции двух гибридных орбиталей запишутся в виде

$$\Psi_1 = \sqrt{1/2} \left(s + \frac{1}{2} p_z \right),$$

$$\Psi_2 = \sqrt{1/2} \left(s - \frac{1}{2} p_z \right), \quad (6.1)$$

где s – атомная волновая функция s -электрона; p_z – атомная волновая функция p -электрона; sp -гибридизация приводит к линейному строению молекул (например, молекула BeH_2 , CO_2 и др.)

2. Гибридизация sp^2 . При гибридизации sp^2 смешиваются две p -орбитали с одной s -орбиталью. Получаются три гибридные орбитали, лепестки которых расположены в одной плоскости и направлены под углом 120° друг к другу (рис. 6.2).

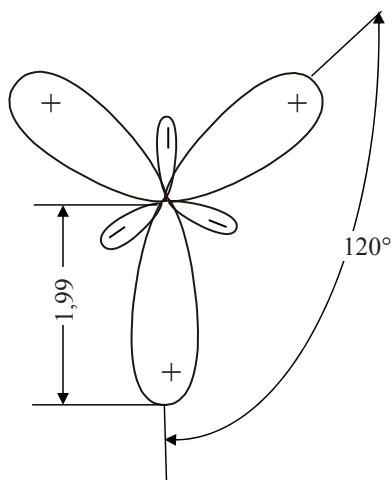


Рис. 6.2. Расположение гибридной sp^2 -орбитали

Выберем систему координат так, чтобы одна из координатных осей (OZ) проходила через центральный атом и один из лепестков гибридной орбитали, а ось X – перпендикулярно оси Z в плоскости чертежа. Тогда волновые функции трех гибридных орбиталей запишутся в следующем виде:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \sqrt{1/3}s + \sqrt{2/3}p_z, \\ \Psi_2 &= \sqrt{1/3}s - \sqrt{1/6}p_z + \sqrt{1/2}p_x, \\ \Psi_3 &= \sqrt{1/3}s - \sqrt{1/6}p_z - \sqrt{1/2}p_x.\end{aligned}\quad (6.2)$$

Молекулы, в которых осуществляется sp^2 -гибридизация, имеют плоское строение, углы между связями равны 120° . К указанным молекулам относятся неорганические ионы типа NO_3^- , CO_3^{2-} , органические молекулы типа H_2CO и др.

3. Гибридизация sp^3 осуществляется у молекул тетраэдрического строения (например, CH_4 и SO_4^{2-}). Объединяя атомные орбитали $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ в молекуле CH_4 , можно получить четыре эквивалентные орбитали, локализованные на атоме углерода. Такие орбитали носят название гибридных sp^3 -орбиталей. Каждая такая гибридная sp^3 -орбиталь на $\frac{1}{4}$ имеет s -характер и на $\frac{3}{4}$ – p -характер. Лепестки гибридных sp^3 -орбиталей при-

ведены на рис. 6.3. Строятся они следующим образом. Если атом углерода поместить в центр куба, то максимальную протяженность гибридной sp^3 -орбитали нужно проводить к противоположащим вершинам куба.

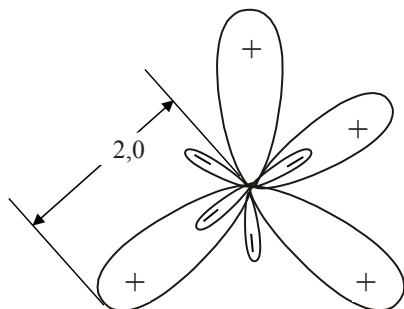


Рис. 6.3. Расположение лепестков гибридной sp^3 -орбитали

Нормированные волновые функции четырех эквивалентных гибридных sp^3 -орбиталей имеют вид

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{2}s + \sqrt{3/4}(p_x + p_y + p_z), \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2}s + \sqrt{3/4}(-p_x - p_y + p_z), \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2}s + \sqrt{3/4}(p_x - p_y - p_z), \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2}s + \sqrt{3/4}(-p_x + p_y - p_z).\end{aligned}\quad (6.3)$$

С точки зрения теории МО нет необходимости прибегать к гибридизации орбиталей. Сама запись общей молекулярной функции Ψ уже будет включать все возможные комбинации атомных волновых функций, допускающие типы симметрии данной точечной группы, к которой относится рассматриваемая молекула.

Примеры построения молекулярных орбиталей и соответствующих уровней энергии рассмотрим на ряде простых и более сложных молекул. В линейных молекулах типа AB_2 , (например, BeH_2 , CO_2) сначала составляют групповые орбитали атомов В, которые получаются по тому же способу, что и в двухатомной молекуле B_2 . После этого определяют принадлежность к σ - или π -типу атомных орбиталей центрального атома А. s -Орбитали атома всегда образуют σ -связи (обычно обо-

значаются σ_g). Так как p -орбитали нечетные, то при образовании ими σ -связи будем обозначать ее σ_u . Если перекрываются p_z -орбитали с образованием σ -связи, то p_x - и p_y -орбитали будут образовывать π -связи, обозначаемые π_u (иногда $\pi_{x,y}$). Только после этого получают МО молекулы AB_2 как линейную комбинацию АО атома А с групповыми орбиталями атомов В–В.

Рассмотрим молекулярные орбитали линейной трехатомной молекулы BeH_2 . Примем ось симметрии молекулы за ось Z . Атом Be имеет валентные $2s$ - и $2p$ -орбитали, а атомы водорода – валентные $1s$ -орбитали. МО орбиталь в молекуле BeH_2 образуется за счет $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей Be и $1s$ -орбиталей атомов водорода путем составления их линейных комбинаций. Атомным $1s_{H_1}$ - и $1s_{H_2}$ -орбиталям приписывается тот же знак («+» или «-»), который имеет перекрывающаяся с ними часть $2p_z$ -орбитали. В результате образуются связывающие МО, для которых плотность электронного облака повышена в области между ядрами. Так как $2s$ -орбиталь не меняет знака по всей граничной поверхности, то в выражение для связывающей МО с ее участием должна входить сумма $1s_{H_1} + 1s_{H_2}$. $2p$ -Орбиталь, на которую переходит один из электронов при образовании связи, имеет две области с противоположными знаками, и для образования связывающей МО волновые функции атомов водорода должны быть взяты в виде разности ($1s_{H_1} - 1s_{H_2}$).

Таким образом, получаются две различные связывающие молекулярные орбитали:

$$\begin{aligned}\Psi_1(\sigma_s) &= C_1 2s + C_2(1s_{H_1} + 1s_{H_2}), \\ \Psi_2(\sigma_z) &= C_3 2p_z + C_4(1s_{H_1} - 1s_{H_2}).\end{aligned}\quad (6.4)$$

Соответствующие им разрыхляющие орбитали будут иметь вид

$$\begin{aligned}\Psi_3^*(\sigma_s) &= C_5 2s - C_6(1s_{H_1} + 1s_{H_2}), \\ \Psi_4^*(\sigma_z) &= C_7 2p_z - C_8(1s_{H_1} - 1s_{H_2}).\end{aligned}\quad (6.5)$$

Знание коэффициентов C_1, C_2, \dots, C_8 дает возможность определить электронную плотность на атомах бериллия и водорода. Орбитали $2p_x$ и $2p_y$ в атоме бериллия участия в образовании связей не принимают, поскольку водород не имеет атомных орбиталей, способных к π -взаимодействию. Эти орбитали в молекуле BeH_2 являются несвязывающими.

Схема энергетических уровней молекулы BeH_2 представлена на рис. 6.4. Наиболее глубоко расположены уровни энергии связывающих орбиталей, затем – несвязывающих, и выше всех располагаются уровни разрыхляющих орбиталей (разрыхляющие орбитали отмечены знаком «*»). Основное состояние молекулы BeH_2 определяется путем заполнения валентными электронами наиболее устойчивых МО. Четыре валентных электрона располагаются на связывающих σ -орбиталях. Следовательно, электронная конфигурация основного состояния имеет вид

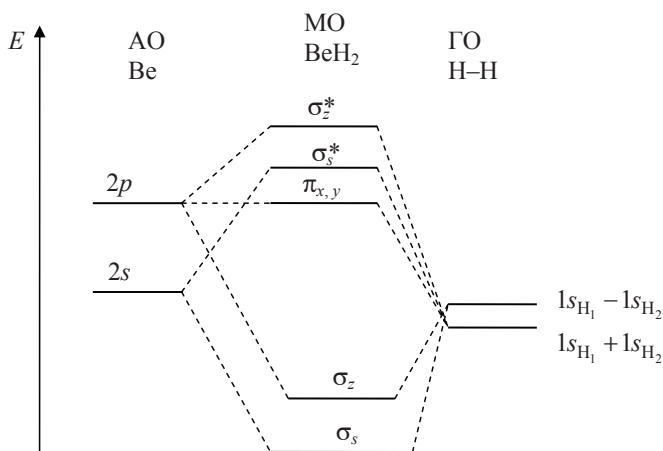
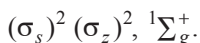


Рис. 6.4. Схема расположения молекулярных орбиталей и энергетических уровней молекулы BeH_2 .
ГО – групповые орбитали H–H

Рассмотрим образование молекулярных орбиталей на примере трехатомной молекулы CO_2 .

Атом углерода имеет четыре валентных электрона, а кислорода – шесть. Таким образом, нужно распределить 16 электронов на соответствующих молекулярных орбиталях. При образовании молекулы CO_2 необходимо учесть, что один из s -электронов атома углерода может переходить в p -состояние. Схема молекулярных орбиталей показана на рис. 6.5. Таким образом, 16 электронов молекулы CO_2 располагаются на

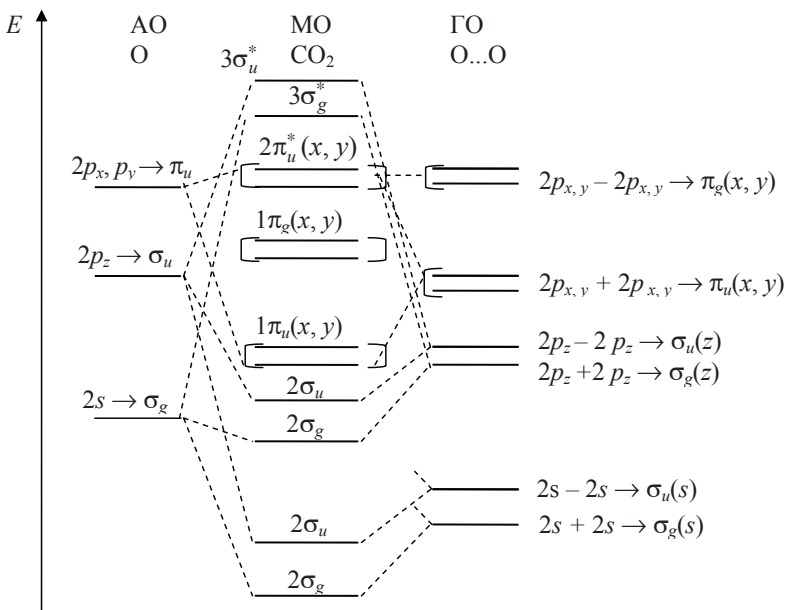


Рис. 6.5. Схема образования молекулярных орбиталей и их уровней энергии в молекуле CO_2

следующих молекулярных орбиталях: $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4$ с образованием основного состояния ($^1\Sigma_g$). При поглощении света электрон переходит из несвязывающей π_g -орбитали на разрыхляющую π_u^* -орбиталь.

6.2. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ТИПЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В НЕЛИНЕЙНЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

6.2.1. Молекула воды H_2O

Простейшей нелинейной трехатомной молекулой является молекула воды. Она имеет треугольную форму, угол между связями O–H равен 105° . Точечная группа симметрии – C_{2v} . Рассмотрим типы симметрии, по которым преобразуются групповые орбитали атомов водорода $1s_{\text{H}_1} + 1s_{\text{H}_2}$ и $1s_{\text{H}_1} - 1s_{\text{H}_2}$. Если расположить молекулу H_2O так, чтобы ее плоскость совпадала с плоскостью ZOY , то групповые орбитали атомов водорода будут преобразовываться по типам симметрии $a_1(1s_{\text{H}_1} + 1s_{\text{H}_2})$ и $b_2(1s_{\text{H}_1} - 1s_{\text{H}_2})$.

Атомные орбитали атома кислорода преобразуются следующим образом:

$$2s \rightarrow a_1,$$

$$2p_x \rightarrow b_1,$$

$$2p_y \rightarrow b_2,$$

$$2p_z \rightarrow a_1.$$

Малые буквы латинского алфавита будем использовать для обозначения типов симметрии молекулярных орбиталей.

Схема уровней энергии молекулярных орбиталей молекулы воды приведена на рис. 6.6.

Наиболее сильно связывающими орбиталями являются σ_s - и σ_u -симметрии a_1 и b_2 соответственно. Слабосвязывающей является орбиталь σ_z симметрии a_1 , а несвязывающей – орбиталь π_x симметрии b_1 . Восемь валентных электронов молекулы воды располагаются на следующих молекулярных орбиталях: $(\sigma_s)^2 (\sigma_y)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2$ или, используя обозначения по типам симметрии, можно записать:

$$(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1)^2 (b_1)^2.$$

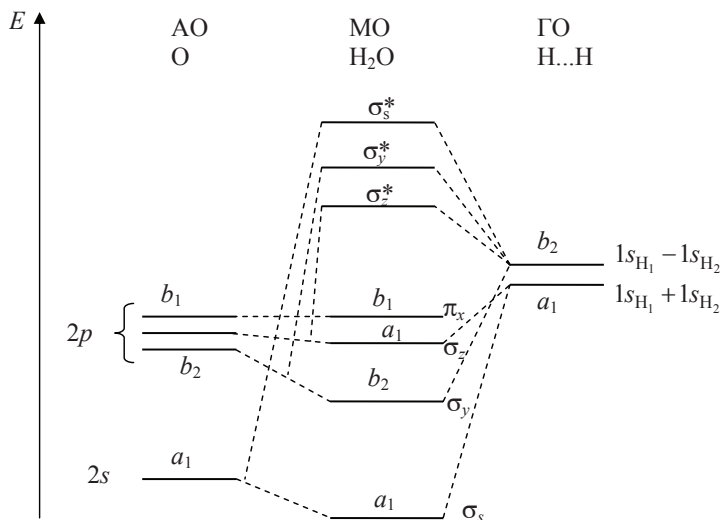


Рис. 6.6. Молекулярные орбитали и энергетические уровни молекулы H_2O

Таким образом, результирующий тип симметрии нижнего электронного состояния будет равен A_1 (он определяется прямым произведением типов симметрии заполненных молекулярных орбиталей).

Первый переход соответствует переходу электрона с π_x несвязывающей орбитали (b_1) на σ_z^* разрыхляющую орбиталь симметрии a_1 , т. е. происходит переход с орбитали b_1 на орбиталь a_1 . Результирующий переход будет иметь симметрию $b_1 \cdot a_1 = b_1$. Таким образом, первый электронный переход в молекуле воды есть переход типа ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ (результатирующие типы электронных состояний обозначаются заглавными буквами латинского алфавита). Спектр, соответствующий этому переходу, расположен в далекой ультрафиолетовой области. Переход в дипольном приближении разрешен по симметрии.

6.2.2. Молекулярные орбитали молекулы формальдегида H_2CO

Химические связи в молекуле формальдегида образуются s - и p -электронами. Так как молекула H_2CO в нижнем электронном состоянии плоская и относится к точечной группе симметрии C_{2v} , то для атома углерода осуществляется sp^2 -гибридизация, которая и приводит к плоскому строению молекулы. Наглядный вид образования связей в молекуле приведен на рис 6.7. В молекуле образуются σ - и π -связи и остаются электроны (n -электроны атома кислорода), находящиеся на несвязывающих орбиталях. Последовательность молекулярных орбиталей и расположение электронов на них выглядит следующим образом:

$$(\sigma_{св})^2 (\pi_{св})^2 (n_{sp})^2 (n_{p_x})^2.$$

Разрыхляющие орбитали σ^* и π^* остаются свободными. Таким образом, в группе атомов $C = O$ все валентные электроны располагаются на своих орбиталях (для атома кислорода рассматриваются только p -электроны).

Почему на несвязывающих орбиталях получилось по два электрона с различной энергией? Дело в том, что один p -электрон атома кислорода смешивается с s -электроном и частично задействован с σ -связи с атомом углерода. Расчет показывает, что распределение электронной плотности для него обладает шаровой симметрией. В точечной группе симметрии C_{2v} его орбиталь относится к типу симметрии a_1 и по значению энергии расположена ниже орбитали p_x -электрона. Симметрия свободной орбитали p_x относится к типу b_1 , который определяется из рассмотрения операций симметрии для группы C_{2v} . Ось Y направлена перпендикулярно плоскости молекулы.

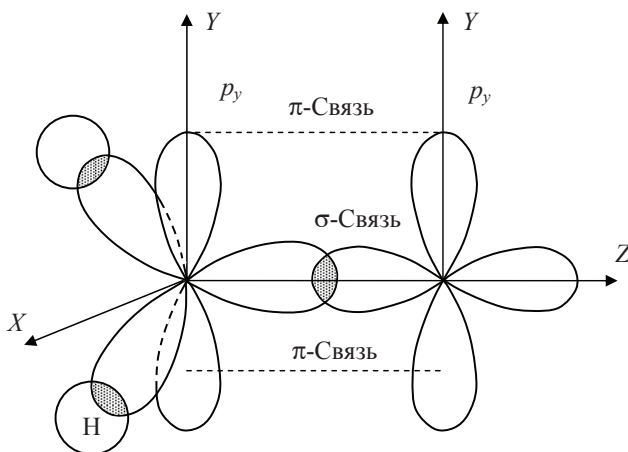


Рис. 6.7. Химические связи в молекуле формальдегида H_2CO . π -Связь образуется в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы за счет перекрывания p_y - p_y -электронов

Электронная плотность для орбитали π -типа относится к типу b_2 симметрии. Это проверяется по поведению волновой функции, описывающей распределение p_z -электронов, при выполнении операций симметрии. Схема расположения уровней энергии валентных электронов молекулы формальдегида и симметрия их молекулярных орбиталей приведены на рис. 6.8.

Зная симметрию молекулярных орбиталей, можно установить симметрию нижнего электронного состояния как групповое произведение их симметрий молекулярных орбиталей:

$$(\sigma)^2(\pi)^2(n_{sp})^2(n_p)^2 \rightarrow (a_1)^2(b_2)^2(a_1)^2(b_1)^2.$$

Произведение типа симметрии самого на себя всегда дает полносимметричное представление (исключая вырожденные состояния), т. е. $(a_1)^2 = a_1$ или $(b_1)^2 = a_1$. Таким образом, нижнее состояние молекулы формальдегида относится к полносимметричному представлению A_1 . Переход электрона с заполненной несвязывающей p -орбитали (n_{px}) на разрыхляющую π^* -орбиталь приводит к спектру поглощения в самой длинноволновой области (на рис. 6.8 этот переход обозначается вертикальной стрелкой). Определим симметрию этого перехода. Электрон переходит с молекулярной орбитали симметрии b_1 на разрыхляющую орбиталь π^* симметрии b_2 . При этом переходе электроны распределяются следующим образом:

$$(a_1)^2(b_2)^2(a_1)^2(b_1)^2 \rightarrow (a_1)^2(b_2)^2(b_1)^1(b_2)^1.$$

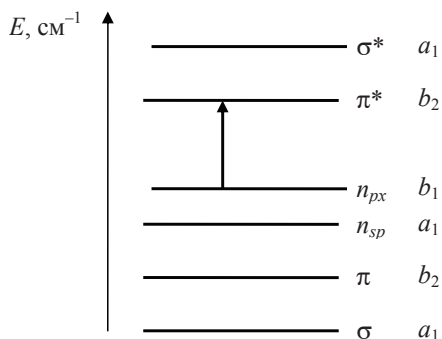


Рис. 6.8. Схема расположения уровней энергии связывающих и несвязывающих молекулярных орбиталей (МО) молекулы H_2CO . Справа обозначена симметрия МО

Симметрия электронного состояния (π^*) будет определяться прямым произведением симметрий переходов или в конечном итоге произведением $(b_1)^1(b_2)^1$.

Если произвести перемножение типа симметрии b_1 на тип симметрии b_2 (см. таблицу характеров для точечной группы симметрии C_{2v}), то получим тип симметрии a_2 . С точки зрения типов симметрии электронных состояний этот переход обозначаем как $A_1 \rightarrow A_2$. Он запрещен по симметрии.

Рассуждая аналогичным образом, найдем тип симметрии перехода $n_{px} \rightarrow \sigma^*$. Этот переход типа $A_1 \rightarrow B_1$, который в дипольном приближении разрешен.

Таким образом, интерпретируя спектр поглощения формальдегида, который в ближнем ультрафиолете состоит из двух полос 270 нм (слабая) и 185 нм (сильная), можно резюмировать, что первый относится к типу ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ (запрещен в дипольном приближении), а второй – к симметрии ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ (разрешен в дипольном приближении с силой осциллятора, близкой к единице). Цифра 1 слева вверху означает синглетность перехода, т. е. переходы совершаются без изменения спинового числа ($\Delta S = 0$).

Слабое проявление поглощения в области 270 нм может быть связано с вибранным заимствованием интенсивности. Можно показать, что за счет вибронного взаимодействия колебание b_1 в молекуле формальдегида (колебания в молекуле H_2CO распределяются по следующим типам симметрии: $\Gamma_{C_{2v}} = 3a_1 + b_1 + 2b_2$) может быть ответственно за разрешение

первого электронного перехода, так как прямое произведение A_2 на b_1 дает тип симметрии B_2 , который разрешен по правилам отбора. Таким образом, за счет вибронного взаимодействия с участием колебания b_1 первый электронный переход 270 нм в молекуле формальдегида H_2CO частично разрешается.

6.2.3. Молекула бензола C_6H_6

В молекуле бензола 30 валентных электронов – $2s$ - и $2p$ -электронов атомов углерода ($6 \cdot 4 = 24$) и шесть $1s$ -электронов атомов водорода – образуют химические связи. Каждый атом углерода соединен с двумя соседними атомами углерода и одним атомом водорода. При образовании этой молекулы для атома углерода осуществляется sp^2 -гибридизация. При этом в атоме углерода задействованы два $2p$ - и один $2s$ -электрон. Один электрон атома углерода своей $2p_z$ -орбиталью ориентирован перпендикулярно плоскости и не задействован в σ -связях гибридной sp^2 -орбитали. Гибридная орбиталь атома углерода в плоскости молекулы образует три σ -связи: две σ -связи с атомами углерода и одну σ -связь с атомом водорода. В этих связях задействованы 24 электрона (рис. 6.9).

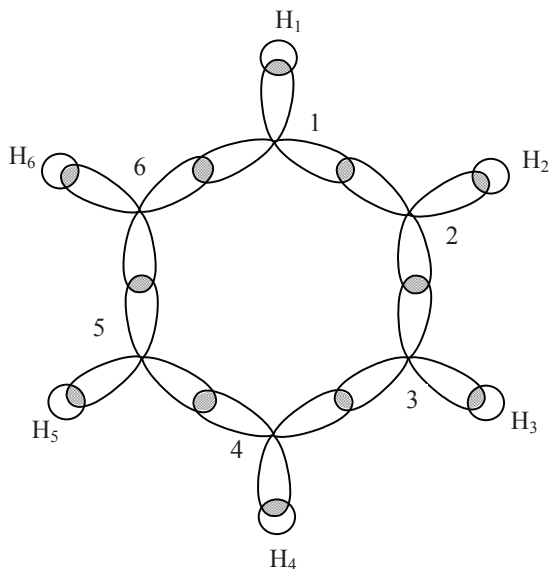



Рис. 6.9. σ -Связи в молекуле бензола

Расположены эти σ -связи под углом 120° в одной плоскости в полном соответствии с рентгеноструктурными данными. Этим объясняется плоское строение молекулы бензола, имеющей форму правильного шестиугольника. Орбитали негибридизированных шести p_z -электронов кольца молекулы расположены перпендикулярно плоскости. Граничные поверхности волновых функций p -электронов атомов углерода изображены на рис. 6.10. Прямые отрезки линий указывают на возможность перекрытия электронных облаков p -электронов.

Каждая p -орбиталь перекрывается с другими p -орбиталями с двух сторон. Поскольку в молекуле бензола все p -орбитали перекрываются друг с другом, то каждый p -электрон может быть около любого из атомов углерода. Эти электроны образуют в молекуле бензола π -связи. При этом невозможно указать, каким атомам углерода принадлежит каждая из трех пар электронов, образующих эти связи. Поэтому говорят, что в молекуле бензола π -связи являются делокализованными, т. е. π -электроны свободно передвигаются в плоскости кольца углеродных атомов. Для полного насыщения π -связей в молекуле C_6H_6 необходимо 12 p -электронов, а в действительности имеется только шесть, т. е. π -связи заполнены электронами только наполовину. Поскольку π -связи в молекуле бензола являются делокализованными, то структурную формулу C_6H_6 изображают следующим образом: .

Отрезками прямых показаны делокализованные π -связи. О том, что связи в молекуле бензола по своему характеру являются промежуточными между одинарными и двойными, свидетельствует тот факт, что их длина, равная 0,140 нм, лежит между длинами одинарной и двойной связей, равных соответственно 0,154 и 0,132 нм (с точностью до 0,002 нм).

Молекула бензола имеет плоское строение и относится к точечной группе симметрии D_{6h} (см. рис. 4.7). Осью высшего порядка является ось симметрии шестого порядка, проходящая перпендикулярно плоскости рисунка. Кроме того, вдоль оси шестого порядка расположены две оси 3-го и одна ось 2-го порядка. В плоскости молекулы, перпендикулярной оси шестого порядка, расположены две группы осей второго порядка, каждая из которых состоит из трех элементов (обозначены оси соответственно C'_2 и C''_2). Молекула имеет горизонтальную плоскость симметрии σ_h (совпадающую с плоскостью xy), три вертикальные плоскости σ_v и три диагональные плоскости σ_d , одна из которых совпадает с плоскостью yz . Центр инверсии i совпадает с началом координат. Кроме перечисленных элементов симметрии, молекула имеет по две зеркально-поворотные оси типа S_3 и S_6 . В итоге получим точечную группу симметрии D_{6h} , которая включает следующие операции симметрии: $I, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C'_2, 3C''_2, i, 2S_3, 2S_6, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v$.

