



The spectra
and structures
of simple
free radicals

*An Introduction
to Molecular
Spectroscopy*

by
GERHARD HERZBERG
National Research Council
of Canada

Cornell University Press
Ithaca and London
1971

Г. ГЕРЦБЕРГ
Спектры
и строение
простых
свободных
радикалов

Перевод с английского

канд. хим. наук

И. В. ВЕЙЦ

и канд. хим. наук

В. А. КОРЯЖКИНА

Под редакцией

проф. В. М. ТАТЕВСКОГО

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва 1974

Имя профессора Герхарда Герцберга, лауреата Нобелевской премии по химии за 1971 г., хорошо известно советскому читателю по трехтомной монографии, издание которой закончено в 1969 г. («Спектры и строение двухатомных молекул», ИЛ, 1949; «Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул», ИЛ, 1949; «Электронные спектры и строение многоатомных молекул», «Мир», 1969).

Новая книга является кратким изложением основных общих вопросов теории спектров малых молекул, как радикалов, так и стабильных молекул и молекулярных ионов.

Книга предназначена для научных сотрудников — специалистов в области молекулярной спектроскопии. Небольшой объем и четкое изложение материала обеспечат книге успех у студентов университетов, а также у специалистов в смежных областях науки.

Редакция литературы по химии

Г $\frac{20503-078}{041(01)-74}$ 78—74

© Перевод на русский язык, «Мир», 1974

Г. Герцберг

СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Редактор С. К. Оганесян
Художник А. И. Гольдман
Художественный редактор Н. Г. Блинов
Технический редактор Г. Б. Алюлина
Корректор В. С. Соколов

Сдано в набор 31/VII 1973 г. Подписано к печати 13/II 1974 г. Бум. тип. № 2. Формат 60×90^{1/16} = 6,5 бум. л. Печ. л. 13. Уч.-изд. л. 12,51. Изд. № 3/6956. Цена 1 р. 25 к. Зак. 596.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Ярославль, ул. Свободы, 97.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Автор настоящей книги профессор Г. Герцберг, лауреат Нобелевской премии, присужденной ему в 1971 г. за работы в области молекулярной спектроскопии, является крупнейшим специалистом в этой области, и каждая его новая работа или монография привлекает внимание и вызывает большой интерес в широких кругах физиков и химиков-спектроскопистов. Эта, последняя, монография Герцберга, как следует из ее названия, посвящена спектрам и строению простейших двухатомных и многоатомных свободных радикалов, т. е. молекул, которые при обычных условиях (комнатной температуре и нормальном давлении) не могут образовывать термодинамически стабильных «химически индивидуальных» веществ, так как при соударениях они реагируют с образованием других молекул.

Строго говоря, нельзя дать достаточно обоснованного определения понятия «свободного радикала» и установить различие между ним и понятием «молекулы». Поэтому деление всех стабильных частиц на «обычные» молекулы и так называемые «свободные радикалы» в значительной мере произвольно.

Теория, описывающая возможные электронные, колебательные и вращательные состояния как «обычных» молекул, так и «свободных радикалов», исходит из одних и тех же квантовомеханических уравнений и приводит к одним и тем же общим конечным выражениям для значений физических величин, возможных в различных состояниях этих частиц («обычных» молекул или «свободных радикалов»).

В книге кратко изложены основные результаты теории электронных, колебательных и вращательных состояний молекул (включая свободные радикалы), рассмотрены возможные переходы этих частиц из одних состояний в другие и спектры, возникающие при таких переходах, сведения о молекулярных постоянных, получаемые при интерпретации спектров. Помимо краткого изложения общих вопросов теории состояний и спектров молекул, книга содержит конкретные данные по спектрам, строению и молекулярным постоянным простейших двухатомных и многоатомных молекул, относимых автором к числу «свободных радикалов». В книге наиболее полно и основательно излагаются вопросы, относящиеся к этой области. Многие экспериментальные результаты получены самим Герцбергом и его сотрудниками.

Поскольку большинство рассмотренных свободных радикалов — продукты сгорания топлив и компоненты низкотемпературной плазмы, приведенные данные имеют не только чисто научный интерес, но и важны при решении некоторых практических задач новой техники.

Книга Герцберга, с одной стороны, будет полезным пособием по молекулярной спектроскопии простейших молекул, с другой — является тщательно составленной сводкой данных по спектрам, строению и молекулярным постоянным ряда простейших молекул.

Более подробное изложение многих рассмотренных здесь вопросов можно найти в трех известных монографиях Герцберга, переведенных на русский язык ранее (см. [I], [II], [III] в списке литературы в конце книги). В соответствующих местах книги даются ссылки на эти монографии.

В. Татевский

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА

Интенсивные исследования спектров свободных радикалов, предпринятые за последние двадцать лет многими спектроскопистами, привели к значительным успехам в понимании структуры радикалов и структуры молекул вообще. Эта тема являлась предметом моих Бекеровских лекций, прочитанных в Корнельском университете осенью 1968 года. Для того чтобы изложить вопросы, связанные со спектрами свободных радикалов, необходимо было прежде всего дать общее представление о молекулярной спектроскопии, выбирая из обширного материала те вопросы, которые имеют особое значение для изучения спектров свободных радикалов, и используя там, где это возможно, в качестве примеров спектры свободных радикалов.

Поэтому настоящий печатный вариант лекций включает в себя крайне сжатый конспект моей трехтомной монографии, посвященной молекулярным спектрам и структуре молекул (I], [Ia], [II] и [III]). В связи с этим я надеюсь, что предлагаемая вниманию читателей книга будет полезной не только для тех, кто интересуется свободными радикалами, но и для тех, кто хотел бы иметь краткое введение в молекулярную спектроскопию.

Может быть, интересно отметить, что мой первоначальный план 40-летней давности заключался в написании небольшой книги такого типа объемом не более 200 страниц. Однако в то время я не смог предотвратить превращение этого плана в трехтомную работу (объемом более 2000 страниц) и очень рад, что теперь благодаря приглашению Корнельского университета первоначальный

план осуществлен и краткое введение в молекулярную спектроскопию может быть предложено читателю. От попытки создания этой книги на основании магнитофонной записи лекций очень скоро пришлось отказаться. Тем не менее я надеюсь, что некоторые особенности лекционного метода представления материала сохранились в книге. Естественно, при столь кратком изложении основ предмета я должен был сделать определенный отбор, и целый ряд весьма важных разделов молекулярной спектроскопии оказался опущенным. С другой стороны, последняя глава, касающаяся диссоциации, преддиссоциации и рекомбинации, из-за недостатка времени не была включена в лекции, но она представлялась мне достаточно важной, чтобы быть включенной в печатный вариант лекций. Хотя некоторые численные данные вошли в настоящую книгу, основную информацию о них можно найти в упомянутой выше трехтомной монографии, из которой, в частности, взята и большая часть иллюстративного материала.

Г. Герцберг

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

Понятие радикала в химии очень