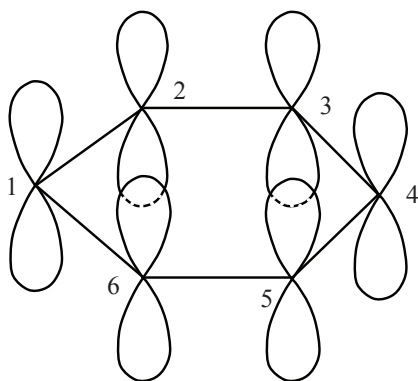


Рис. 6.10. Расположение p_z -орбиталей в молекуле бензола

Для отнесения электронных состояний молекулы бензола по типам симметрии воспользуемся методом молекулярных орбиталей (МО), который позволяет находить результирующую симметрию электронного состояния на основании данных о симметрии волновых функций, описывающих это состояние. Будем рассматривать только самые внешние шесть $2p$ -электронов. Для них запишем молекулярную орбиталь в виде

$$\Psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + \dots + C_6\varphi_6, \quad (6.6)$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_6$ – атомные p_z -орбитали атомов углерода. Коэффициенты C_i находятся из условия $\sum_i C_i^2 = 1$ ($i = 1, 2, \dots, 6$). Общий вид волновых

функций (МО) по Хюккелю можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 1/\sqrt{6}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6), \\ \Psi_2 &= 1/2\sqrt{3}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6), \\ \Psi_3 &= 1/2(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6), \\ \Psi_4 &= 1/2(\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_5 + \varphi_6), \\ \Psi_5 &= 1/2\sqrt{3}(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6), \\ \Psi_6 &= 1/\sqrt{6}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6). \end{aligned} \quad (6.7)$$

Решая уравнение Шрёдингера с указанными волновыми функциями, получим шесть значений энергии E_1, E_2, \dots, E_6 , соответствующих шести МО. Однако значения энергии $E_2 = E_3$ и $E_4 = E_5$ равны, т. е. волновые функции Ψ_2 и Ψ_3 , а также Ψ_4 и Ψ_5 составляют вырожденные наборы

орбиталей. Для установления симметрии этих орбиталей воспользуемся теорией групп.

Атомная орбиталь ϕ_i атома углерода ($2p_z$ -орбиталь) антисимметрична по отношению к плоскости молекулы. Свойства преобразований шести функций ϕ_i под действием различных элементов симметрии точечной группы D_{6h} можно получить следующим образом. Рассмотрим операцию поворота молекулы C_6H_6 на 60° вокруг оси шестого порядка. При этой операции функция ϕ_1 переходит в ϕ_2 , а функция ϕ_2 – в ϕ_3 и т. д. Характер этой операции симметрии будет равен нулю, так как при ней ни один из атомов не остается на месте. Операция отражения в плоскости молекулы (σ_h) переводит каждую функцию в саму себя с изменением знака на обратный. Легко показать, что характер этой операции равен 6. Операция отражения в плоскости симметрии, проходящей через атомы C_1 и C_4 , оставляет ϕ_1 и ϕ_4 без изменений, функцию ϕ_2 переводит в ϕ_6 , а ϕ_3 – в ϕ_5 . Характер этой операции будет равен +2. Аналогичным образом можно рассмотреть и все остальные операции симметрии. Таким образом, получаем приводимое представление точечной группы симметрии D_{6h} , которое будет иметь следующие характеры:

Γ	I	C_6	C_3	C_2	C_2'	C_2''	i	S_3	S_6	σ_h	σ_d	σ_v
$\Gamma(R)$	+6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	+2

Этот набор чисел складывается из наборов характеров неприводимых представлений a_{2u} , b_{2g} , e_{1g} , e_{2u} . Следовательно, орбитальные волновые функции, получающиеся из $2p_z$ -атомных функций углерода, всегда должны принадлежать указанным выше неприводимым представлениям, если симметрия молекулы сохраняется D_{6h} .

Первые три орбитали Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_3 будут связывающими, и по энергии они расположены ниже, чем остальные три. Первая орбиталь относится к типу симметрии a_{2u} , Ψ_2 и Ψ_3 составляют вырожденный набор орбиталей типа симметрии e_{1g} с одним узлом в плоскости молекулы. Орбитали Ψ_4 и Ψ_5 составляют вырожденный набор разрыхляющих орбиталей с двумя узлами в плоскости молекулы (тип симметрии e_{2u}), Ψ_6 -орбиталь характеризуется разрыхляющим характером и содержит три узла в плоскости молекулы (тип симметрии b_{2g}).

Схематически вид орбиталей показан на рис. 6.11. Здесь приведена только часть волновых функций, которая расположена над плоскостью (фаза атомной орбитали на i -м атоме углерода определяется знаком функции ϕ_i в разложениях).

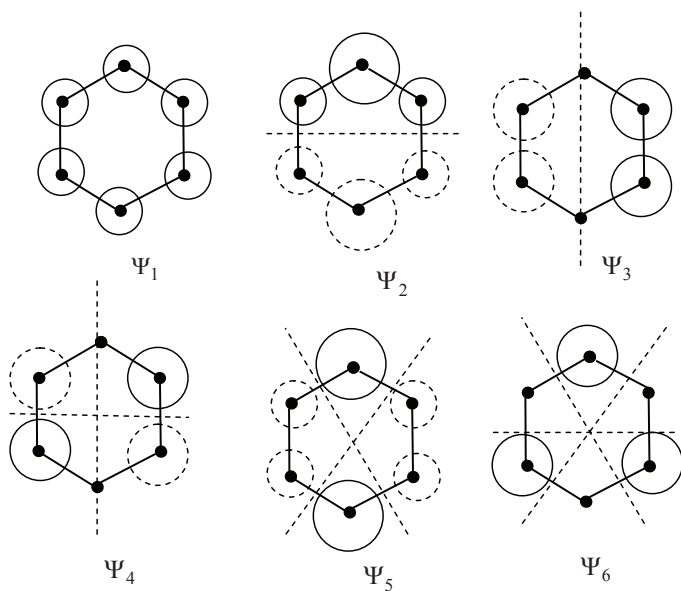


Рис. 6.11. Форма волновых функций из шести $2p$ -орбиталей атомов углерода в молекуле C_6H_6

Расстояния от контурных линий, которыми обведены атомы, до каждого из них пропорциональны величине коэффициента при орбитали разложения.

Сплошными линиями обозначены зоны положительных значений молекулярных орбиталей, а штриховыми – отрицательных. Узловые плоскости, проходящие через ось Z , отмечены штриховыми линиями. Приведенные функции имеют соответственно 0, 1, 2 и 3 узловые плоскости. Энергия орбиталей растет с увеличением числа узловых плоскостей. Наименьшей энергией обладает орбиталь симметрии a_{2u} , не имеющая узловых плоскостей. Затем в порядке возрастания энергии следуют e_{1g} - и e_{2u} -орбитали. Наконец, самой высокой оказывается орбиталь b_{2g} с тремя узлами в плоскости молекулы.

Общая схема энергетических уровней молекулы бензола приведена на рис. 6.12.

Все шесть π -электронов молекулы бензола, согласно принципу Паули, займут два нижних энергетических состояния: 2 электрона на орбитали a_{2u} и 4 электрона на орбитали e_{1g} . Основная конфигурация бензола (учитывается только его π -электронная система) записывается следующим образом:

$$(a_{2u})^2(e_{1g})^4.$$

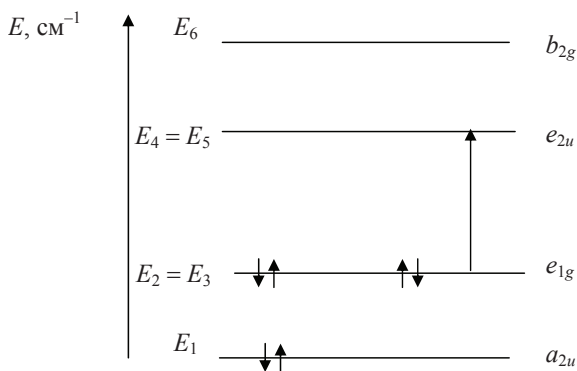
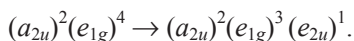


Рис. 6.12. Схема уровней энергии молекулярных орбиталей бензола. Малыми стрелками указано расположение валентных электронов, большой стрелкой – первый длинноволновой электронный переход

С точки зрения теории групп заполненные подоболочки всегда относятся к полносимметричному представлению. Таким образом, нижнее состояние молекулы бензола есть A_{1g} . При поглощении кванта света электрон из молекулярной орбитали e_{1g} переводится на орбиталь e_{2u} . С точки зрения электронной конфигурации это записывается следующим образом:



Для определения симметрии этого состояния надо найти прямое произведение скобок. Однако ясно, что

$$a_{2u}a_{2u} = a_{1g}; \quad e_{1g}e_{1g}e_{1g} = e_{1g}.$$

Следовательно, симметрия результирующего состояния $(a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1$ есть прямое произведение $e_{1g} \cdot e_{2u} = B_{2u} + B_{1u} + E_{1u}$. Симметрия электронных состояний обозначается большими прописными буквами.

Таким образом, первое возбужденное состояние бензола дает три орбитальных состояния, которые соответствуют случайному вырождению. За счет электронного взаимодействия вырождение снимается, и эти состояния располагаются в порядке возрастания энергии B_{2u} , B_{1u} и E_{1u} . Расположение указанных состояний по энергии производится путем сравнения результатов теоретического расчета с экспериментом. Следовательно, первый длинноволновой электронный переход типа ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ в молекуле бензола запрещен по симметрии.

6.3. ПРИНЦИП ФРАНКА – КОНДОНА ДЛЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Прежде чем рассматривать электронные спектры конкретных молекул, познакомимся с одним из важнейших условий, формирующих электронно-колебательные спектры многоатомных молекул, – принципом Франка – Кондона. Он впервые был сформулирован Дж. Франком, обоснован в квантовой механике Э. У. Кондоном и касался электронно-колебательного спектра двухатомной молекулы. Основывался он на адиабатическом приближении, т. е. предполагалось, что в двухатомной молекуле имеются частицы (ядра), которые движутся сравнительно медленно по отношению к электронам. Поэтому во многих задачах механики можно рассматривать движение электронов в поле неподвижных ядер. Формулировка этого принципа выглядела следующим образом: при поглощении света переход электрона из нижнего электронного состояния в верхнее (возбужденное) происходит настолько быстро, что за это время ни скорость ядер, ни положение их в пространстве заметно не изменяется. Применение этого принципа к многоатомным молекулам позволяет понять многие черты формирования электронно-колебательного спектра многоатомной молекулы.

Особенность многоатомной нелинейной молекулы по сравнению с двухатомной состоит в том, что многоатомная молекула имеет $n = 3N - 6$ колебательных степеней свободы в противоположность одной колебательной степени свободы для двухатомной молекулы. Для рассмотрения электронно-колебательных переходов в двухатомной молекуле брались потенциальные кривые нижнего и верхнего электронных состояний на плоскости и проводились вертикальные стрелки, изображающие электронные переходы.

В случае многоатомной молекулы форма потенциальной поверхности значительно сложнее. Она имеет большое число различных минимумов, глубина которых может быть весьма различной. Под минимумами поверхности понимают такие ее точки Q_1, Q_2, \dots, Q_n , в которых $\frac{\partial V}{\partial Q_i} = 0$ для всех

координат, характеризующих расстояния ядер друг относительно друга. Эти точки соответствуют положениям равновесия молекул, которые не могут быть нарушены без воздействия какого-либо внешнего фактора.

Тем не менее иногда пытаются представить потенциальную поверхность геометрически в виде некоторой поверхности в пространстве $n + 1$ измерений. Такое представление позволяет использовать по аналогии выводы, полученные для двухатомных молекул. Для этого произведем сечение многомерной поверхности по одной из нормальных координат, скажем, Q_i . Тогда на плоскости можно рассматривать профиль сечения, некую одномерную потенциальную поверхность, зависящую от одной Q_i

координаты. Таким образом, приходим к полной аналогии с двухатомной молекулой, в которой потенциальная поверхность рассматривается как функция относительного расстояния между атомами.

Наиболее существенные результаты применения принципа Франка – Кондона к многоатомным молекулам можно иллюстрировать при помощи двумерной диаграммы, а при рассмотрении зависимости потенциальной энергии от одной из нормальных координат Q_i можно применять диаграммы $V = V(Q_i)$, аналогичные диаграммам $V = V(q) = V(r - r_e)$ для двухатомных молекул.

Формулировка принципа Франка – Кондона для многоатомной молекулы сохраняется такая же, как и для двухатомной, только добавляется сохранение мгновенной конфигурации ядер, т. е. сохранение ее симметрии. Действительно, если симметрия молекулы не изменяется в процессе электронного возбуждения, то легко видеть, что мгновенная конфигурация ядер, возникшая в результате возбуждения и идентичная равновесной конфигурации ядер основного состояния, должна сохраняться. Это имеет место при переходах из нулевого колебательного состояния, в котором находится большее число молекул при сравнительно низких температурах.

Для многоатомной молекулы существуют колебания полносимметричного и неполносимметричного типа, и они по-разному будут проявляться в электронном спектре. Так как колебания полносимметричного типа не изменяют симметрию равновесного состояния молекул, то они в спектре могут проявляться несколькими квантами при любом сдвиге кривых потенциальной энергии по нормальной координате Q_i^s .

Начальная конфигурация молекулы будет равновесной, если будут возбуждены только полносимметричные колебания. Плотность вероятности пребывания системы в данном состоянии при $\nu'' = 0$ наибольшая при равновесном состоянии между ядрами. На рис. 6.13 стрелкой указан наиболее интенсивный переход $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 2$ из нижнего электронного состояния в верхнее для симметричной координаты Q_i^s .

Положение потенциальной кривой верхнего состояния может быть сдвинуто относительно нижнего состояния на любую величину ΔQ_i^s без изменения симметрии равновесной конфигурации. Поэтому полносимметричные колебания могут проявляться несколькими квантами с различной интенсивностью в полной аналогии с двухатомной молекулой, в которой имеется только одно колебание (с точки зрения симметрии оно полносимметрично). Наряду с переходами, в которых возбуждены полносимметричные колебания, возможны также и переходы между состояниями, в которых возбуждены неполносимметричные колебания. Для неполносимметричных колебаний симметрия равновесной конфигурации

молекулы сохраняется в момент прохождения атомами положения равновесия, и поэтому на диаграмме потенциальных кривых (рис. 6.14) минимумы нижней и верхней потенциальной кривой совпадают подобно тому, как это имеет место для двухатомной молекулы при $r_e'' = r_e'$.

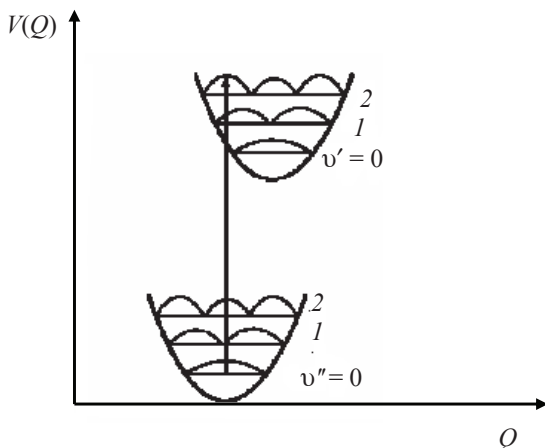


Рис. 6.13. Потенциальные кривые многоатомной молекулы (сечение многомерной кривой по нормальной координате Q_s полностью симметричного колебания)

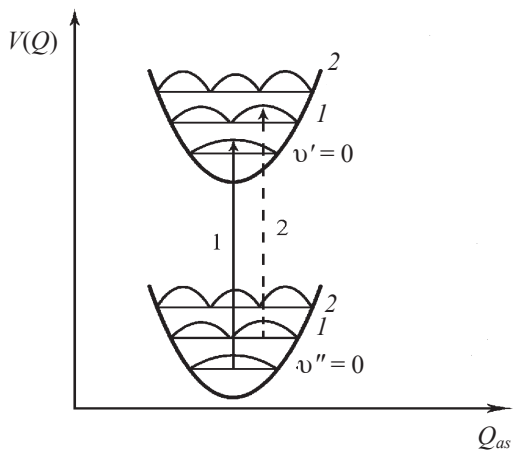


Рис. 6.14. Потенциальные кривые многоатомной молекулы (сечение многомерной кривой по нормальной координате Q_{as} несимметричного колебания)

При одинаковой или близкой форме потенциальных поверхностей наиболее вероятными будут переходы 0–0, 1–1 и т. д., как это показано на рис. 6.14 стрелками 1 и 2. Стрелка 2 указана штрихами, так как интенсивность перехода $\nu'' = 1 \rightarrow \nu' = 1$ будет весьма мала в силу незначительной заселенности уровня $\nu'' = 1$. Переход $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 1$ будет слабым ввиду недостаточного перекрытия волновых функций нижнего и верхнего электронных состояний. Если указанный случай для двухатомных молекул не является типичным, то для многоатомных молекул он является основным наряду со случаем сдвинутых минимумов потенциальной энергии для полносимметричных колебаний.

Если учитывать населенность колебательных уровней (при сравнительно низких температурах заселен в основном нулевой колебательный уровень), то наиболее вероятным будет бесколебательный переход 0–0 и очень слабыми будут последующие переходы для неполносимметричного колебания. Отсюда становится понятным вопрос, почему колебания несимметричного типа проявляются, как правило, одним квантом в электронно-колебательном спектре, а колебания полносимметричного типа могут проявляться многими квантами, давая наблюдаемые повторы (секвенции) полос в спектрах по полносимметричному колебанию (см. спектры поглощения бензола и др.). Что касается полносимметричных колебаний, то их активность в электронном спектре и число наблюдаемых электронно-колебательных полос определяются взаимным расположением потенциальных кривых основного и возбужденного состояний. Для одной и той же многоатомной молекулы число наблюдаемых полос различно для разных типов полносимметричных колебаний, что связано с неодинаковым возмущением электронной оболочки молекул при данных колебаниях. Одни полносимметричные колебания могут давать небольшое число слабых колебательных полос в спектре, а другие – большую последовательность полос в зависимости от величины сдвига минимума потенциальной кривой по полносимметричной координате Q_i^s .

Изложенные выше положения можно получить из квантово-механического рассмотрения. Вероятность дипольного перехода пропорциональна квадрату матричного элемента M_{ik} дипольного момента перехода, который выражается через волновые функции двух комбинирующих состояний i и k следующим образом:

$$M_{ik} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^*(r, R) \hat{p}(r, R) \Psi_k(r, R) dr dR, \quad (6.8)$$

где $\hat{p}(r, R)$ – оператор дипольного момента перехода; dr и dR – элементы объема электронных и ядерных координат $\Psi_i^*(r, R)$ и $\Psi_k(r, R)$ – волновые функции комбинирующих состояний.

Выражение (6.8) можно использовать как для чисто электронного перехода, если под Ψ_k и Ψ_i подразумевать электронные волновые функции, так и для электронно-колебательных (вибронных) переходов, если в качестве Ψ_k и Ψ_i взять вибронные волновые функции, т. е.

$$\Psi_i(r, R) = \Psi_{\text{эл}}^{(i)} \cdot \varphi_{\text{кол}}^{(i)}. \quad (6.9)$$

Имея в виду тот факт, что полный дипольный момент молекулы зависит от движения электронов и ядер, можно записать, что

$$\vec{p} = \vec{p}_{\text{эл}} + \vec{p}_{\text{яд}}. \quad (6.10)$$

Подставив значения волновых функций (6.9) и дипольного момента (6.10) в выражение (6.8), для M_{ik} получим

$$\begin{aligned} M_{ik} &= \int \Psi_{\text{эл}}^i \cdot \varphi_{\text{кол}}^i \cdot \hat{p}_{\text{эл}} \cdot \Psi_{\text{эл}}^k \cdot \varphi_{\text{кол}}^k \cdot drdR + \\ &+ \int \Psi_{\text{эл}}^i \cdot \varphi_{\text{кол}}^i \cdot \hat{p}_{\text{яд}} \cdot \Psi_{\text{эл}}^k \cdot \varphi_{\text{кол}}^k \cdot drdR = \\ &= \int \Psi_{\text{эл}}^i \cdot \hat{p}_{\text{эл}} \cdot \Psi_{\text{эл}}^k \cdot dr \int \varphi_{\text{кол}}^i \cdot \varphi_{\text{кол}}^k \cdot dR + \\ &+ \int \Psi_{\text{эл}}^i \cdot \Psi_{\text{эл}}^k \cdot dr \int \varphi_{\text{кол}}^i \cdot \hat{p}_{\text{яд}} \cdot \varphi_{\text{кол}}^k \cdot dR. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Функции φ и Ψ для простоты берутся действительными. Вследствие ортогональности волновых функций различных электронных состояний получим

$$\int \Psi_{\text{эл}}^i \cdot \Psi_{\text{эл}}^k dr = 0, \quad (6.12)$$

$$\int \Psi_{\text{эл}}^i \cdot \hat{p}_{\text{эл}} \cdot \Psi_{\text{эл}}^k dr = M_{ik}^{0-0}, \quad (6.13)$$

где M_{ik}^{0-0} – матричный элемент чисто электронного перехода. После упрощений выражение (6.11) можно окончательно записать следующим образом:

$$M_{ik} = M_{ik}^{0-0} \int \varphi_{\text{кол}}^i \cdot \varphi_{\text{кол}}^k \cdot dR. \quad (6.14)$$

Соотношение (6.14) является квантово-механическим выражением принципа Франка – Кондона для многоатомных молекул и показывает, что вероятность вибронного перехода будет тем больше, чем сильнее наложение колебательных волновых функций комбинирующих электронных состояний. Интеграл в (6.14) называется интегралом наложения колебательных функций в i -м и k -м электронных состояниях. Этот интеграл характеризует распределение интенсивности в спектре между разными колебательными состояниями внутри одноэлектронного перехода (при по-

глощении света из основного электронного состояния ($i = 0$) на первое возбужденное состояние ($k = 1$). Для того чтобы интеграл Кондона не был равен нулю при изменении колебательного квантового числа ν , необходимо, чтобы волновые функции $\Psi_{\text{эл}}^i$ и $\Phi_{\text{кол}}^k$ были решениями разных уравнений. Это условие выполняется, если при электронном возбуждении смещаются положения равновесия ядер по данной координате.

Приближение Кондона удовлетворительно описывает большое число вибронных переходов с участием полносимметричных колебаний в спектрах с разрешенным чисто электронным переходом. В этом случае матричный элемент дипольного момента электронного перехода определяется при равновесном положении ядер.

Выражение (6.14) и есть квантово-механическая формулировка принципа Франка – Кондона. Оно приводит к тому же качественному результату, что и полуклассический принцип Франка. Наиболее вероятны переходы, изображаемые на схемах прямыми стрелками. Кроме того, выражение (6.14) позволяет правильно количественно описывать распределение интенсивностей в вибронном спектре. При этом должно выполняться приближение Кондона, т. е. предполагается, что взаимодействие электронного движения с колебательным незначительно. Это необходимо, чтобы можно было представить каждую вибронную волновую функцию в виде произведения $\Psi_{\text{эл}} \cdot \Phi_{\text{кол}}$, т. е. должно выполняться приближение Борна – Оппенгеймера. Затем следует предположение, что дипольный момент чисто электронного перехода M_{ik}^{0-0} не зависит от колебательных координат, а взаимодействие нормальных колебаний в обоих электронных состояниях между собой незначительно.

Отметим ряд частных случаев, следующих из принципа Франка – Кондона. Если потенциальные кривые не смещаются и не деформируются при электронном возбуждении, то колебательные волновые функции нижнего и верхнего электронных состояний идентичны. В силу ортонормированности волновых функций разрешены будут только переходы, при которых $\nu' = \nu''$, т. е. интеграл вида (6.14) будет отличен от нуля. При достаточно низких температурах, когда молекулы будут находиться на нулевом колебательном уровне, в спектре будут наблюдаться только 0–0-переходы. При незначительном сдвиге потенциальных поверхностей будет наблюдаться довольно интенсивный 0–0-переход и слабые колебательные спутники. При этом в электронно-колебательном спектре должны быть активны только полносимметричные колебания.

Отметим, что правила отбора, выведенные из рассмотрения свойств интеграла, могут нарушаться, если предположение о независимости интеграла от колебательных координат не выполняется. Учет этой зависи-

мости может быть весьма существенным (особенно для больших запасов колебательной энергии, а также в силу малости электронного момента перехода или его запрещенности по симметрии). Предположение о разделении полной электронно-колебательной функции на множители, зависящие от электронных и ядерных координат, справедливо лишь при малых запасах колебательной энергии, когда справедливо гармоническое приближение. При больших запасах колебательной энергии взаимодействие различных колебаний может быть настолько велико, что произвести разделение ядерных и электронных координат невозможно.

Выше были рассмотрены переходы между электронными состояниями, для которых симметрия равновесной конфигурации одинакова. Однако возможны случаи, когда при возбуждении она изменяется. В случае понижения симметрии одного из комбинирующих состояний может увеличиться число возможных переходов, особенно для вырожденных состояний, когда эти состояния расщепляются (в силу их неустойчивости) и получают равновесные конфигурации более низкой симметрии. Известно, что чем ниже симметрия молекулы, тем более богат колебаниями ее электронно-колебательный спектр.

6.4. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

6.4.1. Адиабатическое приближение

В предыдущем пункте при изложении принципа Франка – Кондона электронно-колебательная волновая функция была представлена в виде произведения электронной волновой функции на колебательную волновую функцию. Данным методом пользуются особенно часто, обычно при решении многоэлектронной задачи для нахождения электронных и электронно-колебательных уровней энергии молекулы, так как решение этой задачи методами квантовой механики не представляется возможным в силу ее сложности. Поэтому при рассмотрении электронно-колебательных состояний и спектров многоатомных молекул, как правило, используют различные модельные представления, которые основываются на известных физических закономерностях, позволяющих упростить задачу. Задача нахождения электронных состояний должна быть сравнительно простой, а сами решения – достаточно точными и наглядными.

Основой такого подхода является адиабатическая теория, использующая относительную малость массы электрона по сравнению с массой ядер (масса электрона в 1846 раз меньше массы самого легкого ядра ато-

ма водорода). Существенное различие в массах электронов и ядер приводит к тому, что скорости движения электронов (их кинетическая энергия) во много раз больше скоростей движения ядер. Поэтому решать задачу о движении электронов можно с достаточно высокой точностью в приближении покоящихся ядер. Результат такого решения в большинстве случаев хорошо удовлетворяет опыту (эксперименту). Таким образом, в адиабатическом приближении задачи о движении электронов и ядер в молекуле разделяются. Пределы применимости указанного подхода определяются соотношением энергий колебаний и разности энергий различных электронных состояний. Если энергия колебаний молекулы больше или сравнима по порядку величины с разностью энергий электронных состояний, то адиабатический подход к рассмотрению таких электронно-колебательных состояний неприменим, и необходимо привлекать более общие неадиабатические методы решения таких задач.

В адиабатическом приближении электронно-колебательная волновая функция в силу разделения электронного и колебательного движений представляется в виде произведения волновых функций, описывающих электронное (e) и колебательное (v) движения:

$$\Psi_{ev}(r, R) = \Psi_e(r, R)\varphi_v(R), \quad (6.15)$$

где r и R – электронные и ядерные координаты соответственно. В рамках этого приближения в силу медленности ядерных движений электронная волновая функция зависит от ядерных координат R как от параметров. Физический смысл этой зависимости заключается в том, что для каждой конфигурации ядер, совершающих медленные по сравнению с электронами движения, стационарные состояния электронов в принципе различны. Параметрическая зависимость электронной волновой функции $\Psi_e(r, R)$ от ядерных координат в адиабатическом приближении определяется оператором электронно-колебательного взаимодействия, входящим в потенциальную энергию взаимодействия электронов и ядер $V(r, R)$. Действительно, запишем гамильтониан молекулы в виде

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_\alpha + V(r, R) = \hat{T}_e + \hat{T}_\alpha + V_{ee} + V_{e\alpha} + V_{\alpha\alpha}, \quad (6.16)$$

где \hat{T}_e и \hat{T}_α – операторы кинетической энергии электронов и ядер соответственно, а V_{ee} , $V_{e\alpha}$ и $V_{\alpha\alpha}$ – потенциальные энергии взаимодействия электронов, электронов и ядер, ядер между собой. Уравнение Шрёдингера запишется в виде

$$\hat{H}\Psi_{ev} = E_{ev}\Psi_{ev}. \quad (6.17)$$

С учетом ранее приведенного вида электронно-колебательной волновой функции (6.15) получим равенство

$$\varphi_{\nu} \hat{T}_e \Psi_e + T_{\alpha} \varphi_{\nu} \Psi_e + V(r, R) \Psi_e \varphi_{\nu} = E_{e\nu} \Psi_e \varphi_{\nu}, \quad (6.18)$$

где $V(r, R)$ – общая потенциальная энергия. Это равенство можно преобразовать к системе дифференциальных уравнений вида

$$\begin{cases} [\hat{T}_e + V(r, R) + \hat{Z}] \Psi_e = E_e(r) \Psi_e, \\ [\hat{T}_{\alpha} + E_e(r)] \varphi_{\nu} = E_{e\nu} \varphi_{\nu}, \end{cases} \quad (6.19)$$

где оператор неадиабатичности \hat{Z} определяется выражением

$$\varphi_{\nu} \hat{Z} \Psi_e = \hat{T}_{\alpha} \Psi_e \varphi_{\nu} - \Psi_e \hat{T}_{\alpha} \varphi_{\nu}. \quad (6.20)$$

Адиабатическое приближение соответствует пренебрежению оператором неадиабатичности \hat{Z} в (6.19). Тогда приходим к задаче о движении электронов в поле неподвижных ядер

$$[\hat{T}_e + V(r, R)] \Psi_e = E_e(r) \Psi_e \quad (6.21)$$

и задаче о движении ядер

$$[\hat{T}_{\alpha} + E_e(r)] \varphi_{\nu} = E_{e\nu} \varphi_{\nu}, \quad (6.22)$$

где роль потенциальной энергии $E_e(r)$ играет величина $E_e(r)$ из решения чисто электронной задачи (6.21), характеризующая полную энергию молекулы в зависимости от ее геометрии и называемая потенциальной поверхностью многоатомной молекулы.

Если ограничиться дипольным приближением при рассмотрении спектров поглощения молекул, то вероятность электронно-колебательного перехода в этом приближении определяется матричным элементом дипольного момента молекулы для комбинирующих электронно-колебательных состояний. Так как оператор дипольного момента молекулы состоит из операторов дипольных моментов электронов и ядер, т. е.

$$\hat{p}(r, R) = \hat{p}_e(r) + \hat{p}_{\alpha}(R), \quad (6.23)$$

то в адиабатическом приближении будем иметь

$$\begin{aligned} \langle t, \nu' | \hat{p} | s, \nu'' \rangle &= \int \Psi'_{\nu''}(r, R) \hat{p}(r, R) \Psi_{\nu''}(r, R) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \int \Psi'_{\nu''}(Q') \bar{p}_{ts} \Psi_{\nu''}(Q'') dQ, \end{aligned} \quad (6.24)$$

где

$$\bar{p}_{ts}(Q) = \int \Psi_t(r, Q') \hat{p}_e(r) \Psi_s(r, Q'') dV. \quad (6.25)$$

В выражении (6.24) переходим от ядерных координат R к нормальным Q'' и Q' в комбинирующих электронных состояниях s и t соответственно. В матричном элементе дипольного момента (6.24) сохранен только член, соответствующий электронной составляющей дипольного момента, так как в адиабатическом приближении матричные элементы от ядерной составляющей дипольного момента $\bar{p}_\alpha(R)$ описывают колебательные переходы в рамках данного электронного состояния. Действительно,

$$\begin{aligned} & \int \Psi_{v'}(r, R) \hat{p}(R) \Psi_{v''}(r, R) d\tau_1 d\tau_2 = \\ & = \int \Psi_{v'}(R) \hat{p}(R) \Psi_{v''}(R) \left[\int \Psi_t(r, R) \Psi_s(r, R) d\tau_1 \right] d\tau_2 = \\ & = \delta_{ts} \int \Psi_{v'}(r) \hat{p}(r) \Psi_{v''}(r) d\tau_2, \end{aligned}$$

где в силу ортонормированности электронных волновых функций различных электронных состояний интеграл по электронным координатам, заключенный в квадратные скобки, равен δ_{ts} .

Таким образом, в адиабатическом приближении вероятность электронно-колебательных переходов определяется интегралом наложения (6.24) колебательных волновых функций $\Psi_{v'}$ и $\Psi_{v''}$ комбинирующих электронных состояний с весом $\bar{p}_{ts}(Q)$. Матричные элементы (6.24) для данных комбинирующих электронных состояний t и s являются функцией колебательных квантовых чисел v' , v'' , т. е. колебательных энергий $E_{v''}$ и $E_{v'}$, а точнее, их разности $E_{v'} - E_{v''}$, поэтому эти интегралы описывают распределение интенсивности в электронно-колебательном спектре.

Если ограничиться так называемым грубым адиабатическим приближением, которое называют приближением Франка – Кондона, и считать, что электронная часть волновой функции (6.15) не зависит от ядерных координат и определяется при равновесной геометрии ядер, т. е. принять ее равной $\Psi_e(r, R) = \Psi_e(r, 0) = \Psi_e(r)$, то выражение (6.24) преобразуется к виду

$$\langle t, v' | \bar{p} | s, v'' \rangle = \bar{p}_{ts} \int \Psi_{v'}(Q') \Psi_{v''}(Q'') dQ. \quad (6.26)$$

В приближении Франка – Кондона весовой множитель \bar{p}_{ts} уже не зависит от ядерных координат и характеризует вероятность чисто электронного перехода. Колебательная структура электронно-колебательного перехода определяется интегралами Франка – Кондона, как это было рассмотрено в п. 6.3.

6.4.2. Учет электронно-колебательного взаимодействия. Эффект Герцберга – Теллера

Проблема учета электронно-колебательного взаимодействия в рамках адиабатического приближения при расчете колебательной структуры электронных переходов была рассмотрена еще в 1930-х гг. Г. Герцбергом и Э. Теллером.

Пусть оператор, описывающий взаимодействие электронов и ядер, равен

$$V_{e\alpha} = \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{Z_{i\alpha}}, \quad (6.27)$$

где суммирование ведется по всем электронам и ядрам. Представим этот оператор в виде ряда Тейлора по координатам ядер в точке равновесия конфигурации молекулы, когда $R_{\alpha} = R_{\alpha 0}$:

$$V_{e\alpha} = V_{e\alpha}(r_i, R_{\alpha 0}) + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial V_{e\alpha}}{\partial R_{\alpha}} \right|_{R_{\alpha} = R_{\alpha 0}} (R_{\alpha} - R_{\alpha 0}) + \dots \quad (6.28)$$

В нормальных координатах выражение (6.28) запишется в следующем виде:

$$V_{e\alpha}(r, Q) = V_{e\alpha}(r, 0) + \sum_k \left. \frac{\partial V_{e\alpha}}{\partial Q_k} \right|_{Q_k = 0} Q_k + \dots \quad (6.29)$$

Следует иметь в виду, что выражения (6.28) и (6.29) справедливы только тогда, когда выполняется условие

$$|r_i - R_{\alpha 0}| > |R_{\alpha} - R_{\alpha 0}|, \quad (6.30)$$

т. е. амплитуды колебаний ядер много меньше расстояний от электронов до ядер. Используя выражение (6.29), получаем для электронной части адиабатического гамильтониана молекулы характерное для теории возмущений выражение

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(r_i) + V_{ee}(r_i, r_j) + V_{e\alpha}(r_i, 0) + V', \quad (6.31)$$

где V' – оператор возмущения, который имеет вид

$$V' = \sum_k \left. \frac{\partial V_{e\alpha}}{\partial Q_k} \right|_{Q_k = 0} Q_k + \dots = \sum_k A_k Q_k + \dots \quad (6.32)$$

Если рассматривать колебательные состояния молекулы, расположенные вблизи минимума потенциальной поверхности, то в операторе воз-

мушения (6.32) можно ограничиться первым, линейным по нормальным координатам, членом. В этом случае для невырожденных электронных состояний электронная составляющая электронно-колебательной волновой функции с учетом членов первого порядка малости по теории возмущений равна

$$\Psi_t(r, Q) = \Psi_t(r, 0) + \sum_{u \neq t} \sum_k \frac{\langle u | A_k^t | t \rangle}{E_{et}^0 - E_{eu}^0} Q_k^t \Psi_u(r, 0). \quad (6.33)$$

В выражении (6.33) индекс t у оператора A_k^t и нормальных координат Q_k^t показывает, что нормальные координаты берутся в электронном состоянии t . Таким образом, вибронные переходы, запрещенные по симметрии в кондоновском приближении, могут быть разрешены в более точном, учитывающем электронно-колебательное взаимодействие, герцберг-теллеровском приближении.

Действительно, подставив электронную волновую функцию в виде (6.33) в (6.24), получим для матричного элемента дипольного момента перехода следующее выражение:

$$\begin{aligned} \langle t, v' | \hat{p} | s, v'' \rangle &= \\ &= \langle t | \hat{p} | s \rangle \left(\langle v' | v'' \rangle + \sum_k F_{stk} \langle v' | Q_k^t | v'' \rangle + \sum_k F_{tsk} \langle v' | Q_k^s | v'' \rangle \right), \end{aligned} \quad (6.34)$$

где

$$\begin{aligned} F_{stk} &= \sum_{u \neq t} \frac{\langle t | A_k^t | u \rangle \langle u | \hat{p} | s \rangle}{E_{et}^0 - E_{eu}^0} \frac{1}{\langle t | \hat{p} | s \rangle}, \\ F_{tsk} &= \sum_{u \neq s} \frac{\langle t | \hat{p} | u \rangle \langle u | A_k^s | s \rangle}{\langle t | \hat{p} | s \rangle} \frac{1}{E_{es}^0 - E_{eu}^0}. \end{aligned}$$

Если переход запрещен по симметрии (или вероятность его близка к нулю), т. е. $\langle t | \hat{p} | s \rangle \approx 0$, то первый член в (6.34), соответствующий кондоновскому приближению, будет равен нулю (или очень мал). Однако следующие, герцберг-теллеровские, члены пропорциональны интегралам типа $\langle u | \hat{p} | s \rangle$ и $\langle t | \hat{p} | u \rangle$, т. е. вероятностям переходов $s \rightarrow u$ или $u \rightarrow t$, которые могут быть отличны от нуля, и они дадут ненулевые вклады в полную вероятность перехода. Таким образом, переход из состояния s в t происходит как бы через промежуточное виртуальное состояние u , смешанное вибронно с одним из комбинирующих состояний s или t .

Если рассматривается электронно-колебательный переход между электронными состояниями, одно из которых основное, скажем, s , то выражение (6.33) несколько упрощается. Как правило, можно не учитывать вибронное возмущение основного электронного состояния, например s , по сравнению с возбужденным, так как обычно $(E_{es}^0 - E_{eu}^0) \gg (E_{et}^0 - E_{eu}^0)$. В этом случае получаем из (6.34), так как $F_{stk} \approx 0$,

$$\langle t, \nu' | \hat{p} | s, \nu'' \rangle = \langle t | \hat{p} | s \rangle \left(\langle \nu' | \nu'' \rangle + \sum_k F_{stk} \langle \nu' | Q_k^t | \nu'' \rangle \right). \quad (6.35)$$

Таким образом, видим, что в герцберг-теллеровском приближении колебательная структура электронных спектров определяется не только интегралами Франка – Кондона, как в кондоновском, но еще и интегралами наложения колебательных волновых функций герцберг-теллеровского типа

$$\int \Psi_{\nu'}(Q') f(Q) \Psi_{\nu''}(Q'') dQ, \quad (6.36)$$

где $f(Q) = \prod_i \varphi_{\nu_i}(Q_i^s)$, а φ_{ν_i} – осцилляторная функция, соответствующая

i -й нормальной координате в s -м электронном состоянии.

Таким образом, учет электронно-колебательного взаимодействия уже в рамках адиабатического приближения приводит к «перемешиванию» электронных состояний, полученных в приближении Франка – Кондона. Следовательно, вибронные переходы, запрещенные по симметрии в кондоновском приближении, могут быть разрешены в более точном, учитывающем электронно-колебательные взаимодействия, герцберг-теллеровском приближении. В результате примешивания (под воздействием колебательного возмущения) состояний, моменты перехода в которые из основного велики, часть интенсивности этих переходов как бы передается вибронным переходам из основного в рассматриваемое электронное состояние (и из него в основное состояние). Механизм Герцберга – Теллера поэтому часто называют вибронным заимствованием интенсивности.

В качестве примера рассмотрим применение формулы (6.35) для интерпретации спектра поглощения бензола в ультрафиолетовой области (см. п. 6.6), соответствующей переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$. Этот переход запрещен по симметрии; следовательно, первый член в формуле (6.35) равен нулю. Второй член в формуле (6.35) отличен от нуля. Теоретико-групповой анализ показывает, что второй член отличен от нуля только в том случае, если электронное состояние t имеет симметрию E_{1u} , а опе-

ратор A_k^t – симметрию e_{2g} (оператор имеет ту же симметрию, что и нормальное колебание Q_k). Это означает, что колебания симметрии e_{2g} осуществляют смешивание состояний ${}^1B_{2u}$ с состоянием ${}^1E_{1u}$, переход в которое из основного разрешен.

6.5. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

По виду электронные спектры можно подразделить на сплошные, диффузные (полосатые) и дискретные. Сплошные спектры представляют собой одну колоколообразную полосу шириной порядка нескольких тысяч см^{-1} , лишенную каких-либо деталей колебательной структуры.

Спектры поглощения и флуоресценции 3,6-тетраметиламинофталимида в парах и в растворе пропилового спирта при комнатной температуре приведены на рис. 6.15, *а*. Поглощение в парах и растворах не изменяется, если судить о форме кривой, за исключением положения максимума полосы, который в растворе значительно сдвигается в красную сторону.

Диффузные спектры представляют собой одну или несколько полос шириной сотни см^{-1} , на которых заметны детали их колебательной структуры. Примерами могут служить спектры молекул в газах при комнатной температуре, жидкостях и твердых телах.

Спектр поглощения 9,10-диаллилантрацена в глицерине при комнатной температуре приведен на рис. 6.15, *б*. Спектр обнаруживает явно полосатую структуру с расстоянием между максимумами полос, равным примерно 1400 см^{-1} . Эта величина соответствует полносимметричному колебанию типа a_g молекулы антрацена, равному 1405 см^{-1} .

Дискретные спектры (обычно их называют квазилинейчатыми) с шириной линий несколько см^{-1} , наблюдаются для газовых молекул при низких давлениях или в охлажденных потоках, а также в жидкостях или кристаллах при низких и сверхнизких температурах. Спектр возбуждения (поглощения) молекулы 1,3-аминофталимида, охлажденной в сверхзвуковом потоке, приведен на рис. 6.15, *в*. По своей структуре этот спектр молекулы аналогичен дискретному спектру атома. Квазилинии имеют ширину $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$. Особенно одна из них (212 см^{-1}) имеет высокую интенсивность и повторяется в спектре несколькими квантами в комбинации с частотой $0\text{--}0$ -перехода ($\tilde{\nu}_{0-0} = 26\,563 \text{ см}^{-1}$).

Рассмотрим образование сплошных полос поглощения и испускания многоатомной молекулы, анализируя рис. 6.16.

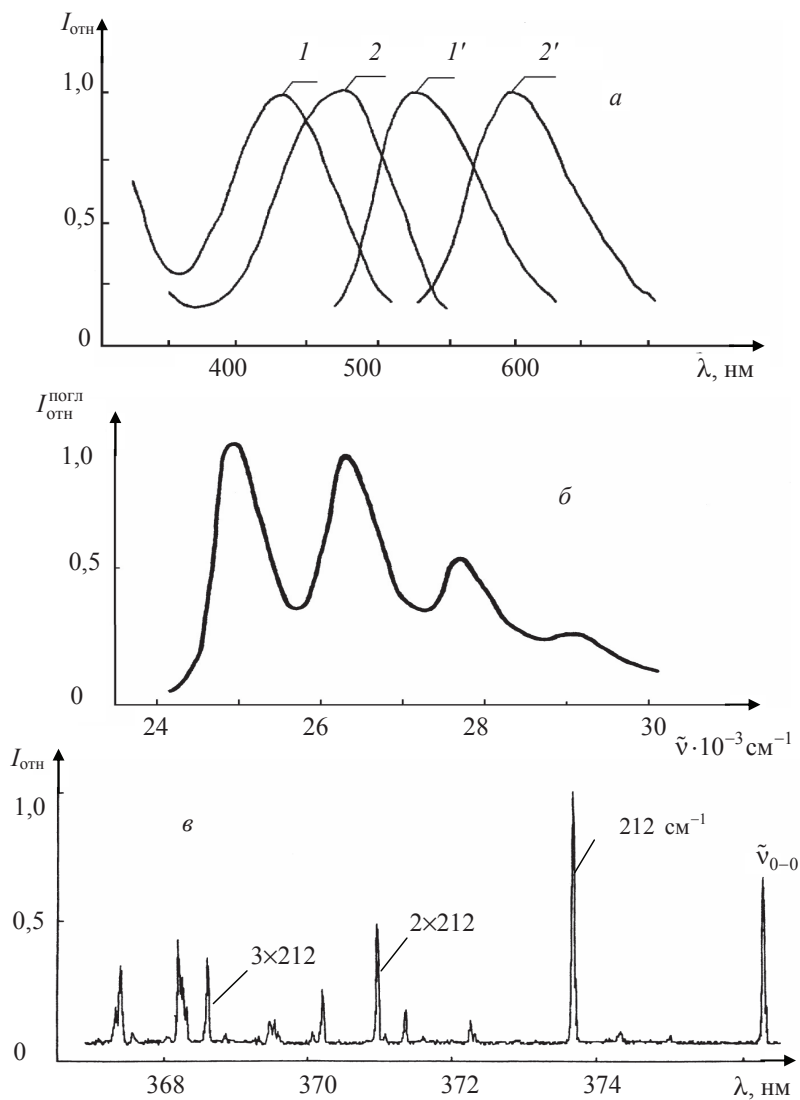


Рис. 6.15. Электронные спектры поглощения многоатомных молекул:
a – спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (1', 2')
 3,6-тетраметиламинофталимида в парах (1, 1') и в растворе (2, 2');
б – спектры поглощения 9,10-диаллилантрацена в этиловом спирте
 при комнатной температуре; *в* – спектр возбуждения (поглощения)
 молекулы триаминофталимида, охлажденной в сверхзвуковой струе

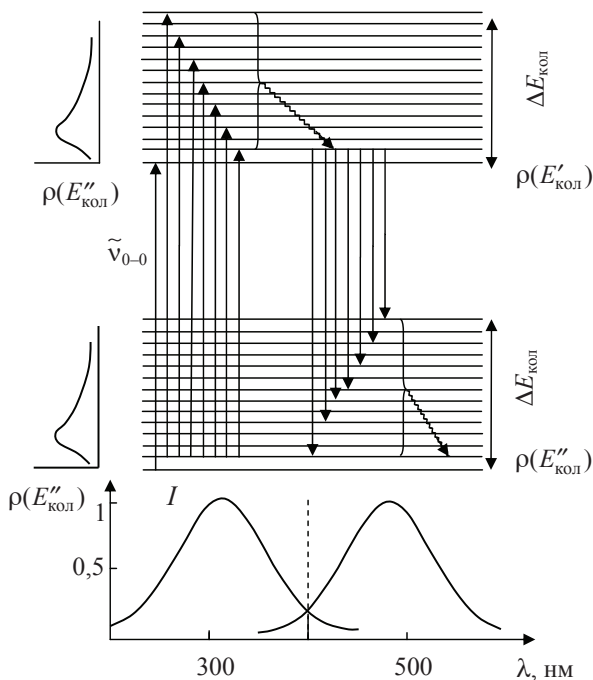


Рис. 6.16. Схема образования сплошных спектров поглощения и испускания многоатомных молекул. Волновой стрелкой указана внутримолекулярная релаксация

На нем приведены самое нижнее электронное состояние $E''_{эл}$ и верхнее возбужденное электронное состояние $E'_{эл}$ со своими колебательными подуровнями энергии. Для наглядности колебательные уровни отмечены дискретными отрезками прямых линий. С учетом взаимодействия колебательные уровни могут перекрываться, образуя квазинепрерывную последовательность.

Слева приведены функции, характеризующие населенности колебательных подуровней нижнего ($E''_{эл}$) и верхнего ($E'_{эл}$) электронного состояний. Эти функции обладают максимумами, положение которых зависит от температуры. С понижением температуры они смещаются вниз, демонстрируя тот факт, что при этом наиболее вероятно заселение самых низких колебательных подуровней. Сплошные полосы поглощения и испускания, соответствующие переходам между нижним и верхним (возбужденным) электронными состояниями, образуются следующим

образом. Рассмотрим переходы с одного из колебательных подуровней $E''_{\text{кол}}$ нижнего состояния на всю совокупность колебательных подуровней $E'_{\text{кол}}$ верхнего электронного состояния, что соответствует сравнительно низкой температуре.

Эти переходы указаны вертикальными стрелками снизу вверх. Контур полосы передает зависимость вероятности поглощения от величины кванта падающего излучения с учетом населенности нижнего колебательного подуровня. Для простоты рассмотрим переходы с одного нижнего колебательного подуровня. Будем представлять энергию падающего кванта как энергию чисто электронного перехода $h\nu_{0-0}$ и энергию колебательных квантов $E'_{\text{кол}}$ верхнего электронного состояния. Кривая поглощения передает зависимость вероятности поглощения молекулы от величины избытка колебательной энергии $\Delta E'_{\text{кол}}$. Длинноволновая граница полосы будет соответствовать частоте чисто электронного перехода $\tilde{\nu}_{0-0}$. На рис. 6.16 этой частоте соответствует точка пересечения кривых поглощения и испускания. При обычных температурах функция распределения молекул по колебательным подуровням имеет достаточную ширину. В условиях теплового равновесия эта функция выражается формулой Больцмана

$$\rho(E)dE = c(T)g(E)e^{-E/kT}dE, \quad (6.37)$$

где $\rho(E)$ – функция распределения, а $\rho(E)dE$ – доля молекул от общего числа n , приходящаяся на узкий участок энергии dE ; $g(E)$ – статистический вес уровня, равный числу возможных независимых состояний молекулы в единичном интервале энергий; $c(T)$ – нормирующий множитель.

Если $g(E)$ есть линейная функция от E , то функция Больцмана имеет максимум (рис. 6.17). Чем выше температура, тем к более высоким значениям колебательной энергии $E_{\text{кол}}$ передвигается максимум кривой распределения, а сама кривая расширяется. Пусть для примера поглощаются различные кванты. Тогда интенсивность поглощения как функция частоты, т. е. спектр поглощения, будет определяться населенностью исходных колебательных подуровней и вероятностью поглощения. В этом случае спектральное распределение интенсивности в полосе поглощения будет воспроизводить зависимость вероятности поглощения от величины поглощаемого кванта.

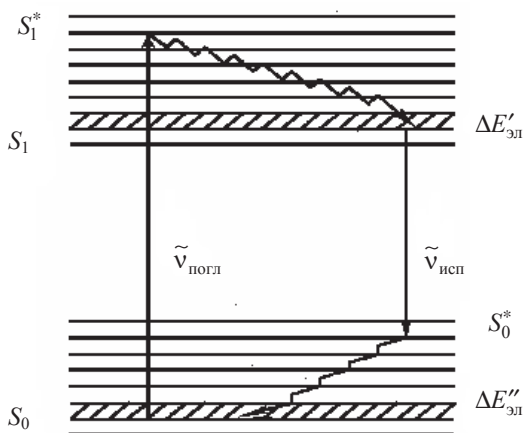


Рис. 6.17. Четырехуровневая схема поглощения и испускания света многоатомной молекулой.

Заштрихованная часть – наиболее вероятное квазистационарное ($\Delta E'_{эл}$) и стационарное ($\Delta E''_{эл}$)

значение колебательной энергии молекулы после релаксации

В действительности, согласно принципу Франка – Кондона, возможен не один переход с каждого колебательного подуровня, а совокупность переходов с поглощением различных квантов и с различной вероятностью. Эти переходы будут группироваться вокруг кванта, поглощающего с максимальной вероятностью, что будет соответствовать максимуму спектра поглощения. Экспериментально наблюдаемые сплошные полосы поглощения качественно соответствуют кривой на рис. 6.16. Аналогично при переходах с излучением с определенного верхнего колебательного подуровня возбужденного электронного состояния $E'_{эл}$ должна испускаться широкая полоса, соответствующая переходам на различные колебательные подуровни нижнего электронного состояния $E''_{эл}$. Коротковолновая часть полосы испускания лежит на границе $\nu_{0-0} + E'_{кол}$. При сравнительно низких температурах, когда заселен только нижний колебательный подуровень верхнего состояния, коротковолновая часть полосы люминесценции будет лежать на границе $\tilde{\nu}_{0-0}$. Обычно полосы поглощения и испускания зеркально симметричны и частота чисто электронного перехода находится вблизи точки пересечения кривых поглощения и испускания. При поглощении с термически возбужденных коле-

бательных подуровней нижнего состояния возникают частоты $\tilde{\nu} < \tilde{\nu}_{0-0}$, поэтому кривые спектров поглощения и испускания перекрываются. В пределе при очень низких температурах порядка 4,2 К спектры имели бы одну общую точку соприкосновения, которая равнялась бы частоте чисто электронного перехода $\tilde{\nu}_{0-0}$.

Таким образом, приведенные качественные рассуждения об образовании сплошных спектров приводят к четырехуровневой схеме (см. рис. 6.17) поглощения и испускания света многоатомной молекулой. Суть этой схемы заключается в следующем. Молекула, поглотив квант света, переходит из основного состояния S_0 в нестационарное франк-кондоновское возбужденное состояние S_1^* .

Рассмотрим только самое низкое возбужденное состояние $E'_{\text{эл}}$. Оно безызлучательно релаксирует (перестраивается) в стационарное возбужденное состояние с меньшей энергией S_1 . Затем происходит излучательный переход $S_1 \rightarrow S_0^*$, после чего образовавшееся франк-кондоновское состояние S_0^* безызлучательно релаксирует в стационарное основное состояние S_0 . Релаксационные процессы, на рис. 6.17 обозначенные волнистыми стрелками $S_1^* \rightarrow S_1$ и $S_0^* \rightarrow S_0$, обусловлены несоответствием изменившегося электронного распределения в молекуле после акта поглощения (излучения) кванта света ядерной конфигурации, не успевшей, согласно принципу Франка – Кондона, перестроиться при электронном переходе. Поэтому молекула релаксирует так, чтобы строение электронной оболочки согласовывалось с ядерной конфигурацией (расположением ядер в соответствии с состояниями S_0^* и S_0). Естественно, что такая перестройка должна быть облегчена у молекул более легких, отличающихся сравнительно подвижной структурой ядерного скелета.

Идея размытия структуры электронно-колебательных (вибронных) спектров многоатомных молекул была выдвинута А. Н. Терениным и связана со взаимодействием между нормальными колебаниями, которые приводят к установлению квазиравновесного состояния, соответствующего некой температуре среды. К внутримолекулярным релаксациям будем относить изменение энергии электронного состояния валентных электронов, участвующих в выделенном электронном переходе.

Все релаксации протекают при нарушении борн-оппенгеймеровского разделения, так как любая передача энергии с одного нормального колебания на другое связана с участием электромагнитных сил, а любое изменение состояния электронного облака – с изменением равновесной конфигурации молекулы. Однако в большинстве случаев колебательные ре-

лаксации рассматриваются отдельно от электронных, хотя это и неправомерно.

В результате колебательных релаксаций частоты, амплитуды, фазы и формы нормальных колебаний, которые оказались в новом франк-кондоновском состоянии, преобразуются в новые, отвечающие конечному стационарному состоянию молекулы. Этот процесс сводится к перераспределению между всеми нормальными колебаниями избытка колебательной энергии. Этот избыток образовался на оптически активных колебаниях вследствие изменения равновесной конфигурации молекулы, вызванного электронным переходом. Возможность протекания колебательных релаксаций в пределах одного электронного состояния позволяет иногда рассматривать эти релаксации отдельно от электронных.

Взаимодействие между нормальными колебаниями, которые являются причиной колебательных релаксаций, обусловлено зависимостью квазиупругих свойств химических связей от смещения атомов в молекуле. Участие одной из химических связей в молекуле в нескольких колебаниях определяет появление взаимодействия между этими колебаниями, а также их ангармоничность. Величина взаимодействия возрастает с увеличением амплитуды соответствующего нормального колебания (отступление от гармоничности). Этот факт вместе с увеличением плотности колебательных состояний в связи с увеличением номера n нормального колебания определяет быстрый рост вероятности W колебательных релаксаций при увеличении запаса колебательной энергии молекулы в результате поглощения фотона.

Исходные по отношению к вибронному переходу колебательные состояния многоатомных молекул в большинстве случаев равновесны в смысле распределения энергии по колебательным степеням свободы.

Конечные франк-кондоновские состояния по отношению к оптическому переходу осуществляются как неравновесные, поскольку оптически активные колебания изменяют при вибронном переходе свою энергию вследствие изменений равновесных конфигураций молекулы по соответствующим координатам. Оптически неактивные колебания сохраняют при этом свою энергию неизменной, образуя некий «тепловой резервуар», поглощающий избыток колебательной энергии оптически активных колебаний. При высоких значениях колебательной энергии, получаемых оптически активными колебаниями во франк-кондоновских состояниях, и при достаточной их ангармоничности эти колебания вступают в эффективные взаимодействия между собой и с колебаниями теплового резервуара.

У молекул, обладающих широкими полосами поглощения и испускания, связь электронных и колебательных состояний настолько велика, что исчезает понятие электронного уровня как уровня нулевой колебательной

энергии. Широкие зоны нормального и возбужденного состояний являются зонами электронно-колебательных состояний. Такой случай осуществляется вследствие сильной зависимости электронных состояний от пространственной структуры молекулы или очень больших значений вероятностей внутримолекулярного распределения энергии, порядка частот нормальных колебаний, т. е. $W \approx 10^{13} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$. В этом случае широкую полосу можно рассматривать как результат расширения электронного уровня вследствие сокращения длительности существования молекулы в индивидуальном колебательном состоянии или с классической точки зрения как результат обрывного затухания электронного осциллятора вследствие взаимодействия с колебательными степенями свободы.

Все перечисленные явления позволяют естественным образом объяснить переход от дискретных вибронных спектров к диффузным и сплошным, определяемый усложнением структуры многоатомной молекулы. При этом необходимо учитывать, что повышение сложности многоатомной молекулы представляет не только и не столько увеличение числа атомов, сколько понижение симметрии ее остова, увеличение асимметрии расположения и числа замещающих групп.

Все вибронные спектры – дискретные, диффузные и сплошные – неоднородно уширены, особенно когда рассматриваются процессы поглощения молекул в конденсированном состоянии.

6.6. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

6.6.1. Бензол

Простейшей ароматической молекулой является молекула бензола C_6H_6 . При рассмотрении ее молекулярных орбиталей (см. п. 6.2.3) было выяснено, что нижняя заполненная молекулярная орбиталь – это орбиталь симметрии e_{1g} . При поглощении кванта света электрон переходит из занятой молекулярной орбитали типа e_{1g} на свободную симметрии e_{2u} , т. е. симметрия результирующего состояния есть

$$e_{1g} \cdot e_{2u} = B_{2u} + B_{1u} + E_{1u}.$$

Таким образом, первое электронное возбужденное состояние дает три состояния, которые соответствуют случайному вырождению. Учет межэлектронного отталкивания приводит к трем отдельным состояниям, которые располагаются в следующем порядке: B_{2u}, B_{1u}, E_{1u} . Действительно, сопоставление с экспериментом показывает, что в ультрафиолетовой

области спектра бензол имеет три полосы поглощения, причем две из них обладают колебательной структурой со сравнительно малой силой осциллятора (запрещенные переходы 260 и 200 нм), а третья характеризуется большой силой осциллятора при 180 нм, равной единице. Общая схема электронных переходов показана на рис. 6.18.

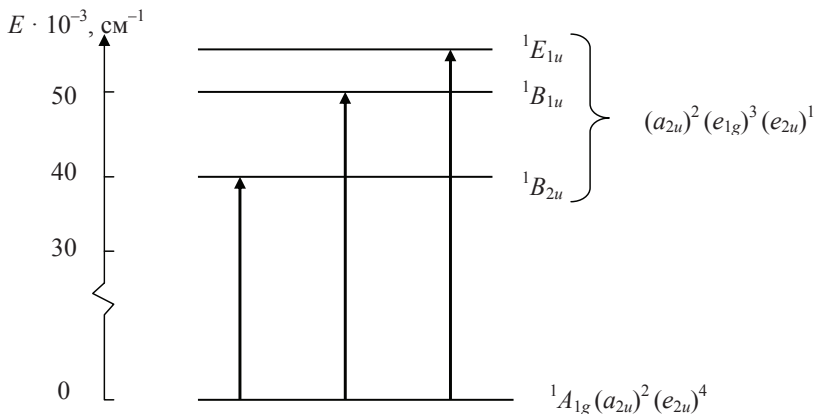


Рис. 6.18. Схема электронных переходов в молекуле бензола

Первый длинноволновой переход соответствует электронному переходу типа ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, который для точечной группы симметрии D_{6h} молекулы бензола запрещен по симметрии. Разрешается он при учете взаимодействий электронного и колебательного движения (эффект Герцберга – Теллера, см. 6.4.2). Колебание e_{2g} вследствие вибронного взаимодействия смешивает состояния ${}^1B_{2u}$ и ${}^1E_{1u}$. Действительно, если рассмотреть прямое произведение типа симметрии электронного состояния B_{2u} на колебательное состояние E_{2g} , то получится тип симметрии вибронного состояния E_{1u} , которое хорошо взаимодействует с разрешенным электронным состоянием ${}^1E_{1u}$ в силу одинаковой симметрии.

В молекуле бензола имеются четыре колебания типа $e_{2g} - \tilde{\nu}'_6, \tilde{\nu}'_7, \tilde{\nu}'_8, \tilde{\nu}'_9$ (табл. 6.1).

Нумерация частот приведена по Е. Вильсону. Два штриха у частоты обозначают нижнее электронное состояние. Самые интенсивные в спектре поглощения полосы соответствуют переходам, включающим однократное колебание $\nu''_6 = 608 \text{ см}^{-1}$ с последующей комбинацией его с полносимметричным колебанием $\tilde{\nu}''_1 = 993 \text{ см}^{-1}$ (дыхательное колебание кольца). В ка-

Колебательные частоты (см^{-1}) молекулы бензола в парах.
Нижнее электронное ${}^1A_{1g}$ и верхнее ${}^1B_{2u}$ состояние

Обозначение частот	Симметрия	Состояния	
		${}^1A_{1g}, \tilde{\nu}'', \text{см}^{-1}$	${}^1B_{2u}, \tilde{\nu}', \text{см}^{-1}$
$\tilde{\nu}_1$	a_{1g}	993	923*
$\tilde{\nu}_2$	a_{1g}	3073	3130
$\tilde{\nu}_3$	a_{2g}	1350	—
$\tilde{\nu}_4$	b_{2g}	707	365
$\tilde{\nu}_5$	b_{2g}	990	745
$\tilde{\nu}_6$	e_{2g}	608	521*
$\tilde{\nu}_7$	e_{2g}	3056	3077
$\tilde{\nu}_8$	e_{2g}	1599	1516
$\tilde{\nu}_9$	e_{2g}	1178	1148
$\tilde{\nu}_{10}$	e_{1g}	846	581
$\tilde{\nu}_{11}$	a_{2u}	674	513
$\tilde{\nu}_{12}$	b_{1u}	1010	—
$\tilde{\nu}_{13}$	b_{1u}	305	—
$\tilde{\nu}_{14}$	b_{2u}	1309	1570
$\tilde{\nu}_{15}$	b_{2u}	1146	1048
$\tilde{\nu}_{16}$	e_{1g}	399	237
$\tilde{\nu}_{17}$	e_{1g}	967	718
$\tilde{\nu}_{18}$	e_{1u}	1037	919
$\tilde{\nu}_{19}$	e_{1u}	1482	1130
$\tilde{\nu}_{20}$	e_{1u}	3064	—

Примечание: * – наиболее интенсивные вибронные переходы в спектре электронного поглощения ($\tilde{\nu}_{0-0} = 38\,086 \text{ см}^{-1}$).

честве примера приведен спектр поглощения пленки бензола при комнатной температуре (рис. 6.19). Он содержит несколько полос, первая из которых происходит за счет участия колебания (521 см^{-1}) с последующей его комбинацией с $\tilde{\nu}'_1$ (923 см^{-1}), дающей повторы до 6 квантов. Слабо проявляется и колебание $\tilde{\nu}'_7$ (3077 см^{-1}).

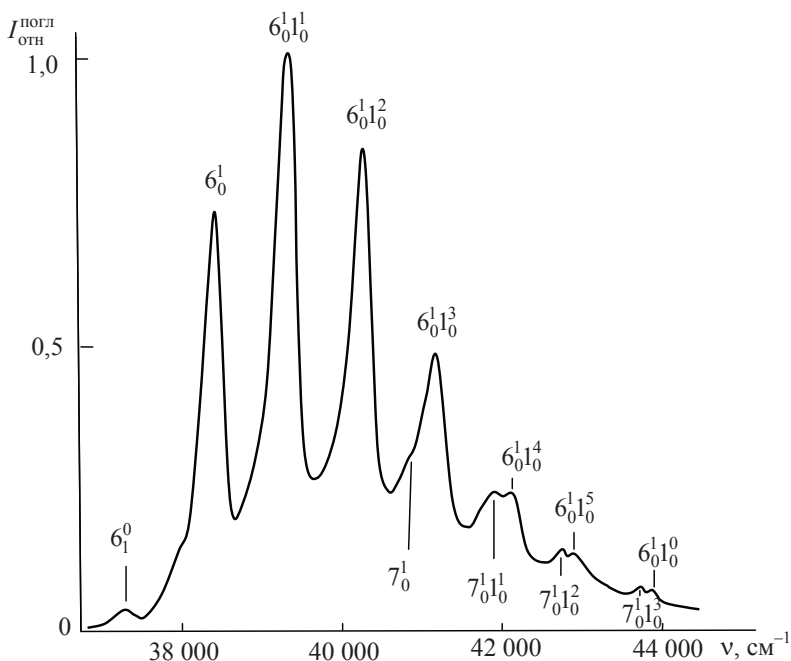


Рис. 6.19. Спектр поглощения пленки бензола при комнатной температуре

Почти 95 % всей интенсивности сосредоточено именно в вибронных компонентах указанных колебаний. Около 5 % спектра поглощения приходится на другие комбинации частот типа симметрии e_{2g} .

Спектр поглощения бензола в парах показан на рис. 6.20. Здесь наблюдается ряд горячих переходов с включением колебаний $\tilde{\nu}_{16}'' = 399 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{\nu}_6'' = 608 \text{ см}^{-1}$ и $\tilde{\nu}_1'' = 993 \text{ см}^{-1}$ в нижнем электронном состоянии. Эти горячие переходы происходят из колебательных подуровней нижнего электронного состояния на электронный и электронно-колебательные уровни верхнего электронного состояния. Переходы с включением колебаний $\tilde{\nu}_6''$ и $\tilde{\nu}_7''$ (тип симметрии e_{2g}), которые дают серию линий в комбинации с полностью симметричным колебанием $\tilde{\nu}_1'$ (923 см^{-1} в верхнем электронном состоянии), отмечены на рис. 6.20.

Обозначения следует читать следующим образом: цифра обозначает номер колебания по Вильсону; верхний индекс – значение колебательного квантового числа в верхнем электронном состоянии; нижний индекс – то же самое для нижнего состояния.

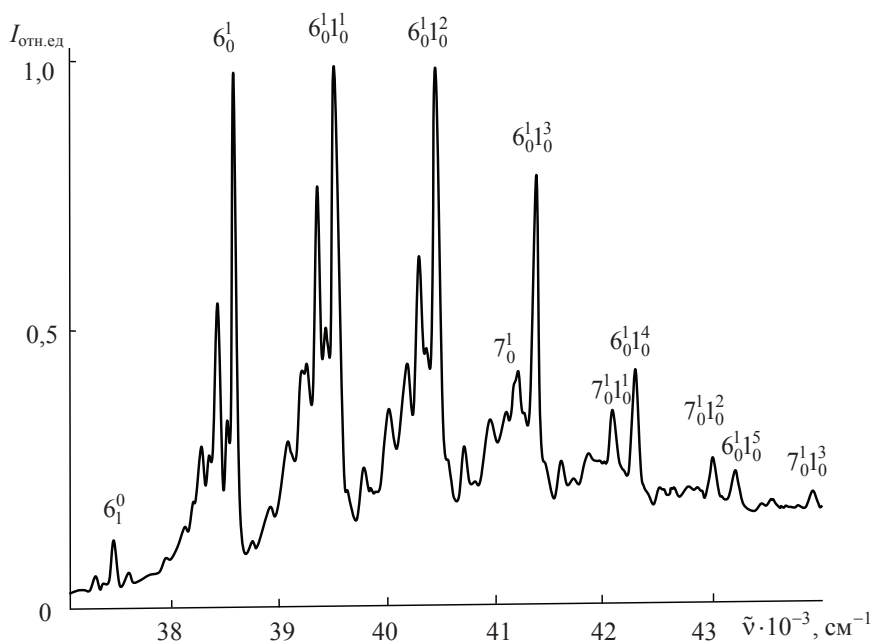


Рис. 6.20. Спектр поглощения бензола в парах.
Указаны наиболее интенсивные линии в спектре.
«Горячие» линии не обозначены

Например, $6_0^1 1_0^n$ означает колебание $\tilde{\nu}_6'$ и комбинацию с ним $\tilde{\nu}_1'$ в верхнем состоянии (последнее колебание может комбинировать n раз). Частоты этой серии определяются как $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_6' + n\tilde{\nu}_1'$. В спектре поглощения наблюдаются прогрессии по частоте $\tilde{\nu}_1'$ до семи квантов с уменьшающейся частотой от 923 до 917 см^{-1} . Колебание $\tilde{\nu}_7'$ (3077 см^{-1} , тип e_{2g}) также появляется по механизму Герцберга – Теллера и дает повторы с колебанием $\tilde{\nu}_1'$ (923 см^{-1} , тип a_{1g}) до четырех квантов, т. е. соответствующие линии в спектре будут записываться так: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_7' + m\tilde{\nu}_1'$, где $m = 1, 2, \dots, 4$.

Частоты колебаний, зарегистрированные в нижнем и верхнем электронных состояниях, приведены в табл. 6.1. Как следует из таблицы, некоторые частоты испытывают заметные изменения своих значений, особенно в сторону уменьшения. Правда, существует несколько колебаний, которые увеличивают свои частоты при возбуждении молекулы. Таким

образом, в электронном спектре поглощения всегда выделяются две-три частоты колебаний, которые в общем формируют весь электронно-колебательный спектр молекулы. Их интенсивность в спектре определяется спецификой электронно-колебательного взаимодействия. Это положение относится и к другим ароматическим молекулам.

6.6.2. Нафталин

Молекула нафталина $C_{10}H_8$ содержит два бензольных кольца и относится к точечной группе симметрии D_{2h} . Если провести аналогию между спектром поглощения паров нафталина (рис. 6.21) и бензола, то следует заметить, что чисто электронный переход в спектре нафталина значительно смещен в красную сторону по сравнению со спектром бензола ($\tilde{\nu}_{0-0} = 32\,020\text{ см}^{-1}$). Экспериментальные данные по поляризации показывают, что первый электронный переход в молекуле нафталина относится к типу B_{3u} и разрешен по симметрии. Однако экспериментально измеренная сила осциллятора этого перехода $f \cong 2 \cdot 10^{-3}$ почти в 50 раз меньше перехода во второе электронное состояние ${}^1B_{2u}$ и на три порядка меньше перехода в третье возбужденное состояние ${}^1B_{3u}$. Квантово-механический расчет силы осциллятора первого синглет-синглетного перехода ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$ в π -электронном приближении дает нулевой результат, что можно объяснить «случайной» симметрией волновых функций.

Поэтому можно предположить, что общая структура спектра поглощения будет подобна структуре спектра молекулы бензола. Начальный участок спектра поглощения паров нафталина приведен на рис. 6.21.

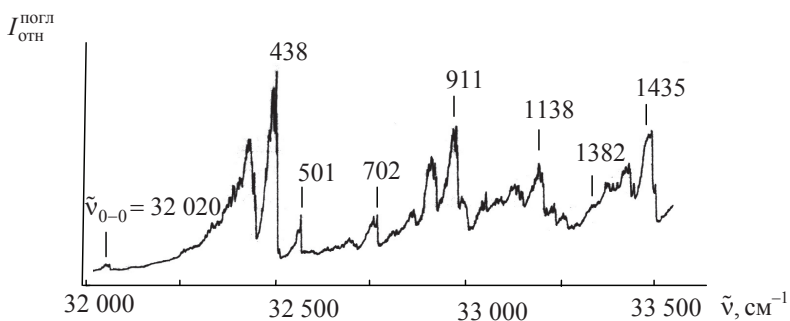


Рис. 6.21. Начальный участок спектра поглощения паров нафталина при комнатной температуре

При сравнении спектров поглощения паров бензола и нафталина можно установить, что наиболее интенсивные вибронные переходы в молекуле нафталина начинаются из двух несимметричных колебаний типа b_{1g} и включают частоты 438 и 911 см^{-1} (см. рис. 6.21 и табл. 6.2).

Таблица 6.2

Колебательные частоты (см^{-1}) в спектрах поглощения и флуоресценции паров нафталина

Флуоресценция ${}^1A_g \leftarrow {}^1B_{3u}$	Поглощение ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$	Обозначения частот и симметрия колебаний
506	438	$\tilde{\nu}_{17}(b_{1g})$
511	501	$\tilde{\nu}_9(a_g)$
763	702	$\tilde{\nu}_8(a_g)$
936	911	$\tilde{\nu}_{16}(b_{1g})$
1025	987	$\tilde{\nu}_7(a_g)$
–	1138	(a_g) или $\tilde{\nu}_{17} + 2\tilde{\nu}_8(b_{1g})$
1380	1382	$\tilde{\nu}_5(a_g)$
1450	1425	$\tilde{\nu}_{17} + \tilde{\nu}_7(b_{1g})$
–	1435	$\tilde{\nu}_4(a_g)$
1639	1619	$\tilde{\nu}_{12}(b_{1g})$
–	1849	$\tilde{\nu}_{17} + 2\tilde{\nu}_8(b_{1g})$
1886	1883	$\tilde{\nu}_{17} + \tilde{\nu}_{13}$

Колебания, которые смешивают оба состояния (${}^1B_{3u}$ и ${}^1B_{2u}$), должны относиться к типу симметрии b_{1g} .

Действительно, согласно теории групп вибронный переход, соответствующий колебанию типа b_{1g} , будет иметь симметрию B_{2u} , т. е. $B_{3u} \cdot b_{1g} = B_{2u}$, поэтому он будет хорошо взаимодействовать с электроном перехода той же симметрии и заимствовать из него свою интенсивность.

В спектре наблюдаются наиболее интенсивные переходы с включением двух колебаний типа b_{1g} (438 и 911 см^{-1}), которые и дают существенный вклад в общую интенсивность спектра поглощения, поэтому часть вибронных линий почти не уменьшает свою интенсивность при приближении к частоте второго чисто электронного перехода ($\tilde{\nu}_{0-0} = 35\,808 \text{ см}^{-1}$). Поляризация этих переходов отличается от поляризации чисто электронного перехода (${}^1B_{3u}$) и его повторений с частотами полносимметричных колебаний. Таких колебаний в ближней области спектра поглощения можно обнаружить до четырех (501, 702, 987 и 1382 см^{-1}).

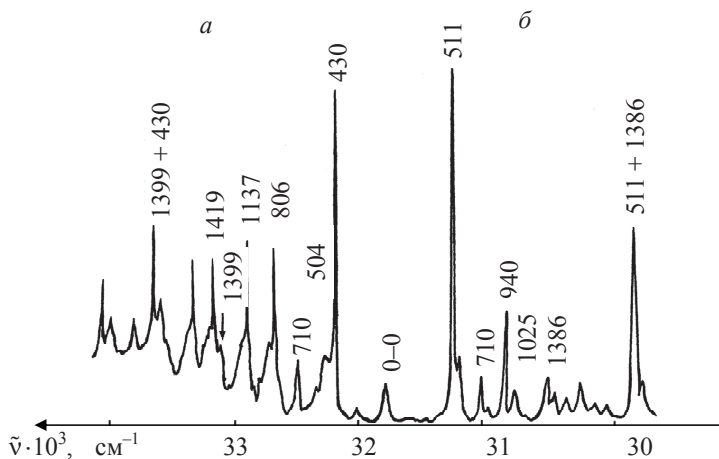


Рис. 6.22. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) нафталина в матрице *n*-пентана при 4,2 К

В спектроскопии полагают, что первый чисто электронный переход проявляется в спектре поглощения за счет эффекта Герцберга – Теллера. А так как в спектре поглощения чисто электронный переход все-таки наблюдается, хотя и с малой интенсивностью, то, согласно принципу Франка – Кондона, в комбинации с ним можно обнаружить указанные выше колебания полносимметричного типа, которые в спектрах поглощения и флуоресценции будут давать серии линий (секвенции, т. е. повторы по частоте одного или нескольких активных полносимметричных колебаний). Начальные участки спектров поглощения и флуоресценции нафталина в матрице *n*-пентана при 4,2 К приведены на рис. 6.22. Линия 0–0-перехода совмещена.

Видно также, что сохраняется зеркальная симметрия спектров и наиболее активно проявляются в обоих спектрах одни и те же колебания. В спектре флуоресценции хорошо заметно начало повтора структуры спектра на частоте полносимметричного колебания (1386 см^{-1}).

6.6.3. Антрацен

Молекула антрацена $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ содержит три бензольных кольца и, подобно бензолу и нафталину, имеет плоское строение и относится к точечной группе симметрии D_{2h} . Чисто электронный переход в молекуле разрешен и имеет заметную силу осциллятора порядка $f = 7 \cdot 10^{-2}$. Согласно принципу Франка – Кондона, в электронном спектре поглощения пре-

имуущественно будут проявляться полносимметричные колебания молекулы, взаимодействующие с чисто электронным переходом. Действительно, для молекулы антрацена можно выделить два таких колебания с частотами $\approx 400 \text{ см}^{-1}$ (деформационное колебание, приводящее к изменению скелета молекулы) и 1400 см^{-1} (возбуждение которого сопровождается изменением размеров короткой оси молекулы). Отметим при этом, что вдоль этой же оси поляризован рассматриваемый электронный переход. Пример поглощения 9-метилантрацена в парах при сравнительно высокой температуре приведен на рис. 6.23.

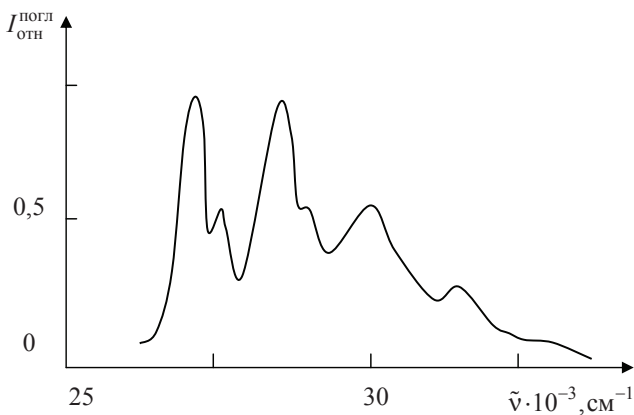


Рис. 6.23. Спектр поглощения 9-метилантрацена в парах

Здесь можно четко выделить два колебания – низкочастотное, дающее перегиб в области первой полосы, и высокочастотное, которое ответственно за расширение спектра в коротковолновую сторону. Последнее колебание дает около пяти повторов. Конечно, изучая тонкоструктурные спектры молекулы, можно обнаружить и ряд других, достаточно слабых колебаний, присутствующих в спектре поглощения $1506, 1585, 1640 \text{ см}^{-1}$. Рассмотрим спектр возбуждения (поглощения) молекулы антрацена, охлажденного в сверхзвуковой струе (рис. 6.24). В спектре заметны как низкочастотные, так и высокочастотные колебания. Особо следует отметить основную несущую частоту $1380 \text{ см}^{-1}(a_g)$, которая в спектре дает повторы до пяти квантов. Отметим, что низкочастотное колебание 387 см^{-1} заметно в спектре только двумя квантами.

Значения частот и симметрия колебаний молекулы антрацена, наблюдаемые в низкотемпературных тонкоструктурных спектрах, приведены в табл. 6.3.

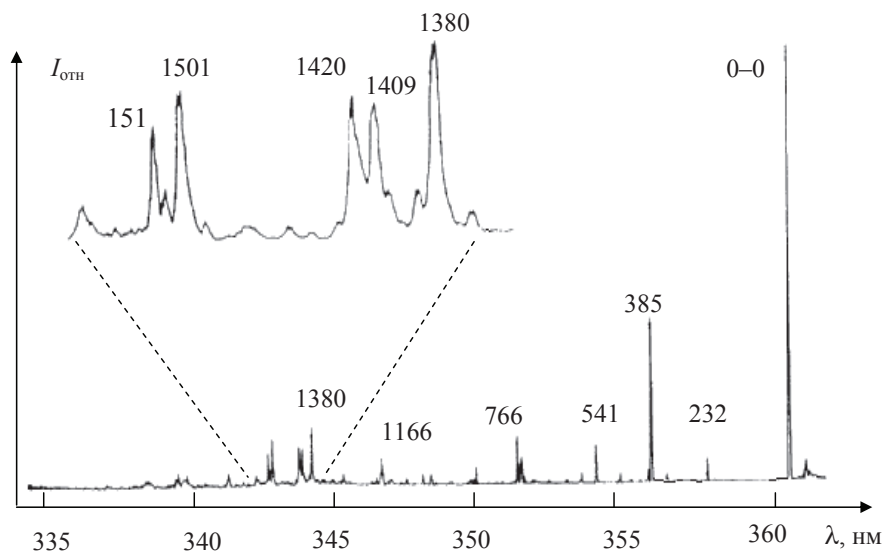


Рис. 6.24. Спектр возбуждения флуоресценции антрацена, охлажденного в сверхзвуковой струе

Таблица 6.3

Колебательные частоты (в см^{-1}) в спектрах поглощения и флуоресценции молекулы антрацена

Поглощение, пары ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$	Флуоресценция, пары ${}^1A_g \leftarrow {}^1B_{2u}$	Поглощение в матрице	Расчет	Отнесение колебаний
387	393	390	396	$\tilde{\nu}_{12}, a_g$
541	625	—	601	$\tilde{\nu}_{11}, a_g$
889	919	930	—	$\tilde{\nu}_{24}, b_{3g}$
1014	1012	1030	1027	$\tilde{\nu}_9, a_g$
1168	1169	1170	1165	$\tilde{\nu}_8, a_g$
1290	1266	1265	1261	$\tilde{\nu}_7, a_g$
1380	1409	1405	1403	$\tilde{\nu}_6, a_g$
—	1488	—	1480	$\tilde{\nu}_5, a_g$
1554	1568	1565	1561	$\tilde{\nu}_{16}, b_{1g}$
—	1645	1655	1634	$\tilde{\nu}_{15}, b_{1g}$

Анализ спектров показывает, что только две частоты полносимметричных колебаний типа a_g 390 и 1400 см^{-1} определяют всю структуру спектра как поглощения, так и флуоресценции. Первую частоту можно проследить до двух, а вторую до пяти квантов. Они и определяют все сечения (повторы) в спектрах (см. рис. 6.23).

6.7. СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ

6.7.1. Растворы. Ван-дер-ваальсово взаимодействие

Как было показано ранее, молекула в газовой фазе в некоторой мере сохраняет свою индивидуальность, ее электронный спектр поглощения и испускания определяется сугубо внутримолекулярными причинами, связанными с поляризуемостью α и дипольным моментом \vec{p} (см. п. 6). При превращении газа в жидкость или помещении поглощающей молекулы в конденсированную среду (жидкость, кристалл) ее спектральные характеристики (положение спектра, форма полосы поглощения, вероятности поглощения и испускания) претерпевают существенные изменения, которые происходят за счет межмолекулярных взаимодействий, возникающих в конденсированной фазе. Это взаимодействие обычно называют ван-дер-ваальсовым, оно имеет флуктуационный характер и является результатом проявления электромагнитных сил между атомами или молекулами конденсированной среды. Силы Ван-дер-Ваальса обычно доминируют на сравнительно больших расстояниях (по сравнению с размерами молекул), когда перекрытием волновых функций взаимодействующих молекул можно пренебречь. Поэтому по сравнению с силами химической связи энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия достаточно мала. Существует сравнительно много методов описания этого взаимодействия, которые сводятся к использованию квантово-механической теории возмущений для рассмотрения флуктуационной части взаимодействия типа «диполь – индуцированный диполь» (или «мультиполь – индуцированный мультиполь»).

Рассмотрим две электрически нейтральные молекулы, находящиеся в основном электронном состоянии, и будем считать, что они не обладают постоянным дипольным и более высоким мультипольным моментом. При сближении этих молекул на каждую из них со стороны другой будет действовать сила электромагнитного происхождения, которую называют ван-дер-ваальсовой, или молекулярной.

Все многообразие межмолекулярных сил принято подразделять на две основные группы в соответствии с механизмом действия или относительной величиной силы, зависящей от расстояния между молекулами.

К первой группе относятся взаимодействия, которые определяются воздействием всей совокупности окружающих молекул на данную; они получили название *универсальных* и существуют во всех реальных молекулярных системах. Это ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия молекул, к которым относят ориентационные (диполь-дипольные), индукционные и дисперсионные силы притяжения. Энергия этих взаимодействий невелика. Особенности этих сил является то, что они суммируются независимо при полном отсутствии какой-либо направленности (исключить надо только диполь-дипольные взаимодействия постоянных диполей, которые зависят от направления).

Взаимодействия второго рода получили название *специфических*. Они возникают между молекулами в случае возникновения химической связи (донорно-акцепторные взаимодействия, возникновение водородной связи, образование комплекса и др.). Для такого рода взаимодействий характерны некоторая индивидуальность, направленность. Общей теории межмолекулярных сил специфической природы не существует, хотя и достигнуты значительные успехи в развитии представлений о природе отдельных видов специфических взаимодействий: например, донорно-акцепторной и водородной связи, переноса электрического заряда и др.

Следует подчеркнуть, что разделение межмолекулярных взаимодействий на две группы является достаточно условным. Универсальные взаимодействия присутствуют всегда, а специфические только в некоторых случаях, причем последние проявляются на фоне универсальных. Во многих случаях разделение двух типов взаимодействий представляет довольно сложную задачу. Трудность описания универсальных взаимодействий состоит в том, что в случае конденсированной среды приходится рассматривать взаимодействие одной молекулы с окружающим ее ансамблем, т. е. вводить потенциальную энергию взаимодействия данной молекулы с окружающими ее молекулами. Чтобы ввести энергию взаимодействия молекулы $V(r)$ со своим окружением, необходимо знать строение жидкости или использовать модельные представления об этом строении. Расчеты энергии взаимодействия даже для простейших систем (двухатомные молекулы в низкомолекулярных жидкостях) представляются довольно громоздкими выражениями.

Для расчета энергии взаимодействия между двумя отдельными молекулами используется набор функций, в которых энергия взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния r между ними, а энергия отталкивания на сравнительно малых расстояниях обратно пропорциональна двенадцатой степени расстояния. Для получения энергии коллективных взаимодействий различных систем (полярная молекула в полярном растворителе, полярная молекула в неполярном растворителе,

неполярная молекула в неполярном растворителе и др.) обычно производят деление всякого рода взаимодействий на составляющие, известные сейчас как ориентационные, индукционные и дисперсионные. Охарактеризуем более детально каждый из этих видов взаимодействий.

1. Ориентационные взаимодействия. Они обусловлены взаимодействием постоянных мультипольных моментов (дипольных \vec{p} , квадрупольных Q и др.). Наиболее важен случай взаимодействия двух молекул, обладающих постоянными дипольными моментами \vec{p}_1 и \vec{p}_2 . Диполи в жидкости ориентируются таким образом, чтобы потенциальная энергия их взаимодействия была минимальной. Однако этой ориентации будет препятствовать температура T . Ориентация дипольного момента каждой молекулы может принимать любые значения одинаково часто, причем вероятность взаимной ориентации двух диполей определяется больцмановским фактором $e^{-\frac{V(r)}{kT}}$. В результате энергия взаимодействия двух диполей на расстоянии r , усредненная по равновесному распределению их ориентации при условии $V(r) \ll kT$, оказывается равной

$$V(r, T) = -\frac{2p_1^2 p_2^2}{3kTr^6}. \quad (6.38)$$

Взаимодействие, описываемое уравнением (6.38), называется ориентационным. Оно имеет флуктуационное электромагнитное происхождение и описывает притяжение между молекулами в жидкости при достаточно высоких температурах. Действительно, вследствие равновероятной ориентации дипольных моментов молекул в жидкости усредненный по всем направлениям дипольный момент молекулы равен нулю. Обращается в нуль и среднее значение электрического поля, создаваемое этим дипольным моментом. В то же время среднее значение квадрата дипольного и квадрата создаваемого им электрического поля не равно нулю. Поэтому выражение (6.38) зависит от квадратов дипольных моментов молекул.

Однако ориентационное взаимодействие не может исчерпывающим образом объяснить ван-дер-ваальсово притяжение. Как видно из формулы (6.38), при высоких температурах ориентационное взаимодействие будет стремиться к нулю, хотя существование сил притяжения между молекулами не исчезает. Поэтому еще П. Дж. Дебай в начале прошлого столетия обратил внимание на другой механизм взаимодействия между молекулами, получивший название индукционного.

2. Индукционные взаимодействия всегда возникают там, где присутствуют дипольные молекулы или дипольные и бездипольные, характеризующиеся определенной поляризуемостью α . Само название говорит

о том, что эти взаимодействия будут передаваться посредством индукции. Рассмотрим взаимодействие, возникающее между дипольной и бездипольной молекулами. Электрическое поле \vec{E}_1 , создаваемое дипольным моментом первой молекулы, индуцирует во второй молекуле дипольный момент \vec{p}_2 . В свою очередь электрическое поле \vec{E}_2 , создаваемое дипольным моментом второй молекулы, индуцирует в первой молекуле дипольный момент \vec{p}_1 . Энергия такого взаимодействия равна

$$V(r) = -\frac{1}{2} \vec{p}_1 \vec{E}_2 - \frac{1}{2} \vec{p}_2 \vec{E}_1. \quad (6.39)$$

При усреднении выражения (6.39) по равновероятным ориентациям молекул и условию $V(r) \leq kT$ больцмановский фактор $e^{-\frac{V(r)}{kT}} \approx 1$. В результате средняя по ориентациям энергия индукционного взаимодействия оказывается не зависящей от температуры. В этом состоит важное качественное отличие индукционного взаимодействия от ориентационного. Энергия диполь-дипольного индукционного взаимодействия равна

$$V(r) = -\frac{1}{r^6} (\alpha_1 p_2^2 + \alpha_2 p_1^2), \quad (6.40)$$

где α_1 и α_2 – средние значения поляризуемости молекулы в статическом поле.

3. Дисперсионные взаимодействия. Эти взаимодействия возникают между молекулами, лишенными постоянного диполя. Такие бездипольные молекулы, как N_2 , O_2 , CO_2 и др., взаимодействуют между собой, иначе никаким образом их нельзя было бы обратить в жидкость.

Межмолекулярные взаимодействия бездипольных молекул можно вычислить на основе квантовой механики. Природа этого взаимодействия, как показал Ф. Лондон, тесно связана с существованием нулевой энергии, т. е. со специфическим квантово-механическим эффектом. Поясним возникновение дисперсионного взаимодействия. Пусть в какой-то момент времени в одной молекуле распределение электронной плотности будет таким, что появится мгновенный дипольный момент. Этот мгновенный дипольный момент индуцирует в соседней молекуле также определенный дипольный момент, который опять же взаимодействует с дипольным моментом соседней молекулы. Итак, дисперсионное взаимодействие представляет собой результат квантово-механического усреднения мгновенной силы притяжения по всем мгновенным конфигурациям электронов во взаимодействующих молекулах. Название «дисперси-

онное» связано с тем, что это взаимодействие может быть выражено через силу осцилляторов f , введенных в теории дисперсии света.

Дисперсионные силы часто называют силами Лондона по имени физика, который первым дал им квантово-механическое объяснение. Потенциальная энергия этого взаимодействия приближенно выражается следующей зависимостью:

$$V(r) = -3/2 \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}, \quad (6.41)$$

где α_1 и α_2 – поляризуемости молекул, а I_1 и I_2 – величины, близкие к потенциалам ионизации соседних взаимодействующих молекул.

Чтобы сравнить величину вкладов различных взаимодействий в более простых молекулах, приведем примеры парных взаимодействий, возникающих между сравнительно простейшими молекулами (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Молекулярные постоянные и величины межмолекулярных взаимодействий в различных средах

Молекула	\bar{p}, D	$\alpha \cdot 10^{-24}, \text{см}^{-1}$	$V(r)_{\text{ориент}} \cdot 10^{-7} \cdot r^6, \text{Дж} \cdot \text{см}^6$	$V(r)_{\text{инд}} \cdot 10^{-7} \cdot r^6, \text{Дж} \cdot \text{см}^6$	$V(r)_{\text{дис}} \cdot 10^{-7} \cdot r^6, \text{Дж} \cdot \text{см}^6$
СО	0,12	1,99	0,0034	0,057	67,5
НJ	0,38	5,40	0,35	1,68	388
НВr	0,78	3,58	6,2	4,05	176
НCl	1,03	2,63	18,6	5,4	105
НН ₃	1,50	2,21	84	10	93
Н ₂ О	1,84	1,48	190	10	74,7

Видно, что для молекул, имеющих малый дипольный момент, основной вклад приходится на долю дисперсионных сил. При сравнительно большом дипольном моменте основной вклад во взаимодействие дают ориентационные силы.

Итак, при сравнительно небольших расстояниях молекул в жидкости универсальные взаимодействия слагаются из ориентационных, индукционных и дисперсионных взаимодействий.

Чтобы получить аналитическое выражение для межмолекулярного взаимодействия, нужно пользоваться более общими формулами, описывающими коллективные взаимодействия всего ансамбля молекул растворителя на растворенную молекулу. Для вывода этих выражений необходимо пользоваться модельными представлениями в теории жидких диэлектриков.

6.7.2. Модель Онзагера

Рассмотрим, как изменяется среда (диэлектрик) под действием внешнего поля напряженности \vec{E} . Под действием этого поля заряды в молекуле будут расходиться на некоторое расстояние, которое будет тем больше, чем больше напряженность поля \vec{E} . Говорят, что среда поляризуется под действием поля. Состояние поляризации может быть определено появлением дипольного момента \vec{P} в каждом элементе объема среды. Поляризацию \vec{P} будем определять как дипольный момент единицы объема жидкости. Напряженность поля внутри жидкости должна слагаться из напряженности внешнего поля \vec{E}_0 и напряженности поля индуцированных диполей $\vec{E}'_{\text{инд}}$, равного, согласно теории электричества, $4\pi\vec{P}$. Таким образом, поле внутри жидкости $\vec{E} = \vec{E}_0 - 4\pi\vec{P}$. Вводя диэлектрическую проницаемость среды ϵ как отношение $\frac{\vec{E}_0}{\vec{E}} = \epsilon$, можем получить

$$\vec{E}_0 = \epsilon\vec{E} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}. \quad (6.42)$$

Из (6.42) найдем \vec{P} :

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}. \quad (6.43)$$

Таким образом, формула (6.43) связывает диэлектрическую проницаемость среды ϵ с поляризацией диэлектрика \vec{P} и напряженностью электрического поля \vec{E} внутри диэлектрика. Под \vec{E} понимают некое среднее поле внутри диэлектрика. Если в единице объема находится N молекул, то дипольный момент \vec{P} можно выразить через дипольный момент одной молекулы \vec{p} как

$$\vec{P} = N\vec{p}. \quad (6.44)$$

Дипольный момент, индуцированный в молекуле, пропорционален напряженности среднего поля \vec{E} в среде:

$$\vec{p} = \alpha\vec{E}, \quad (6.45)$$

где α – поляризуемость молекулы.

Из уравнений (6.42)–(6.45) найдем дипольный момент единицы объема среды под действием поля внутри диэлектрика:

$$\vec{P} = N\vec{p} = N\alpha\vec{E} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}, \quad (6.46)$$

откуда

$$\epsilon = 1 + 4\pi N\alpha. \quad (6.47)$$

Таким образом, получена связь между диэлектрической постоянной среды ϵ и поляризуемостью одной молекулы. Она тем больше, чем больше плотность вещества и поляризуемость α .

Формулы (6.46) и (6.47) имеют ограниченную применимость. Дело в том, что поле \vec{E} , действующее на молекулу, – это среднее поле в диэлектрике, а диэлектрик можно считать непрерывной средой только при макроскопическом рассмотрении. При микроскопическом рассмотрении, когда интерес представляет отдельно взятая молекула, она прежде всего находится под действием поля, создаваемого окружающими ее молекулами. Следовательно, на отдельно взятую молекулу действует некое эффективное поле $\vec{E}_{\text{эф}}$, которое будет складываться из среднего макроскопического поля $\vec{E}_{\text{ср}}$ и поля, обусловленного действием ближайших окружающих молекул.

В теории жидкого состояния при рассмотрении жидкости как беспорядочно расположенных молекул на расстоянии друг от друга (расстояние между молекулами значительно превосходит их размеры) эффективное поле $\vec{E}_{\text{эф}}$, действующее на отдельную молекулу, имеет величину

$$\vec{E}_{\text{эф}} = \vec{E}_{\text{ср}} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}. \quad (6.48)$$

Подставим в формулу (6.45) вместо \vec{p} выражение для $\vec{E}_{\text{эф}}$. Это поле индуцирует дипольный момент в каждой молекуле:

$$\vec{p} = \alpha\vec{E}_{\text{эф}} = \alpha(\vec{E}_{\text{ср}} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}). \quad (6.49)$$

Комбинируя уравнения (6.44)–(6.47), легко получить формулу, связывающую диэлектрическую проницаемость ϵ вещества с числом молекул N в единице объема и поляризуемостью одной молекулы σ :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}N\alpha. \quad (6.50)$$

Это выражение известно в физике как формула Клаузиуса – Моссотти.

Если учитывать только электронную поляризуемость одной молекулы и считать, что $\epsilon \cong n^2$, то уравнение Клаузиуса – Моссотти переходит в известную формулу Лоренца – Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}N\alpha. \quad (6.51)$$

Она, вообще говоря, имеет ограниченную применимость и справедлива только для газов и неполярных жидкостей. Действительно, если ϵ газа близка к единице, то $\epsilon + 2$ в формуле (6.50) можно приближенно считать равной трем, и тогда выражение (6.50) превращается в равенство (6.47), установленное ранее.

Изложенная теория электрической поляризации (уравнение Клаузиуса – Моссотти) совершенно не подходит для случая жидкостей, состоящих из полярных молекул. При выводе уравнения Клаузиуса – Моссотти совершенно не учитывались поля, создаваемые постоянными диполями полярных молекул.

Попытка построить теорию поляризации жидкого состояния полярных диэлектриков предпринималась многими исследователями (начиная с П. Дебая).

Наиболее известной моделью, которая приводит к формуле для эффективного поля, действующего на примесную молекулу в разбавленном растворе, является модель Онзагера. Эта модель позволяет не только судить о проявлении различных типов молекулярных взаимодействий (статического и динамического характера) в молекулярных спектрах растворов – с ее помощью также можно изучать влияние всей совокупности универсальных молекулярных взаимодействий на различные физико-химические характеристики систем. Столь разносторонние возможности модели Онзагера объясняются ее особенностью, связанной с концепцией реактивного поля, которая позволяет учесть взаимодействия индукционного типа между молекулами растворенного вещества и растворителя. Природа этих взаимодействий может быть различной, что и определяет структуру выражения для эффективного поля Онзагера и смысл входящих в это выражение величин.

Модель жидкой среды выбирается следующим образом. В диэлектрике вырезается сферическая полость с радиусом R , в центр которой помещается рассматриваемая молекула с постоянным дипольным моментом \vec{p}_0 . Молекула рассматривается как точечный диполь. Общий дипольный момент молекулы \vec{p} (рис. 6.25) в центре сферы будет равен

$$\vec{p} = \vec{p}_0 + \alpha \vec{E}_{\text{эф}}, \quad (6.52)$$

где $\alpha \vec{E}_{\text{эф}}$ – индуцированный полем дипольный момент. Считается, что шар находится в непрерывной среде с диэлектрической постоянной ϵ .

Под термином «эффективное поле» понимают электромагнитное поле в ограниченной (локальной) области конденсированного вещества, занимаемой, как правило, молекулой. Напряженность эффективного поля, действующего на молекулу, определяет в ней индуцированный диполь-

ный момент. Таким образом, уже из определений $\vec{E}_{\text{ср}}$ и $\vec{E}_{\text{эф}}$ следует, что соотношение между этими величинами отражает различия между свойствами среды как системы взаимодействующих молекул и свойствами отдельной молекулы.

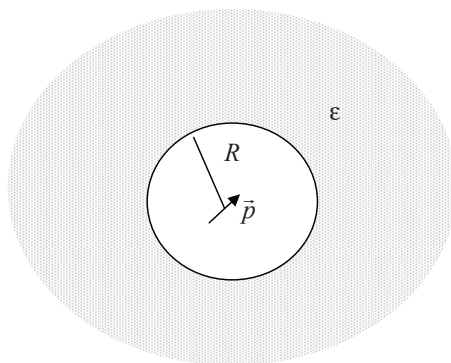


Рис. 6.25. Форма полости модели Онзагера.
В центре сферы находится молекула с дипольным моментом \vec{p}

Эффективное поле $\vec{E}_{\text{эф}}$, действующее на молекулу, складывается из двух полей: одного поля \vec{E}_1 , которое возникает в шаровой полости с радиусом R в отсутствие диполя, и второго реактивного поля $\vec{E}_{\text{реак}}$, которое возникает при внесении диполя в центр шара. Это поле получило название реактивного и связано с воздействием молекулы самой на себя через посредство окружающей среды. Действительно, диполь \vec{p} поляризует окружающую среду, индуцирует в ней новые диполи, которые своим полем воздействуют на помещенную в центре поля молекулу. Таким образом,

$$\vec{E}_{\text{эф}} = \vec{E}_1 + \vec{E}_{\text{реак}}. \quad (6.53)$$

Теоретический расчет дает следующее значение поля внутри полости:

$$\vec{E}_1 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E}_{\text{ср}} \quad (6.54)$$

или

$$\vec{E}_1 = \frac{3n^2}{2n^2 + 1} \vec{E}_{\text{ср}}, \quad (6.55)$$

где $n^2 = \epsilon$.

Реактивное поле, рассчитанное в модели Онзагера, равно

$$\bar{E}_{\text{реак}} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \frac{\bar{p}}{R^3} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)R^3} (\bar{p}_0 + \alpha \bar{E}_{\text{эф}}), \quad (6.56)$$

где R – радиус полости; \bar{p} – результирующий дипольный момент молекулы. Реактивное поле, как и поле внутри полости, можно выразить через показатель преломления среды

$$\bar{E}_{\text{реак}} = \frac{2(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)R^3} (\bar{p}_0 + \alpha \bar{E}_{\text{эф}}). \quad (6.57)$$

Таким образом, эффективное поле, действующее на молекулу в онзагеровской полости, равно

$$\bar{E}_{\text{эф}} = \frac{3n^2}{2n^2 + 1} \bar{E}_{\text{ср}} + \frac{2(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)R^3} (\bar{p}_0 + \alpha \bar{E}_{\text{эф}})$$

или

$$\bar{E}_{\text{эф}} = f_1(n) \bar{E}_{\text{ср}} + f_2(n) \frac{1}{R^3} (\bar{p}_0 + \alpha \bar{E}_{\text{эф}}), \quad (6.58)$$

где $f_1(n) = \frac{3n^2}{2n^2 + 1}$ и $f_2(n) = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1}$ – функции от показателя преломления среды n (в общем случае n может быть комплексным); R – параметр теории, характеризующий объем полости.

Из формулы (6.58) видно, что свойства эффективного поля в области примесной молекулы существенно зависят от ее поляризуемости и параметра теории R . Если в единице объема находится N молекул, которые занимают объем $V = \frac{4}{3} \pi R^3 N$, то R^3 определяет эффективный объем, приходящийся на одну молекулу. Этот объем может быть рассчитан по известным значениям плотности и молекулярного веса для однокомпонентной среды.

Известно, что объем молекулы очень тесно связан с ее поляризуемостью α , входящей в формулу Лоренца – Лоренца. Анализ этой зависимости приводит к простому выражению $R^3 = 2,7\alpha$.

Следовательно, онзагеровский радиус может быть оценен независимыми способами на основании различных характеристик вещества: показателей преломления или соответствующей величины рефракции, значения которых приведены в справочной литературе. Указанные способы применяются и к двухкомпонентным растворам, если радиусы молекулы

и растворителя близки. Если радиус примесной молекулы больше, чем радиус молекулы растворителя, то онзагеровский радиус для такой системы может быть выбран исходя из ван-дер-ваальсова радиуса исследуемой молекулы.

Модель Онзагера не лишена и некоторых недостатков:

1) модель шара с точечным диполем в центре не отражает реальных свойств молекулы, обладающей сложным расположением зарядов;

2) нельзя рассматривать ближайшее окружение молекулы как сплошную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ .

Недостаточно считать, что и связь данной молекулы с ее окружением выражается реактивным полем, имеющим то же направление, что и ее дипольный момент. Логично предположить, что ориентация молекулы связана с ориентацией соседних молекул и, следовательно, зависит от их расположения.

Несмотря на отмеченные недостатки с помощью этой модели можно рассчитывать взаимодействие растворенной молекулы с окружающей средой и определять положение ее электронно-колебательных уровней. Уровень энергии при переходе от газовой фазы к раствору смещается на величину так называемой энергии стабилизации $W_{\text{ст}}$, под которой будем понимать энергию уровня, которая установится после осуществления всех релаксационных процессов в молекуле после акта поглощения или испускания. Разность энергий стабилизации $\Delta W_{\text{ст}} = W'_{\text{ст}} - W''_{\text{ст}}$ основного и возбужденного уровней молекулы в растворе характеризует смещения спектра поглощения или испускания (рис. 6.26).

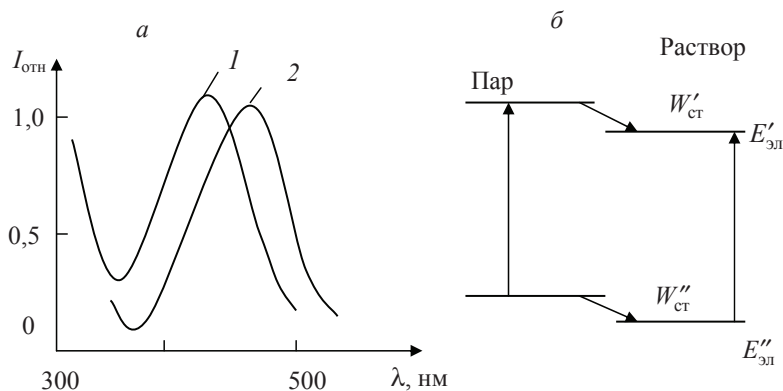


Рис. 6.26. Сдвиг спектра поглощения при переходе пара к жидкости (а): 1 – пар; 2 – жидкость. Схема, характеризующая этот сдвиг (б)

Величина сдвига спектра может быть записана в следующем виде:

$$\Delta\tilde{\nu} = \Delta\tilde{\nu}_{\text{ор}} + \Delta\tilde{\nu}_{\text{инд}} + \Delta\tilde{\nu}_{\text{дис}},$$

где $\Delta\tilde{\nu}_{\text{ор}}$, $\Delta\tilde{\nu}_{\text{инд}}$ и $\Delta\tilde{\nu}_{\text{дис}}$ – изменения энергии молекулы в растворе, обусловленные взаимодействиями ориентационного, индукционного и дисперсионного характера. Энергия взаимодействия растворенной молекулы со средой определяется значениями ее дипольного момента \vec{p} , поляризуемости α , а также величиной эффективного электрического поля $\vec{E}_{\text{эф}}$, действующего на молекулу в растворе. Однако преимущества метода локального поля проявились еще и в том, что на его основе были рассчитаны динамические сдвиги полос в электронных спектрах поглощения. Влияние динамических индуктивно-резонансных взаимодействий на сдвиг частот максимумов полос спектров растворов было рассмотрено Н. Г. Бахшиевым в рамках описания общих закономерностей влияния растворителя на смещение электронных спектров при переходах от газовой фазы к раствору. Величина сдвига оценивается по формуле

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{инд-рез}} = \frac{2e^2 f (n_0^2 - 1)}{8\pi^2 m \tilde{\nu} R^3 (2n_0^2 + 1)}, \quad (6.59)$$

где e и m – заряд и масса электрона; f – сила осциллятора полосы; n_0 – показатель преломления растворителя; R – онзагеровский радиус молекулы; $\tilde{\nu}$ – частота максимума полосы.

Принципиальное отличие динамических сдвигов от статических, рассматриваемых в теории Дебая, состоит в том, что динамические взаимодействия в конечном итоге определяются дипольным моментом перехода между квантовыми состояниями растворенной молекулы.

Итак, полный сдвиг частоты чисто электронного перехода для поглощения выразится в виде суммы

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{погл}} = \Delta\tilde{\nu}_{\text{ор}} + \Delta\tilde{\nu}_{\text{инд}} + \Delta\tilde{\nu}_{\text{дис}} + \Delta\tilde{\nu}_{\text{дин}}, \quad (6.60)$$

где $\Delta\tilde{\nu}_{\text{дин}}$ – динамический сдвиг полосы, обусловленной возникновением у молекулы наведенного дипольного момента под действием электрического вектора световой волны.

В электронных спектрах поглощения смещение полос может достигать весьма значительной величины, равной тысячам см^{-1} . Причем полосы поглощения для одной и той же молекулы по-разному сдвигаются в зависимости от растворителя. Например, спектр поглощения для молекулы 3-аминофталимида смещается в красную сторону в *n*-гептане на 1400 см^{-1} , а в этиловом спирте и воде – до 2300 см^{-1} .

В настоящее время установлены многие закономерности проявления межмолекулярных взаимодействий, имеющих самую разнообразную природу. Создан даже отдельный отдел спектроскопии межмолекулярных взаимодействий, который интенсивно развивается в санкт-петербургской школе физиков (Н. Г. Бахшиев, В. С. Либов и др.).

Источником информации в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий о свойствах отдельных молекул служит не спектр молекулы как таковой, а изменение спектра при помещении молекулы в конденсированную среду.

6.8. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

6.8.1. Общие замечания

Электронные спектры растворов значительно уширены по сравнению с парами. Особенно существенную роль в уширении полос вносят низкочастотные колебания молекул, их иногда называют «мягкими» модами, разрешить которые при комнатной температуре нельзя. Для примера рассмотрим молекулу 3-аминофталимида, в которой в качестве «мягкой» моды выступает колебание 212 см^{-1} , проявляющееся в спектре несколькими квантами (см. рис. 6.15) и играющее существенную роль в уширении полос в спектрах как газовой фазы, так и растворов. В молекуле антрацена таким низкочастотным колебанием является мода 395 см^{-1} (тип a_g), которая дает уширение полос в жидкости, причем она может проявляться несколькими квантами. Однако благодаря наличию высокочастотного колебания 1400 см^{-1} (тип a_g), дающего серию полос, наблюдается выраженная полосатая структура (см. рис. 6.23). Могут наблюдаться другие низкочастотные колебания, которые приводят к уширению полос частот «мягких» колебаний. За счет взаимодействия молекул в растворе структура полос исчезает и наблюдается огибающая всей полосы, лишенная каких-либо деталей структуры.

Очень существен для растворов механизм неоднородного уширения. При этом молекулы растворителя находятся в различном контакте с поглощающей молекулой красителя. В связи с неодинаковым окружением молекул поглощающего вещества происходит небольшое изменение частот поглощения растворенного вещества (частот электронных переходов

$\tilde{\nu}_{0-0}$). Если считать, что частота поглощения есть некая функция плотности растворителя в окрестности растворенной молекулы, то частота света, поглощаемая молекулой, будет статистически зависеть от плотности окружающих молекул и форма полосы поглощения или излучения будет гауссовой. Если при понижении температуры происходит стеклование растворителя, то флуктуации плотности растворителя замораживаются, и при дальнейшем понижении температуры уменьшение ширины полосы не будет наблюдаться. Может быть такая ситуация, что зависимость полуширины от температуры будет весьма близкой к той, к которой приводит механизм уширения полосы «мягким» колебанием. Поэтому иногда достаточно трудно определить, какой из механизмов в данном случае является определяющим (механизм неоднородного уширения или механизм «мягкого» колебания).

Следующим механизмом уширения полос является присутствие различных таутомерных форм молекулы растворенного вещества в данном растворителе. Этот механизм близок к механизму неоднородного уширения, хотя он и не является столь общим, как механизм неоднородного уширения. Суть его заключается в том, что если молекула растворенного вещества может существовать в нескольких таутомерных формах и отвечающие этим формам спектры поглощения несколько смещены друг относительно друга, то их наложение приводит к уширению наблюдаемых полос. Здесь речь идет уже о неоднородности в структуре самих растворенных молекул. Роль этого механизма уширения особенно существенна для больших молекул типа порфирина и азотистых оснований нуклеиновых кислот.

6.8.2. Спектры растворов бензола и его производных с алкильными заместителями

Электронный спектр поглощения раствора бензола в гексане при комнатной температуре (тип перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$) состоит из семи интенсивных полос в области 220–270 нм (рис. 6.27).

Расстояние между полосами равно примерно 920 см^{-1} и легко сопоставляется с интенсивными группами полос спектра паров (см. рис. 6.20). Первая наиболее интенсивная полоса соответствует частоте $38\,310 \text{ см}^{-1}$ и сдвинута в красную сторону по отношению к спектру паров на 221 см^{-1} . На длинноволновом крае спектра имеется слабая полоса поглощения, которая приписывается переходу из колебательного уровня 606 см^{-1} основного состояния («горячий переход»).

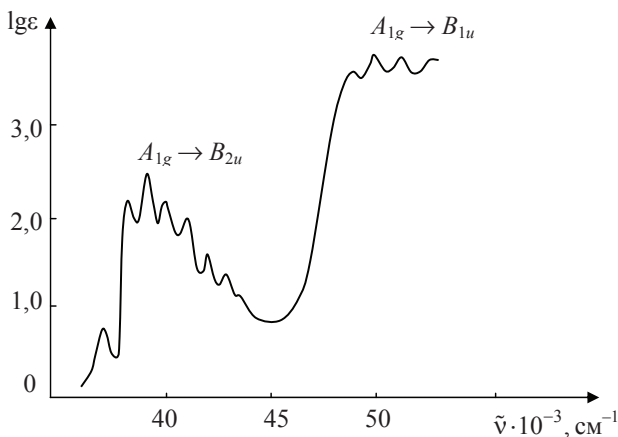


Рис. 6.27. Спектр поглощения раствора бензола в гексане

Второй электронный переход типа ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ начинается в области 210 нм и характеризуется колебательной структурой, передающей дыхательное колебание $\tilde{\nu}'_1$ бензола в возбужденном состоянии. По интенсивности он значительно превосходит интенсивность первого электронного перехода, однако по симметрии соответствует запрещенному переходу. Интенсивность его, аналогично как и первого перехода, заимствуется по механизму Герцберга – Теллера из следующего разрешенного перехода типа ${}^1A_{1g} - {}^1E_{1u}$, расположенного в области 180 нм.

Простейшим производным бензола, в котором один атом водорода замещен на метильный радикал CH_3 , является толуол. В растворе толуола по сравнению с паром тонкая структура спектра и группы близлежащих линий сливаются в широкие полосы поглощения (рис. 6.28).

По сравнению с бензолом спектр сдвигается в длинноволновую сторону на $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$. Первая полоса спектра поглощения раствора толуола в *n*-гептане расположена при $37\,160\text{ см}^{-1}$ и соответствует чисто электронному переходу ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$.

В связи с тем что валентные связи в метильном радикале насыщены, π -электронная система углеродного кольца не претерпевает существенного изменения при замене атома водорода на метильный радикал. Поэтому следует считать, что спектр поглощения толуола будет схож со спектром поглощения бензола. Действительно, как область (260–290 нм), так и общий вид полосатого спектра и небольшая его сила осциллятора ($f \sim 10^{-2}$) сохраняются для большой группы гомологов бензола, в которых атомы водорода замещены на алкильные радикалы.

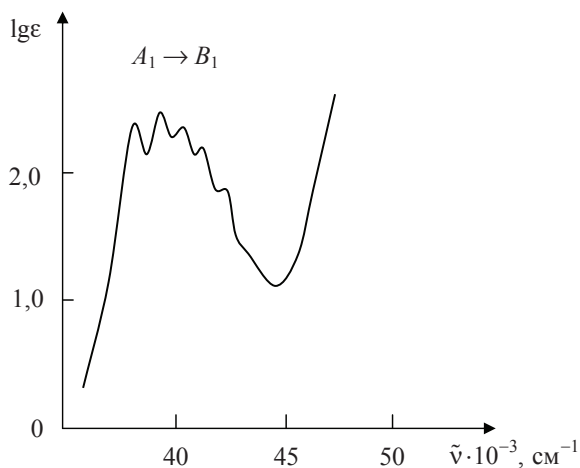


Рис. 6.28. Спектр поглощения толуола

Однако имеются и некоторые особенности, характеризующие более детальную структуру молекулы. Если рассматривать метильный радикал как единое целое, то симметрию молекулы толуола следует характеризовать точечной группой симметрии C_{2v} . Для определения симметрии чисто электронного перехода в молекуле толуола необходимо исходить из указанной точечной группы симметрии. Первый электронный переход в молекуле толуола типа ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ разрешен по симметрии. С ним будут хорошо комбинировать полносимметричные колебания 932 (1003) и 964 (1012) cm^{-1} , которые и дают в спектре основные прогрессии полос с затухающей интенсивностью.

В толуоле, как и в других моноалкилбензолах, дважды вырожденное колебание бензола $\tilde{\nu}_6(e_{2g}) = 520$ (606) cm^{-1} подвергается сильному возмущению со стороны метильного радикала и вырождение полностью снимается. Частота несимметричной компоненты расщепления этого колебания $\tilde{\nu}_6(b_1) = 526$ (623) cm^{-1} оказывается близкой к частоте бензола. Величина другой компоненты $\tilde{\nu}_6(a_1) = 454$ (521) cm^{-1} меньше частоты бензола и резко зависит от природы и массы заместителя (в скобках приведены значения колебательных частот нижнего электронного состояния).

Близость частот и сравнительно большое число полносимметричных колебаний в молекуле толуола приводит к усложнению спектра и различию его колебательной структуры (см. рис. 6.28). Если в молекуле бензола два атома водорода заменить метильными радикалами и разместить их в пара-

положении (*n*-ксилол), то деформация π -электронного бензольного кольца увеличится; при этом возрастут интенсивность полосы чисто электронного перехода и дальнейший сдвиг спектра в длинноволновую сторону. Таким образом, несмотря на то что формальная симметрия молекулы *n*-ксилола по отношению к толуолу не изменилась, π -электронное облако бензольного кольца испытывает возмущение со стороны метильных радикалов.

6.8.3. Спектры поглощения производных бензола с заместителями, содержащими неподеленные пары электронов

При наличии в молекуле бензола заместителей, содержащих неподеленные пары электронов, в длинноволновой области проявляются полосы, соответствующие $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, т. е. переходам электрона из квазиатомного (свободного) состояния на разрыхляющую орбиталь π^* -состояния кольца. Эта схема переходов широко используется в химии и физике для указания того, как ведут себя валентные и невалентные электроны в молекулах при оптическом возбуждении. Энергетические уровни внешних электронов строятся следующим образом. В наиболее низких состояниях размещаются электроны, которые участвуют в σ -связях, затем выше располагаются электроны, задействованные в π -связях, и только потом располагаются электроны, не участвующие в химических связях (*n*-электроны). Общая энергетическая картина расположения орбиталей приведена на рис. 6.29. Несвязывающие или разрыхляющие орбитали, обозначенные звездочкой, расположены выше, причем π^* -разрыхляющая орбиталь расположена ниже, чем σ^* -разрыхляющая.

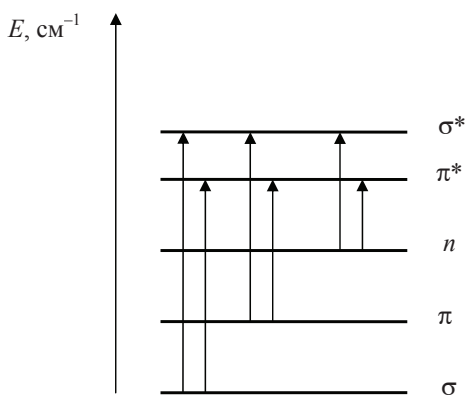


Рис. 6.29. Расположение уровней энергии связывающих и несвязывающих электронов в молекуле и переходы между ними

Наиболее длинноволновые переходы указаны стрелкой $n \rightarrow \pi^*$ и соответствуют переходам неподеленной пары электрона из n -состояния на разрыхляющую π^* -орбиталь кольца. После этого следуют переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, обладающие значительно большей интенсивностью, чем $n \rightarrow \pi^*$ -переходы. В более коротковолновой области проявятся и другие, указанные стрелками на рис. 6.29 переходы.

Рассмотрим спектры поглощения бензола типа XC_6H_5 , где X – акцепторный или донорный заместитель, а также спектры бензола типа XC_6H_4Y с двумя заместителями, где X – донорный (D), а Y – акцепторный (A) заместители. Например, в спектре поглощения нитробензола $C_6H_5NO_2$ в длинноволновой области на фоне интенсивного поглощения наблюдается перегиб (рис. 6.30, 1), который приписывается переходу $n \rightarrow \pi^*$ неподеленной пары электронов азота на π^* -разрыхляющую орбиталь кольца. При введении в n -положение молекулы бензола второй донорной группы, например NH_2 , получим молекулу n -нитроаминобензола, спектр которой существенно изменяется. В длинноволновой области возникает интенсивная полоса поглощения, которая интерпретируется как полоса переноса заряда от донорной группы NH_2 к акцепторной NO_2 через посредство сопряженной системы π -электронов кольца (рис. 6.30, 2).

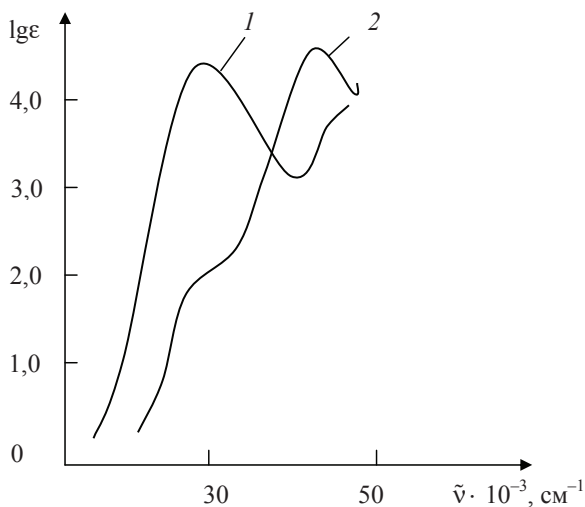


Рис. 6.30. Спектры поглощения производных бензола:
1 – нитробензол; 2 – паранитроаминобензол

Природа заместителей X и Y существенно влияет на возможность проявления полос внутримолекулярного переноса заряда у дизамещенных бензола. Как видно на рис. 6.30, 2, лишь при наличии в молекуле XC_6H_4Y одновременно сильных D - и A -групп проявляются полосы внутримолекулярного переноса заряда в заметно более длинноволновой, чем у монозамещенных, области. Такого рода полоса отсутствует у дизамещенных бензола при слабых D (алкилы, галогены) или слабых A ($-CH=CH_2$, $-C\equiv CH$) заместителях. Однако введение заместителей с сильной электроноакцепторной группой (например, у таких соединений, как паранитроаминобензол) способствует возникновению сильной полосы внутримолекулярного переноса заряда в длинноволновой области спектра.

Значение энергии максимума полосы E_{\max} подчиняется зависимости

$$E_{\max} = \text{ПИ}_D - \text{ЭС}_A - K_{AD},$$

где ПИ_D – потенциал ионизации донора; ЭС_A – сродство к электрону A ; K_{AD} – кулоновское взаимодействие между A и D .

У некоторых дизамещенных бензола состава DC_6H_4A наблюдается лишь одна полоса внутримолекулярного переноса заряда, тождественная с таковой у соответствующего C_6H_5A , а роль донорного заместителя сводится только к возмущению уровней π -электронной системы бензольного кольца. Очевидно, что это возможно лишь при слабых донорных заместителях, таких как алкины и галогены. В этом случае проявляется лишь одна полоса внутримолекулярного переноса заряда почти в той же области, что и у монозамещенного C_6H_5A . При сравнительно сильных заместителях D и A в длинноволновой области наряду с полосой C_6H_5A проявляется достаточно интенсивная полоса внутримолекулярного переноса заряда. Отнесение ее к полосе внутримолекулярного переноса заряда следует из того факта, что она более резко реагирует на внешние и внутренние возмущения молекулы.

Иногда у дизамещенных бензола обнаруживаются две полосы внутримолекулярного переноса заряда, одна из них соответствует полосе поглощения C_6H_5A , а вторая – DC_6H_4A . Указанные данные подтверждаются и результатами расчета изменения заряда Δq на атомах в различных возбужденных состояниях. Действительно, увеличение заряда на акцепторе в молекуле DC_6H_4A связано преимущественно с убылью его на доноре D . Наоборот, в молекуле C_6H_5A возрастание заряда на акцепторе связано с переносом его из бензольного кольца.

Введение в дизамещение бензола типа DC_6H_4A с сильными D и A третьего слабого заместителя (т. е. со слабым D') не вызывает изменения числа полос и их характеристик. С усилением донорных свойств третьего

заместителя D' в длинноволновой области могут наблюдаться уже три полосы. При этом характеристики всех полос внутримолекулярного переноса заряда подвергаются аналогичным изменениям как у ди- и монозамещенных бензола при действии на них растворителя и других реакционно-способных реагентов.

Таким образом, у бензола и его замещенных в области 200–400 нм возможны полосы поглощения, связанные с электронными переходами в рамках определенной функциональной группы ($n \rightarrow \pi^*$ или $n \rightarrow \sigma^*$ переходы, связанные с переходами несвязывающих n -электронов на разрыхляющие π^* - и σ^* -орбитали кольца). Возможны переходы, связанные с переносом электронной плотности с одной функциональной группы (D) на другую (A) – полосы внутримолекулярного переноса заряда.

Полосы такого рода наблюдаются у замещенных бензола и лишь у соединений, содержащих одновременно группы A и D , причем группы с низкой вакантной орбиталью у A и низким потенциалом ионизации n -электронов у D . Эти полосы обусловлены переходами электронов с верхней занятой орбитали группы D на разрыхляющую орбиталь группы A через сопряженную систему электронов кольца. Справедливость этого заключения следует из отсутствия этих полос при связывании n -электронов донорной группы или при введении заместителя (углеродного радикала) между группой и кольцом.

6.9. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТРИЦАХ. ЭФФЕКТ ШПОЛЬСКОГО

Как уже было отмечено, спектры поглощения и люминесценции красителей в растворах при комнатной температуре состоят обычно из одной или нескольких широких полос, расположенных в видимой и близкой ультрафиолетовой области (см. п. 6.5). Широкие полосы объяснялись сравнительно быстрым колебательным перераспределением поглощенной энергии по колебательным подуровням и взаимодействием растворенной молекулы с окружающей средой. Ароматические молекулы в растворах характеризуются полосатыми спектрами (четыре-пять полос) с шириной полосы несколько сот обратных см^{-1} .

Полосы несколько сужаются при понижении температуры, и даже в хорошо стеклующихся растворителях (смеси различных спиртов) ширина полос достигает сотни см^{-1} .

Более структурные спектры можно получить для ароматических кристаллов (бензол, нафталин, антрацен) при низких температурах порядка 4 К для образцов толщиной несколько мкм. Однако, как оказалось не-

сколько позже благодаря исследованиям Э. В. Шпольского и сотрудников, можно получить тонкоструктурные спектры органических молекул, не прибегая к выращиванию кристаллов. Если в качестве растворителей применить нейтральные, легко кристаллизующиеся нормальные парафины общей формулой C_nH_{2n+2} (пентан, гексан, гептан и др.), то для данного растворенного вещества (например, бензол, нафталин, антрацен) можно подобрать такой растворитель из класса нормальных парафинов, что в получающихся при замораживании твердых растворах спектры поглощения (аналогично и спектры люминесценции) имеют вид довольно узких линий $2-3 \text{ см}^{-1}$, сгруппированных в «мультиплеты», которые зависят от рода растворителя и скорости охлаждения раствора. «Мультиплетами» их назвали по аналогии с линиями в атомных спектрах. Этот эффект в литературе получил название эффекта Шпольского и был открыт в 1952 г. Несколько позже спектры, в которых обнаруживается большое число узких полос (иногда более сотни), назвали квазилинейчатыми.

Рассмотрим происхождение квазилинейчатых спектров в замороженных кристаллических растворах. Для этого проведем сравнение спектров растворенных веществ в газовом и кристаллическом состояниях. Полосатая структура спектров молекул в газовой фазе объясняется вращательным уширением полос. При вращении молекулы, моменты инерции которой сравнительно велики, получаются малые значения вращательных частот, которые будут группироваться вблизи электронно-колебательной линии и приводить к ее уширению. Разрешить вращательную структуру даже с помощью приборов высокого разрешения практически невозможно. В растворах, где вращение молекулы несколько заторможено, электронно-колебательный спектр уширен за счет релаксационно-ориентационных взаимодействий. В чистых кристаллах электронно-колебательные спектры состоят из довольно широких полос благодаря сильным электрон-фононным взаимодействиям, которые приводят к уширению уровней энергии. Как бы сильно ни уширяло уровни энергии межмолекулярное взаимодействие, в активированных кристаллах можно добиться такого состояния между поглощающими и излучающими молекулами, чтобы расстояние между ними было достаточно велико (малая концентрация молекул), а взаимодействие внедренной молекулы и матрицы достаточно мало. Последний случай можно осуществить, если поглощающую или излучающую молекулу внедрить в кристаллическую решетку (матрицу), которая должна удовлетворять некоторым требованиям. Во-первых, внедренная молекула должна слабо взаимодействовать с кристаллом-основанием (матрицей). В этом случае кристалл должен состоять из молекул с насыщенными химическими связями, а атомы в молекуле не должны иметь неподеленных пар электронов, а

сами внедренные молекулы не должны обладать в нижнем электронном состоянии дипольным моментом или во всяком случае их дипольные моменты должны быть достаточно малыми. Ароматические молекулы хорошо подходят во втором случае. Во-вторых, внедренная молекула не должна сильно деформироваться в кристалле-матрице, т. е. она должна хорошо располагаться (внедряться), почти изоморфно замещая молекулу основания, или удобно встраиваться между узлами кристалла. Но при этом она не должна свободно вращаться, а фиксироваться в определенном положении, представляя собой некую упорядоченную систему, подобную ориентированному газу. В таких условиях молекула сохраняет электронные уровни энергий почти такими же, как и в парах, чего нельзя сказать о кристаллах. Осуществить указанные условия можно путем изоморфного замещения молекул кристалла-основания молекулами примеси. Во всех случаях, где возможно это было выполнить, молекулы дают квазилинейчатый спектр. Однако в случае органических соединений образование квазилинейчатых спектров возможно и при соблюдении более широких условий. Например, внедренная молекула должна хорошо расположиться между слоями молекул кристалла-основания. Рассмотрим это на примере нормальных парафинов, молекулы которых образуют неразветвленные линейные цепочки, например *n*-пентан, *n*-гексан. Соединения этого ряда различаются на одну группу CH_2 и представляют собой большой набор молекул с аналогичными свойствами, но различной длины. Эти вещества легко кристаллизуются, прозрачны в видимой и ультрафиолетовой областях спектра и являются в химическом отношении несколько инертными (нереакционноспособными). Они принадлежат к другому классу, чем ароматические соединения, но имеют много подобных черт в своем строении.

Нормальные парафины представляют собой линейные цепочки атомов углерода с расстоянием между ними, равным 0,1–0,154 нм (рис. 6.31, *a*). Рентгеноструктурное исследование парафинов обнаружило, что элементарная ячейка в направлениях осей \bar{a} и \bar{b} во всех парафинах имеет одинаковую величину: $a = 0,745$, $b = 0,497$ нм. Размеры ячейки в направлении оси \bar{c} линейно возрастают с числом атомов углерода в молекуле парафина (рис. 6.31, *b*). Атомы углерода в цепочке парафина расположены зигзагообразно. Наиболее простые наглядные соотношения между размерами молекулы активатора и матрицы имеются для ароматических углеводородов (нафталина, антрацена, нафтацена и др.). Оказывается, что близость размеров молекулы активатора и матрицы для этих систем хорошо удовлетворяется (рис. 6.31, *в*). В тех случаях, когда получается хороший квазилинейчатый спектр, имеется хорошее соответствие между размерами длинных осей ароматической молекулы и того парафина, который служит растворителем.

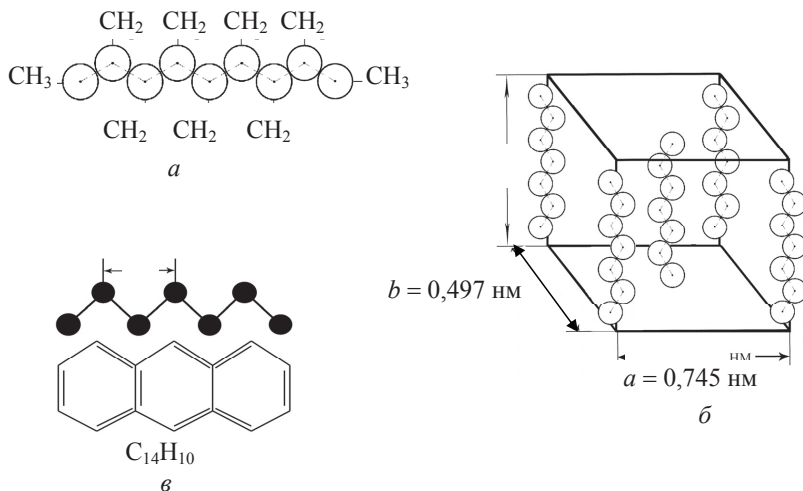


Рис. 6.31. Строение молекул *n*-парафинов:

a – свободное состояние молекулы *n*-парафина; *б* – элементарная ячейка *n*-парафинов; *в* – соотношение размеров молекулы антрацена и *n*-парафина

Только в этом случае получается резкий квазилинейчатый спектр молекулы ароматического соединения. В качестве примера (см. рис. 6.32) приведен спектр поглощения и флуоресценции нафталина в *n*-пентане. Как видно, наблюдаются отдельные линии (квазилинии), соответствующие переходам на колебательные подуровни верхнего и нижнего электронных состояний молекулы. Внутренние частоты колебаний молекулы нафталина практически не отличаются от аналогичных частот в парах. Только частота $\tilde{\nu}_{0-0}$ перехода несколько смещена в красную сторону относительно той же частоты в парах (см. табл. 6.2). Такой же спектр флуоресценции нафталина в гексане и гептане ухудшается по сравнению со спектром в *n*-пентане из-за большей свободы расположения молекулы в кристаллической решетке. Если же размеры молекулы матрицы меньше размеров молекулы активатора, то ухудшение спектра связано с деформацией молекулы. Таким образом, когда имеется хорошая квазилинейчатая структура спектра, то между молекулами активатора и матрицы существует не только приблизительное равенство их длин, но и геометрическое подобие зигзагов (см. рис. 6.31, *в*).

Кристаллы *n*-парафинов имеют слоистый характер, что позволяет некоторым большим плоским молекулам располагаться между слоями. В большинстве случаев связь молекулы с решеткой кристалла настолько мала, что внедренные молекулы можно рассматривать как ориентирован-

Объяснить появление мультиплетов (три линии мультиплетов) резонансными взаимодействиями растворенных молекул нельзя в силу низкой их концентрации.

Рассмотрим основные причины, приводящие к образованию мультиплетной структуры спектров поглощения и флуоресценции. Согласно одной из них мультиплетность квазилинейчатых спектров обусловлена существованием нескольких типов пространственно изолированных молекулярных центров, которые появляются при различной скорости кристаллизации образцов. Под влиянием различных локальных окружений, которые являются возмущением для электронной энергии примесных молекул, происходит смещение их электронных уровней. Наложение на чисто электронные переходы внутримолекулярных колебаний приводит к повторению мультиплетов по всему спектру. Изучение распределения интенсивности линий в компонентах мультиплета в зависимости от скорости замораживания образцов показало, что при более медленном охлаждении образуются более устойчивые центры свечения и некоторые слабые линии в спектрах могут исчезнуть совсем.

Вторым убедительным подтверждением принадлежности компонентов мультиплетов разным пространственно разделенным центрам стали исследования спектров возбуждения люминесценции ароматических молекул в матрицах *n*-алканов, выполненных при низких температурах учениками К. К. Ребане, Э. В. Шпольского и К. Н. Соловьева. Селективное возбуждение одной из компонент мультиплета приводит к исчезновению в спектре люминесценции компонент, принадлежащих молекулам других примесных центров. Это свидетельствует в пользу того, что отдельные компоненты мультиплета принадлежат различным центрам свечения.

Существует точка зрения, что происхождение мультиплетов в квазилинейчатых спектрах объясняется наличием нескольких поворотных изомеров в матрице *n*-алканов. В жидкости *n*-алканы представляют собой смесь поворотных изомеров. При быстрой кристаллизации молекулы различных изомеров не успевают принять устойчивую плоскую форму и могут включаться в решетку в виде поворотных изомеров, что и обуславливает многообразие кристаллических дефектов. Примесные молекулы, которые располагаются вблизи различных кристаллических дефектов, испытывают различное возмущение, что и приводит к появлению сложных по своей структуре мультиплетов в квазилинейчатых спектрах. При медленном охлаждении поворотные изомеры молекул *n*-алкана переходят в наиболее устойчивую плоскую форму и мультиплетная структура квазилинейчатого спектра упрощается, а число квазилиний уменьшается. Эта точка зрения также должна приниматься во внимание.

Следует отметить и еще одну существенную причину происхождения мультиплетной структуры квазилинейчатых спектров – наличие нескольких кристаллических модификаций *n*-алкана в обычно используемых на опыте кристаллических образцах. Быстрое охлаждение может привести к тому, что в поликристалле образуются различные кристаллические формы, а примес-ные молекулы или ионы, попав в различные кристаллические ячейки, будут испытывать различное влияние кристаллического поля, что приведет к различному сдвигу их чисто электронных переходов (0–0-переходов).

В последнее время появились условия для надежного воспроизведения локальных кристаллических полей, в которых находится примесная молекула, путем получения хороших монокристаллов *n*-алканов и проведения поляризационных измерений для отдельных линий мультиплета. Так, К. Н. Соловьев и его ученики предложили новый метод определения симметрии нормальных колебаний многоатомных молекул, внедренных в качестве примеси в монокристаллы *n*-алканов. Суть метода сводится к исследованию интенсивности отдельных квазилиний в зависимости от ориентации образца. Например, пусть имеется два типа центров флуоресценции, приводящих к дублетной структуре мультиплета квазилинейчатого спектра. Тогда поворотом монокристалла находятся два таких положения, в одном из которых интенсивность 0–0-перехода в спектре флуоресценции максимальна, а для молекул второго типа центров – минимальна. Минимальная интенсивность квазилиний соответствует тому случаю, когда ориентация излучающего диполя близка к направлению наблюдения флуоресценции. Квазилинии, соответствующие отдельным вибронным переходам в полученном по такой методике спектре флуоресценции, можно классифицировать по изменению интенсивности в зависимости от ориентации образца на две группы: интенсивность квазилиний одной группы изменяется так же, как интенсивность головной квазилинии (0–0-перехода), а второй группы – противоположным образом. В первом случае активное колебание является полностью симметричным (оно ответственно за появление серии линий и имеет поляризацию, совпадающую с поляризацией чисто электронного перехода), а во втором – неполностью симметричным. В последнем случае его поляризация не совпадает с поляризацией одной из компонент головного мультиплета (рис. 6.33). Аналогичным образом можно классифицировать по типам симметрии колебания, активные в спектре поглощения. Для этого необходимо исследовать интенсивность квазилиний в спектре возбуждения флуоресценции при регистрации интенсивности квазилинии 0–0-перехода определенного типа центров в зависимости

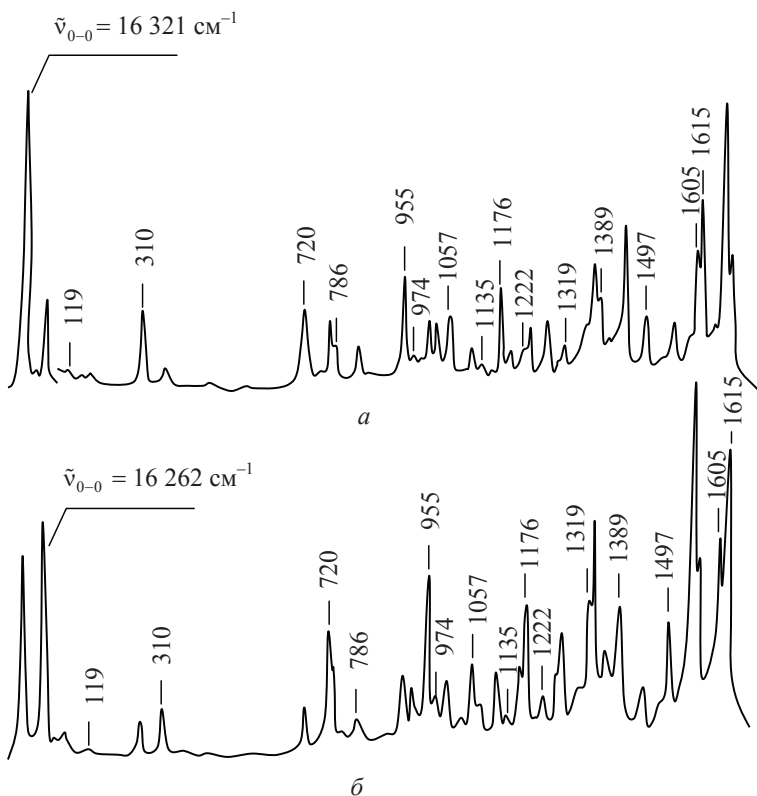


Рис. 6.33. Квазилинейчатый спектр флуоресценции порфирина в матрице *n*-октана при 77 К:
a – поляризация линий отдельных мультиплетов при одной ориентации образца (0–0-переход 16321 cm^{-1} – наиболее интенсивный);
б – поляризация линий отдельных мультиплетов при изменении ориентации образца на 90° (0–0-переход 16262 cm^{-1} – наиболее интенсивный)

от ориентации активированного монокристалла. Наибольшие различия в интенсивности квазилиний для полносимметричных и неполносимметричных колебаний будут наблюдаться в тех же положениях образца, но относительно возбуждающего луча. Эти исследования квазилинейчатых спектров ароматических молекул в монокристаллах показали, что основной причиной мультиплетности линий в матрицах является различная ориентация молекул примеси в решетке кристалла.

Рассматривая теорию квазилинейчатых спектров Шпольского, К. К. Ребане и В. В. Хижняков обратили внимание на аналогию между механизмом возникновения в кристалле γ -линии с естественной шириной в эффекте Мессбауэра и узких линий в квазилинейчатом спектре. Эффект Мессбауэра заключается в испускании γ -квантов ядром атома. При этом часть энергии квантового перехода затрачивается на сообщение излучающему ядру кинетической энергии отдачи, которая затем сопровождается рождением фононов в решетке. Однако Мессбауэр показал, что существует конечная вероятность и таких переходов, которые не сопровождаются рождением фононов в кристалле (бесфононные переходы). При этих переходах энергия излучаемого γ -кванта в точности равна энергии квантового перехода в ядре, и спектр этого излучения состоит из чрезвычайно узкой линии с естественной шириной. Все это возможно, если рассматривать проблему с квантовой точкой зрения, а не с классической. Существование нулевых колебаний в кристалле создает предел для передачи энергии решетке. Итак, испускание широкой полосы и учет узкой резонансной линии в эффекте Мессбауэра характеризуют два независимых процесса, осуществляемых со своей вероятностью. В этом и состоит разгадка отсутствия влияния колебаний решетки на ширину линии без отдачи.

В механизме испускания квазилинейчатого спектра возникает та же картина, что и в эффекте Мессбауэра. Возникновение в кристалле чисто резонансных линий с шириной в несколько обратных сантиметров вместо 100 см^{-1} имеет тот же механизм, что и в эффекте Мессбауэра. Если молекула находится в кристалле, то влияние кристаллических колебаний должно сказываться на 0–0-переходе и на ширине линий. При флуоресценции должны неизбежно возникать тепловые потери, обуславливающие стоксовский сдвиг. Эти потери должны были бы расстроить резонанс между спектром флуоресценции и поглощения примерно так, как импульс отдачи расстраивает резонанс в случае γ -излучения. Однако для линий 0–0-переходов этого не происходит. Линии здесь совпадают в поглощении и флуоресценции с точностью до ошибки измерения ($0,1\text{--}1 \text{ см}^{-1}$). Источником размывания линий является рождение фононов решетки, сопровождающее электронный переход в примесной молекуле. Бесфононные линии могут возникнуть только при особых переходах, которые должны быть бесфононными, в полной аналогии с мессбауэровскими переходами «без отдачи».

К. К. Ребане и В. В. Хижняков показали, что при осцилляторном моделировании поглощения и излучения могут быть такие комбинации осцилляторов, при которых внутреннее состояние кристалла не изменяется.

Это переходы между состояниями осцилляторов с одинаковыми колебательными квантовыми числами, например, 0–0, 1–1, 2–2 и т. д. Поскольку при этих переходах внутреннее состояние кристалла не изменяется, то они ведут к возникновению узкой бесфононной линии. Так как молекулы примеси находятся в слегка различных условиях, то это будет приводить к небольшому неоднородному уширению линии, т. е. бесфононные линии на самом деле должны быть квазилиниями. При всех остальных переходах, когда квантовые числа осцилляторов начального и конечного состояний изменяются, должен возникнуть размытый спектр, состоящий из бесфононных линий и размытого фона, аналогично тому, как это имеет место в эффекте Мессбауэра. Интенсивность полосы, включающей бесфононную линию и фононное крыло, определяется фактором Дебая – Валлера

$$\alpha(T) = \frac{I_0(T)}{I_0(T) + I(T)},$$

где $I_0(T)$ – интегральная интенсивность бесфононной линии; $I(T)$ – интегральная интенсивность фононного крыла. Фактор Дебая – Валлера был введен в теории рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей в кристаллах, где этим коэффициентом определялась вероятность упругого рассеяния.

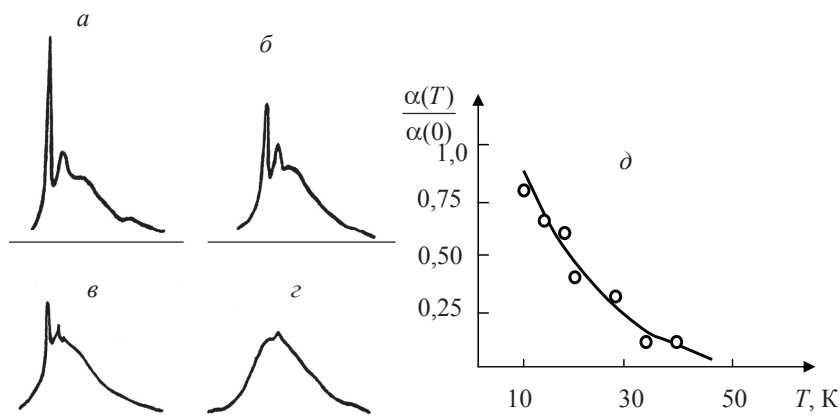


Рис. 6.34. Зависимость интенсивности бесфононной линии от температуры: а – 4,2 К; б – 20 К; в – 28 К; з – 40 К; д – температурная зависимость фактора Дебая – Валлера в спектре флуоресценции перилена в *n*-гептане

В данном случае этот фактор определяет вероятность электронного перехода в примеси без изменения колебательного состояния кристаллической решетки. С другой стороны, фактор Дебая – Валлера может служить мерой силы электрон-фононного взаимодействия. Чем сильнее взаимодействие, тем меньше $\alpha(T)$. Повышение температуры приведет к монотонному убыванию $\alpha(T)$ (рис. 6.34).

При этом интегральная интенсивность всей полосы, включающей как бесфононную линию, так и ее фононное крыло, не изменяется. Однако при этом наблюдается падение интегральной интенсивности бесфононной линии, ее уширение и сдвиг и усиление фононного крыла с повышением температуры (см. рис. 6.34, *a, б, в, г*).

Таким образом, теория примесных центров в кристаллах предсказывает существование в электронно-колебательных спектрах примеси узких бесфононных линий и широких полос, называемых фононными крыльями, отвечающих переходам в примеси с рождением и уничтожением фононов матрицы. Малая ширина линий квазилинейчатых спектров и большое число их, а также высокая чувствительность положения линий к условиям окружения молекулы-активатора делают эти спектры источником богатой информации о процессах, происходящих внутри молекулы и самого кристалла матрицы.

Благодаря развитию методов тонкоструктурной спектроскопии, особенно с применением лазеров, возникло новое перспективное направление в электронной спектроскопии – тонкоструктурная селективная спектроскопия, которая с успехом применяется для изучения спектров в матрицах Шпольского и свободных молекул, охлажденных в газовых потоках.

6.10. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОШЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

6.10.1. Общая характеристика молекулярного кристалла

Под молекулярным кристаллом будем понимать кристалл, образованный из простейших атомов инертных газов (типа неона, аргона, криптона и др.) или более сложных органических молекул (типа бензола, нафталина и др.), связанных между собой силами межмолекулярного взаимодействия. По своей природе силы межмолекулярного взаимодействия в молекулярных кристаллах являются ван-дер-ваальсовыми силами притяжения, которые возникают за счет взаимной поляризации молекул. Эти силы возникают как между нейтральными молекулами, не имеющими по-

стоянного дипольного момента, так и между молекулами, обладающими определенным собственным дипольным моментом. В последнем случае между молекулами существуют сравнительно сильные статические взаимодействия, которые зависят от взаимной ориентации молекул. При усреднении по взаимным ориентациям они существенно уменьшаются и ван-дер-ваальсовы силы являются определяющими. Однако сами по себе они значительно меньше сил валентного взаимодействия атомов в молекулах.

В связи с тем что молекулы в молекулярном кристалле связаны относительно слабыми силами межмолекулярного взаимодействия, они в некоторой мере сохраняют свою индивидуальность. В нулевом приближении можно считать, что молекулы в молекулярном кристалле обладают такими же физическими свойствами, что и изолированные молекулы в газе или растворе. Но так как кристалл состоит из упорядоченного расположения молекул, обладающих трансляционной симметрией, то в нулевом приближении к нему можно применить модель ориентированного газа. Однако при включении межмолекулярных взаимодействий, т. е. при объединении молекул в кристалл, индивидуальные свойства движения каждой молекулы теряются. На смену отдельным движениям электронов в молекуле приходят коллективные движения электронов в кристалле, которые удобно описывать определенным сортом частиц (экситонов). С помощью этих квазичастиц хорошо описываются процессы поглощения и испускания света, переноса энергии электронного возбуждения и различные фотохимические превращения.

Пусть кристалл состоит из N молекул. Предположим вначале, что молекулы не взаимодействуют между собой. Тогда каждая молекула характеризуется определенным набором невырожденных уровней энергии. Если рассмотреть кристалл, состоящий из N молекул, то каждый невырожденный уровень в молекуле будет N -кратно вырожден в кристалле. Такое вырождение называется перестановочным. Каждый электрон с определенной энергией может находиться в любой из N молекул кристалла. Совокупность N -кратно вырожденных уровней в кристалле образует зону разрешенных значений энергии. Расщепление невырожденных уровней на подуровни является следствием любой связанной системы, состоящей из одинаковых элементов. Например, если взяты два одинаковых маятника, то будучи не связанными, они будут колебаться с одинаковой частотой $\tilde{\nu}_0$. Если же маятники соединить упругой связью (например, посредством пружины), то такая связанная система маятников из двух элементов будет совершать колебания с двумя собственными частотами $\tilde{\nu}_1$ и $\tilde{\nu}_2$, расположенными вблизи первоначальной частоты $\tilde{\nu}_0$,

т. е. происходит расщепление уровня энергии, соответствующего частоте $\tilde{\nu}_0$, на два подуровня, соответствующие частотам $\tilde{\nu}_1$ и $\tilde{\nu}_2$.

Расстояние между подуровнями энергии в зоне достаточно мало при большом числе N молекул в кристалле. Например, пусть кристалл содержит в 1 см^3 $N = 10^{21}$ молекул. При ширине зоны порядка 1000 см^{-1} расстояние между подуровнями в зоне равно $1000 \text{ см}^{-1}/10^{21} = 10^{-18} \text{ см}^{-1}$. Это расстояние настолько мало, что зоны можно считать практически непрерывными.

6.10.2. Возникновение экситонных состояний в кристаллах. Давыдовское расщепление

Основы теории экситонов были сформулированы Я. И. Френкелем, Р. Э. Пайерлсом и Г. Ванье в 30-х гг. XX в. Первой моделью экситона была модель, предложенная Я. И. Френкелем для молекулярных кристаллов. Так как в таких кристаллах силы межмолекулярного взаимодействия значительно меньше сил взаимодействия между атомами в молекуле, то при возбуждении их светом можно считать, что возбуждение сосредоточено на одной молекуле кристалла, поглотившей квант света, а все остальные молекулы находятся в основном состоянии. Однако благодаря межмолекулярному взаимодействию (хотя и слабому) и в силу трансляционной симметрии кристалла возбуждение от одной молекулы кристалла будет передаваться другой молекуле, распространяясь в виде бегущей по кристаллу волны возбуждения. Такое бестоковое коллективное возбуждение, распространяющееся по кристаллу с определенной скоростью, и получило название экситона.

Пусть Ψ – волновая функция кристалла в возбужденном состоянии, удовлетворяющая стационарному уравнению Шрёдингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (6.61)$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона кристалла, а E – соответствующее собственное значение этого оператора. Учитывая, что кристалл обладает трансляционной симметрией, оператор энергии \hat{H} будет инвариантен при смещении на любой вектор решетки \vec{m} , определяемый следующим образом:

$$\vec{m} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{a}_i, \quad \text{где } m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

где \vec{a}_i – три некопланарных базисных вектора элементарной ячейки кристалла. Под элементарной ячейкой кристалла будем понимать наи-

меньшую часть кристалла, смещение которой на базисные векторы образует весь кристалл. Элементарная ячейка выбирается в виде параллелепипеда со сторонами $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ и объемом $V = \vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$.

Пусть задан оператор трансляции $T_{\vec{m}}$ и вектор решетки \vec{m} . Действие оператора трансляции на волновую функцию, зависящую от радиуса-вектора \vec{r} , определяется равенством

$$\hat{T}_{\vec{m}} \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{m}). \quad (6.62)$$

Вследствие трансляционной симметрии кристалла оператор трансляции $\hat{T}_{\vec{m}}$ коммутирует с оператором энергии кристалла. Поэтому собственные функции всех стационарных состояний кристалла являются одновременно собственными функциями оператора трансляции. Собственные функции Ψ_k и собственные значения энергии E_t оператора трансляции определяются уравнением

$$\hat{T}_{\vec{m}} \Psi_k(\vec{r}) = E_t \Psi_k(\vec{r}). \quad (6.63)$$

Сравнивая это уравнение с равенством (6.62), находим, что

$$E_t = \exp(i\vec{k} \vec{m}), \text{ а } \Psi_k(\vec{r}) = A \exp(i\vec{k} \vec{m}), \quad (6.64)$$

где A – множитель нормировки; \vec{k} – произвольный вещественный вектор, который называется волновым вектором. Совокупность всех значений волновых векторов образует трехмерное векторное пространство, которое будем называть \vec{k} -пространством.

Пусть кристалл имеет форму параллелепипеда с ребрами $N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2, N_3 \vec{a}_3$, где N_i – большие числа ($i = 1, 2, 3$). Тогда функция $\Psi_k(\vec{r})$ должна удовлетворять условиям

$$\Psi_k(\vec{r}) = \Psi_k(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = \Psi_k(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2) = \Psi_k(\vec{r} + N_3 \vec{a}_3). \quad (6.65)$$

Этого требуют циклические граничные условия (значения энергии E_t и значения волновой функции $\Psi_k(\vec{r})$ должны повторяться в силу специфики строения кристалла). Подставляя в равенства (6.65) вид собственных функций (6.64), можно убедиться, что циклические условия выполняются, если волновой вектор \vec{k} принимает дискретные значения, определяемые равенством

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi}{N_i} v_i \vec{b}_i, \quad (6.66)$$

где $\vec{b}_1 = V^{-1} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3], \vec{b}_2 = V^{-1} [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1], \vec{b}_3 = V^{-1} [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]$,

а элементарный объем ячейки

$$V = \vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]. \quad (6.67)$$

Для векторов прямой и обратной решетки выполняется соотношение $\vec{a}_i \vec{b}_j = \delta_{ij}$, где δ_{ij} – символ Кронекера; v_i – целые числа, удовлетворяющие неравенству

$$-\frac{1}{2}N_i \leq v_i \leq \frac{1}{2}N_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (6.68)$$

Число возможных значений волновых векторов, определяемых равенством (6.68), равно числу элементарных ячеек в кристалле $N = N_1 N_2 N_3$.

Различные функции $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ отвечают разным собственным значениям оператора \hat{T}_m . Поэтому их можно характеризовать соответствующим значением волнового вектора \vec{k} . Энергия экситона также является функцией волнового вектора \vec{k} , что обусловлено наличием в идеальном кристалле трансляционной симметрии. Одна из основных задач теории экситонов заключается в нахождении энергии $E(\vec{k})$ и волновых функций $\Psi(\vec{k})$.

Волновой вектор \vec{k} – непрерывное квантовое число, характеризующее функцию Ψ . Наряду с этим состояние, характеризуемое функцией Ψ , может определяться набором квантовых чисел s , принимающих ряд значений. В этом случае функцию будем обозначать Ψ_{ks} . Пользуясь понятием об экситонах, можно сказать, что в кристалле в состоянии Ψ_{ks} имеется одна частица сорта s , обладающая квазиимпульсом $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ и энергией $E_s(\vec{k}) - E_0$, где E_0 – энергия кристалла в основном состоянии. При фиксированном s энергия экситона $E_s(\vec{k})$ в зависимости от \vec{k} принимает непрерывный ряд значений, образующих s -ю экситонную энергетическую зону. Если $s \neq s'$, то и $E_s(\vec{k}) \neq E_{s'}(\vec{k})$.

Энергии $E_s(\vec{k})$ элементарных возбуждений кристалла (экситонов) являются собственными значениями оператора Гамильтона \hat{H} , содержащего операторы кинетической энергии электронов и операторы кулоновского взаимодействия электронов кристалла и закрепленных в положении равновесия ядер атомов. Энергия возбуждения молекулы при переходе из основного состояния в возбужденное записывается следующим образом:

$$E_f(\vec{k}) = \Delta E_f + D_f + L_f(\vec{k}), \quad (6.69)$$

где ΔE_f – энергия возбуждения свободной молекулы; D_f – изменение энергии взаимодействия молекулы со всеми окружающими молекулами

при переходе в f -е возбужденное состояние; $L_f(\vec{k})$ – добавка к энергии возбуждения, зависящая от волнового вектора \vec{k} и связанная с миграцией энергии. Эта добавка выражается через матричный элемент, характеризующий передачу возбуждения от одной молекулы к другой.

Обычно возбужденная молекула взаимодействует с окружающими молекулами сильнее невозбужденной, поэтому D_f имеет отрицательный знак и приводит к уменьшению энергии возбуждения кристалла. Третье слагаемое в (6.69) зависит от N значений волнового вектора \vec{k} . Таким образом, невырожденному возбужденному состоянию свободной молекулы в кристалле соответствует N различных возбужденных состояний. Различия энергии при изменении \vec{k} небольшое, поэтому N значений энергии мало различаются между собой и образуют квазинепрерывную полосу возбужденных состояний кристалла, состоящую из N подуровней. Такие элементарные возбуждения получили название экситонов. Они характеризуются значениями энергии $E_f(\vec{k})$ и величиной квазиимпульса $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Волновая функция экситона и ее зависимость от времени может быть представлена в виде

$$\Phi_{kf} = N^{-\frac{1}{2}} \sum_n \Psi_n^f(\dots x_n \dots) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega_f(\vec{k})t)}, \quad (6.70)$$

где $\omega_f(\vec{k}) = \frac{E_f(\vec{k})}{\hbar}$; Ψ_n^f – волновая функция возбужденного состояния молекулы; x_n – обобщенная координата молекулы; N – нормирующий множитель; сумма берется по всем молекулам n . Из вида функции (6.70) следует, что в образовании экситонного состояния все молекулы кристалла играют одинаковую роль. Поэтому экситонное возбуждение принадлежит всему кристаллу, а не сосредоточено на одной молекуле.

Если учитывать ориентацию молекулы в элементарной ячейке кристалла (например, кристалл нафталина и антрацена, которые содержат по две молекулы), то молекулярному возбуждению ΔE_f в кристалле соответствуют две полосы возбужденных состояний:

$$\Delta E_1^f(\vec{k}) \Delta E_f + D_f + J_{11}(\vec{k}) + J_{12}(\vec{k}), \quad (6.71)$$

$$\Delta E_2^f(\vec{k}) = \Delta E_f + D_f + J_{11}(\vec{k}) - J_{12}(\vec{k}), \quad (6.72)$$

где $J_{11}(\vec{k})$ – матричный элемент передачи энергии возбуждения идентичным молекулам; $J_{12}(\vec{k})$ – то же для передачи энергии возбуждения соседней в ячейке молекуле.

Абсолютная величина расщепления экситонной зоны при фиксированном значении волнового вектора равна

$$|E_2^f(\vec{k})| - |E_1^f(\vec{k})| = |\Delta E(\vec{k})| = 2|J_{12}(\vec{k})|. \quad (6.73)$$

Это расщепление впервые было теоретически предсказано А. С. Давыдовым и получило название давыдовского расщепления. В силу неидентичности расположения молекул в кристалле матричный элемент $J_{12}(\vec{k})$ отличен от $J_{11}(\vec{k})$. Если в элементарной ячейке кристалла содержится σ молекул, то его энергия возбуждения распадается на σ полос возбужденных состояний. Полосы разных экситонных состояний имеют не только разную энергию, но и разную поляризацию, которая определяется симметрией кристалла и отражает коллективный характер состояний, обусловленный взаимодействиями между молекулами.

6.10.3. Электронные спектры поглощения кристаллов бензола, нафталина и антрацена

Бензол (C_6H_6). Кристалл бензола принадлежит ромбической сингонии с пространственной группой симметрии $P_{bca} = D_{2h}^{15}$ и содержит четыре молекулы в элементарной ячейке (рис. 6.35).

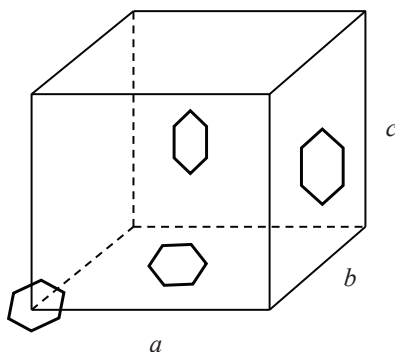


Рис. 6.35. Элементарная ячейка кристалла бензола

Плоскости молекул почти параллельны \vec{b} и образуют с осью \vec{c} угол, почти равный 40° . Симметрия свободной молекулы равна D_{6h} , в кристалле она значительно снижается (до C_{2h} или C_i), поэтому чисто электронный переход, запрещенный в свободной молекуле, в кристалле бу-

дет слабо разрешаться. Теоретико-групповое рассмотрение показывает, что нижайший молекулярный уровень B_{2u} в кристалле будет трансформироваться в четыре экситонные зоны. Симметрия экситонных зон (для волнового вектора $\vec{k} = 0$) следующая: A_u – оптический переход запрещен, B_{1u} – оптический переход разрешен с поляризацией падающего света вдоль \vec{a} -оси кристалла, B_{2u} – переход разрешен вдоль \vec{b} -оси и B_{3u} – переход разрешен вдоль \vec{c} -оси в представлении фактор-группы D_{2h} . Спектр поглощения кристалла бензола при температуре жидкого гелия в области чисто электронного перехода для трех поляризаций света приведен на рис. 6.36.

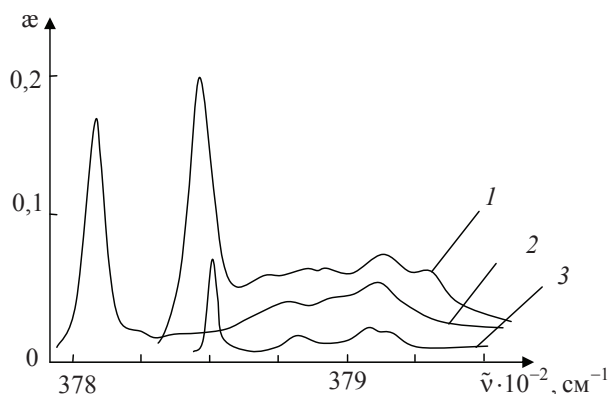


Рис. 6.36. Спектр поглощения кристалла бензола в области чисто электронного перехода при температуре 4,2 К:
 $1 - \vec{E} \parallel \vec{a}$; $2 - \vec{E} \parallel \vec{b}$; $3 - \vec{E} \parallel \vec{c}$

По оси ординат отложен безразмерный коэффициент поглощения α , равный $\ln \frac{I_1}{I} \frac{\lambda}{4\pi d}$; d – толщина кристалла. Значения максимумов полос поглощения следующие: $\tilde{\nu} = 37\,803 \text{ см}^{-1}$ при $\vec{E} \parallel \vec{a}$, $\tilde{\nu} = 37\,848 \text{ см}^{-1}$ при $\vec{E} \parallel \vec{b}$, $\tilde{\nu} = 37\,842 \text{ см}^{-1}$ при $\vec{E} \parallel \vec{c}$. Таким образом, максимальная величина давидовского расщепления $\Delta\tilde{\nu}_D = 45 \text{ см}^{-1}$ при $T = 4,2 \text{ К}$. Каждая полоса давидовского триплета (полуширина 2–4 см^{-1}) сопровождается широким фоннным крылом, которое обязано одновременному рождению электронного возбуждения и фонона. Из спектров малых частот комбинаци-

онного рассеяния и инфракрасного поглощения известны предельные частоты оптических фононов бензола (25, 39, 61, 77, 94, 120 см^{-1}). Взаимодействие экситонов с фононами приводит к тому, что вместо узких полос в спектре поглощения, отвечающих возбужденному состоянию с $\vec{k} = 0$, возникает сложная полоса, состоящая из бесфононной линии и фононного крыла. Оно имеет четкую спектральную зависимость, из которой можно определить наиболее актуальные фононы, взаимодействующие с экситонами (50, 75, 92, 125 см^{-1}). Кристалл бензола относится к кристаллам со слабой экситон-фононной связью. Интенсивность фононного крыла равна примерно интенсивности основной полосы. Следующая, наиболее интенсивная, полоса относится к вибронному переходу $A_{1g} \rightarrow B_{2u}e_{2g}$. В спектре паров бензола эта полоса дает начало поглощению, так как переход $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ запрещен по симметрии. В спектре кристалла эта полоса образует дуплет (38 351 и 38 360 см^{-1}) с величиной расщепления 9 см^{-1} . Наличие дублета объясняется снятием двукратного вырождения с вибронного состояния в решетке кристалла за счет понижения симметрии молекулы. Давыдовское расщепление в этом переходе много меньше полуширины полос и его нельзя наблюдать, поэтому поглощение в этом вибронном состоянии можно считать локальным.

Если симметрия молекулы в кристалле равна C_{2h} , то молекулярный переход $A_{1g} \rightarrow B_{2u}e_{2g} = E_{1u}$ должен расщепляться на две поляризованные в плоскости молекулы компоненты. Обычно это расщепление называют Бенте-расщеплением. В силу небольшого расщепления интенсивности двух компонент должны оставаться практически одинаковыми.

В спектре молекулы бензола имеется четыре типа колебания e_{2g} (608, 3056, 1599 и 1178 см^{-1}), которые могли бы давать начало интенсивным вибронным переходам симметрии E_{1u} . Наблюдение этих переходов в спектрах кристалла затруднено тем, что в спектре дополнительно разрешаются переходы с участием полносимметричных колебаний. К таким переходам относятся переходы с полносимметричными колебаниями 923 и 3130 см^{-1} . Кроме того, в спектре можно наблюдать составные вибронные переходы с участием вырожденных неполносимметричных колебаний. И наконец, могут иметь место составные вибронные переходы из невырожденных неполносимметричных колебаний (например, переходы типа $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ и др.). Поэтому рассмотрим только наиболее интенсивные переходы, формирующие главные полосы поглощения.

Таким образом, спектр поглощения кристалла бензола содержит два сорта оптических переходов. К первому относится электронный переход и

сочетания с ним полносимметричных колебаний. Этим переходам в кристалле отвечают заметной величины экситонные зоны. Им соответствуют триплеты полос, поляризованных вдоль трех кристаллографических направлений. Другим сортом молекулярных переходов являются переходы на вибронные уровни типа $A_{1g} \rightarrow B_{2u}e_{2g} = E_{1u}$. Им в спектре кристалла отвечают дублеты полос практически локального поглощения, возникающих в результате бетевского расщепления, с поляризацией компонент, связанных с плоскостью молекулы. Начальный участок спектра поглощения кристалла бензола при температуре 4,2 К в области первого электронно-колебательного перехода приведен на рис. 6.37, *a*. Экситонная часть спектра представляет собой дублеты, повторяющиеся с частотой полносимметричного валентного колебания a_{1g} (923 см^{-1}). Третья полоса, которая должна присутствовать в этой области, не разрешается при поглощении в неполяризованном свете. В области вибронного перехода $B_{2u}e_{2g}$ с участием колебания e_{2g} наблюдаются одиночные полосы, дублетный характер которых не обнаруживается по той же причине $\Delta\tilde{\nu} \cong 9 \text{ см}^{-1}$.

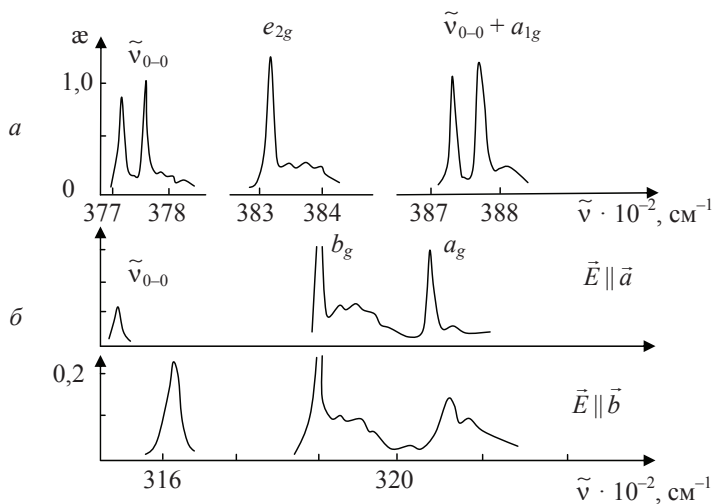


Рис. 6.37. Начальные участки спектров поглощения кристаллов при температуре 4,2 К:
a – бензол в неполяризованном свете;
б – нафталин в поляризованном свете

Нафталин ($C_{10}H_8$). Нафталин кристаллизуется в моноклинно-призматическом классе с пространственной группой $C_{2h}^5(P2_{1/a})$, содержащей две молекулы ($z = 2$) в элементарной ячейке (рис. 6.38). Параметры элементарной ячейки: $a = 0,829, b = 0,597, c = 0,868$ нм, $\beta = 122,7^\circ$. Минимальное число молекул в элементарной ячейке ($z = 2$) осуществляется в том случае, если молекулы имеют центр симметрии. Тогда операция центра симметрии кристалла будет переставлять одну молекулу на место другой. В указанной пространственной группе кристаллизуется нафталин ($C_{10}H_8$), антрацен ($C_{14}H_{10}$), дифенил (C_6H_5)₂, этилен (C_2H_4) и др. Расположение молекул в элементарной ячейке указано на рис. 6.38. Кристаллы представляют собой тонкие листочки, плоскости которых совпадают с плоскостью $\bar{a}\bar{b}$ кристалла. При исследовании поглощения света световой поток обычно направляется перпендикулярно плоскости листочка. Колебания электрического вектора \vec{E} световой волны параллельны оси \bar{a} кристалла (\bar{a} -компонента) либо оси \bar{b} кристалла (\bar{b} -компонента).

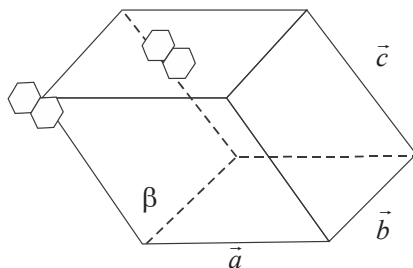


Рис. 6.38. Элементарная ячейка кристалла нафталина ($C_{10}H_8$)

Зная симметрию волновых функций электронных переходов в молекуле, можно методами теории групп определить симметрию соответствующих волновых функций кристалла и, следовательно, правила отбора и поляризацию соответствующих компонент. Молекулярный переход ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$ должен расщепиться в спектре кристалла симметрии C_{2h}^5 на две компоненты, одна из которых отвечает полосе поглощения, поляризованной вдоль \bar{b} -оси, другая находится в плоскости $\bar{a}\bar{c}$. Таким образом, в спектре поглощения кристалла должен наблюдаться дублет резко по-

ляризованных экситонных полос поглощения (рис. 6.37, б) с величиной расщепления $\Delta\nu = 151 \text{ см}^{-1}$ при температуре 4,2 К. Интенсивность длинноволновой компоненты ($31\,475 \text{ см}^{-1}$) достаточна (0,025), а компоненты $31\,626 \text{ см}^{-1}$ примерно на порядок выше (0,2). Чувствительность полуширины и интенсивности полос к температуре обусловлена температурной зависимостью экситон-фононного взаимодействия.

Влияние кристаллических полей приводит к понижению симметрии свободной молекулы с D_{2h} до C_i , в связи с чем в вибронном спектре становятся разрешенными все колебания g -типа, а также удвоенные колебания u -типа. Кроме того, в результате межмолекулярного взаимодействия, приводящего к смешиванию волновых состояний, усиливается влияние второго электронного состояния на вибронный спектр первого перехода. Оно проявляется в увеличении общей интенсивности всего спектра поглощения и вызывает преимущественную поляризацию всего спектра по b -направлению.

Основное поглощение соответствует вибронному переходу с участием колебания b_{1g} (433 см^{-1}), в нижнем состоянии его частота равна 510 см^{-1} (рис. 6.39). Этот вибронный переход сопровождается достаточно структурное фононное крыло, на котором можно выделить наиболее актуальные фононы, взаимодействующие с вибронными переходами ($56, 68, 73, 85$ и 115 см^{-1}). Слабые полосы, заметные в \bar{a} - и \bar{b} -компонентах спектра до колебательного перехода, приписываются примесям, присутствующим в кристалле.

В области 700 см^{-1} присутствует следующий вибронный переход (700 см^{-1}), расщепленный на две компоненты с величиной расщепления 35 см^{-1} . В спектре люминесценции этому переходу соответствует колебание 765 см^{-1} . При дальнейшем продвижении в ультрафиолетовую область спектра можно отметить две вибронные полосы (805 и 835 см^{-1}), которые резко поляризованы по \bar{b} -направлению. Их можно связать с одноквантовыми молекулярными колебаниями симметрии b_{1g} 846 и 876 см^{-1} . Область спектра поглощения от $32\,400 \text{ см}^{-1}$ до $32\,600 \text{ см}^{-1}$ довольно сложна и трудно поддается интерпретации. В парах эту область связывают с молекулярным колебанием 936 см^{-1} (b_{1g}). В кристалле в эту область попадает ряд отдельных колебаний, а также составных тонов, которые заметно усложняют спектр поглощения. Однако наиболее интенсивные колебания следует отметить особо ($871, 890, 948$ и $1020, 1146$ и 1168 см^{-1}), а также некоторые колебания типа b_{1g} , не наблюдавшиеся в спектре паров (950 и 983 см^{-1}).

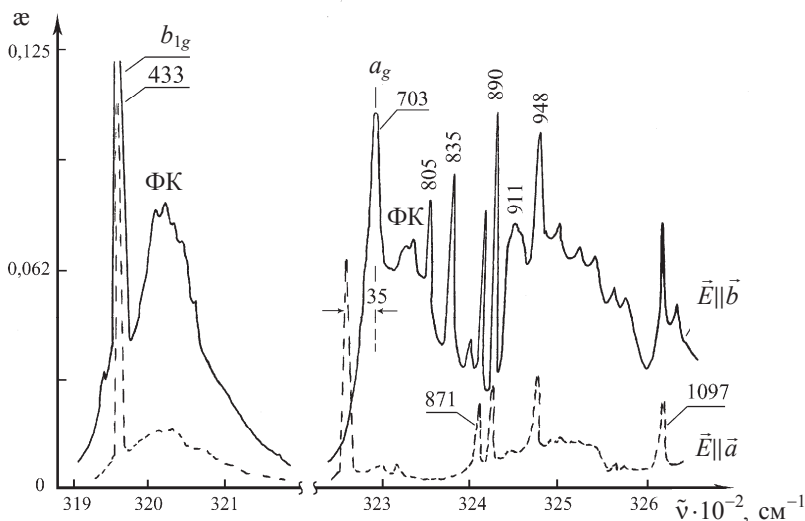


Рис. 6.39. Участок спектра кристалла нафталина в поляризованном свете при 4,2 К в области вибронных переходов

Антрацен ($C_{14}H_{10}$). Кристалл антрацена аналогично кристаллу нафталина содержит две молекулы в элементарной ячейке и относится к тому же кристаллическому классу $C_{2h}^5 (P_{2_1/a})$ моноклинной сингонии. Первый электронный переход в кристалле типа $A_g \rightarrow B_{2u}$ разрешен по симметрии с силой осциллятора, близкой к единице. Спектр поглощения в поляризованном свете состоит из двух резко поляризованных по осям \bar{a} - и \bar{b} -компонент давидовского расщепления ($25\,432$ и $25\,212$ см^{-1}) с величиной расщепления, равной 220 см^{-1} (рис. 6.40).

Далее в ультрафиолетовую сторону весь вибронный спектр поглощения образован лишь при участии полностью симметричных колебаний 390 и 1400 см^{-1} . Малоинтенсивные колебания, наблюдаемые в спектрах паров ($916, 1014, 1163, 1260$ см^{-1}), в спектре поглощения кристалла не наблюдаются за счет сравнительно больших значений коэффициента поглощения ϵ . В \bar{b} -компоненте величина ϵ примерно равна $4,0$ для толщины кристалла $d = 0,075$ $\mu\text{м}$ ($T = 20$ К), в \bar{a} -компоненте величина ϵ достигает $1,0$. Структура спектра хорошо согласуется с предсказаниями теории для разрешенных электронных состояний (переход $A_g \rightarrow B_{2u}$), в которых

вибронное поглощение в основном формируется с участием полносимметричных колебаний (a_g). Кристалл по характеру связи экситона с фонами относится к промежуточной – близкой к сильной.

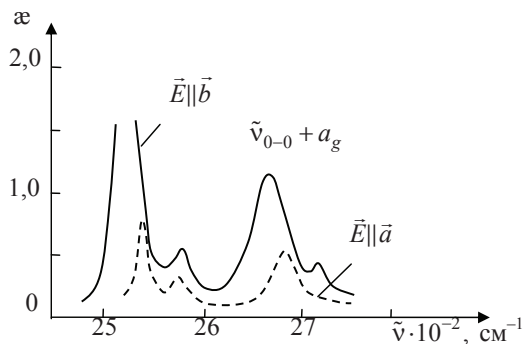


Рис. 6.40. Спектр поглощения кристалла антрацена при 20 К

Таким образом, на примере спектров поглощения кристаллов бензола, нафталина и антрацена видно, что полосы поглощения поляризованного света в кристаллах при низкой температуре можно грубо разделить на два типа:

- 1) полосы, соответствующие возбуждению экситонов, проявляющихся в разных компонентах с разной интенсивностью и различными частотами;
- 2) полосы, соответствующие образованию локализованных возбуждений, которые соответствуют вибронным состояниям, образованным комбинацией электронного возбуждения с неполносимметричными колебаниями атомов в молекуле.

Все полосы сопровождают фоновые крылья, свидетельствующие об участии фонон решетки в формировании полос поглощения.

Вид и характер экситонных полос поглощения весьма разнообразен. В спектре кристалла бензола полосы экситонного поглощения достаточно узкие с величиной расщепления 40 см^{-1} и примерно равной интенсивностью. В спектре поглощения нафталина интенсивность их резко различается (величина расщепления равна 155 см^{-1}). В спектре антрацена отмечаются широкие интенсивные полосы (величина расщепления – 220 см^{-1}), что находится в соответствии с большими силами осцилляторов молекулярных переходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров, П. С.* Введение в теорию групп / П. С. Александров. – М., 1980.
- Бахшиев, Н. Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий / Н. Г. Бахшиев. – М., 1972.
- Банкер, Ф. Р.* Молекулярная спектроскопия : пособие / Ф. Р. Банкер. – М., 1981.
- Банкер, Ф. Р.* Симметрия молекул и спектроскопия / Ф. Р. Банкер. – М., 2004.
- Беккер, Ю.* Спектроскопия / Ю. Беккер. – М., 2009.
- Бенуэлл, К.* Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл. – М., 1985.
- Борковский, Н. Б.* Симметричные представления в спектроскопии молекул : пособие / Н. Б. Борковский, А. И. Комяк, Д. С. Умрейко. – Минск, 1987.
- Броуде, В. Л.* Спектроскопия молекулярных экситонов / В. Л. Броуде, Э. И. Ращба, Е. Ф. Шека. – М., 1981.
- Бурштейн, К. Я.* Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П. П. Шоригин. – М., 1989.
- Герцберг, Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М., 1969.
- Давыдов, А. С.* Теория молекулярных экситонов / А. С. Давыдов. – М., 1968.
- Ельяшевич, М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. – М., 1962.
- Колебания молекул / М. В. Волькенштейн [и др.]. – М., 1972.
- Коптев, Г. С.* Расчет колебаний молекул / Г. С. Коптев, Ю. А. Пентин. – М., 1977.
- Лазерная аналитическая спектроскопия : сб. ст. / под ред. В. С. Летохова. – М., 1986.
- Левшин, Л. В.* Молекулярная спектроскопия : пособие / Л. В. Левшин, А. М. Салесцкий. – М., 1994.
- Ливер, Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений / Э. Ливер. – М., 1987.
- Накамото, К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М., 1996.
- Сайдов, Г. В.* Практическое руководство по молекулярной спектроскопии : пособие / Г. В. Сайдов, О. В. Свердлов. – Л., 1980.
- Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул : пособие / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М., 1970.
- Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях : сб. ст. / под ред. А. Вебера. – М., 1982.
- Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния / К. Н. Соловьев [и др.]. – М., 1985.
- Спектры поглощения молекулярных кристаллов : сб. ст. / под ред. В. Л. Броуде. – М., 1972.
- Степанов, Б. И.* Введение в современную оптику: поглощение и испускание света квантовыми системами / Б. И. Степанов. – М., 1970.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СПЕКТРОСКОПИИ МОЛЕКУЛ	
1.1. Единицы измерения энергии и длины волны различных видов излучения	5
1.2. Ширина уровней энергии и спектральных линий	8
1.3. Распределение молекул по уровням энергии	16
1.4. Вероятности оптических переходов	20
1.5. Квантово-механический расчет вероятностей переходов	26
1.6. Правила отбора для различных типов излучения и поглощения	29
1.7. Поглощение света классическим электрическим осциллятором	32
1.8. Поглощение света молекулярной системой	37
Глава 2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ	
2.1. Вращение двухатомной молекулы. Классический случай	43
2.2. Квантово-механический случай	46
2.3. Вращательные спектры многоатомных молекул	56
2.4. Применение вращательных спектров молекул	70
Глава 3. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ	
3.1. Образование двухатомной молекулы. Представление о ее потенциальной кривой	78
3.2. Колебания двухатомной молекулы как гармонического осциллятора	80
3.3. Колебания двухатомной молекулы как ангармонического осциллятора	88
3.4. Определение энергии диссоциации двухатомной молекулы	97
3.5. Колебательные спектры двухатомных молекул с изотопным замещением	103
3.6. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул	106
Глава 4. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ	
4.1. Колебательные степени свободы многоатомной молекулы	116
4.2. Колебания многоатомной молекулы в классическом случае	117
4.3. Нормальные координаты и колебания	122
4.4. Малые колебания в квантовой механике	124
4.5. Классификация нормальных колебаний по форме	127
4.6. Симметрия молекул	132
4.7. Примеры применения групповых законов к конкретным молекулам	144

4.8. Представления группы симметрии. Линейные преобразования координат, соответствующие операциям симметрии	148
4.9. Выбор колебательных координат для характеристики колебательного движения атомов в молекулах	154
4.10. Анализ симметрии колебаний с помощью теории групп	157
4.11. Типы симметрии колебаний молекул	160
4.12. Порядок нахождения числа колебаний различных типов симметрии	166
4.13. Примеры ИК-спектров поглощения отдельных молекул и ионов	172
4.14. Спектры комбинационного рассеяния многоатомных молекул	178
4.15. Правила отбора в колебательных спектрах	187
4.16. Характеристические частоты колебаний молекул	193

Глава 5. ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

5.1. Колебательная структура электронного спектра двухатомной молекулы	197
5.2. Относительная интенсивность полос в электронно-колебательном спектре двухатомной молекулы. Принцип Франка – Кондона	201
5.3. Химическая связь в двухатомной молекуле	210
5.4. Типы химических связей в двухатомных молекулах. σ -, π -связи	224
5.5. Систематика электронных состояний в двухатомной молекуле	231
5.6. Молекулярные электронные оболочки в двухатомной молекуле	236
5.7. Вращательная структура электронно-колебательных полос	239
5.8. Взаимодействие электронного и вращательного движений	243
5.9. Правила отбора в электронно-колебательно-вращательных спектрах двухатомных молекул	246

Глава 6. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

6.1. Электронные состояния и химические связи в многоатомных молекулах	249
6.2. Симметрия молекулярных орбиталей и типы электронных переходов в нелинейных многоатомных молекулах	257
6.3. Принцип Франка – Кондона для многоатомных молекул	268
6.4. Некоторые вопросы теории электронно-колебательных спектров многоатомных молекул	274
6.5. Общая характеристика электронных спектров многоатомных молекул	281
6.6. Электронные спектры поглощения ароматических соединений в газовой фазе	288
6.7. Спектроскопия молекул в конденсированной среде	298
6.8. Электронные спектры поглощения растворов бензола и его производных	310
6.9. Электронные спектры молекул в твердотельных матрицах. Эффект Шпольского	317
6.10. Электронные спектры поглощения молекулярных кристаллов	327

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	341
-------------------------	-----

Учебное издание

Комяк Анатолий Иванович

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Пособие

Редактор *О. Н. Зорина*

Художник обложки *Т. Ю. Таран*

Технический редактор *Т. К. Раманович*

Компьютерная верстка *А. А. Микулевича*

Корректоры *Н. Г. Баранова, О. С. Гладкова*

Подписано в печать 30.09.2015. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 19,99. Уч.-изд. л. 21,61. Тираж 150 экз. Заказ 734.

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.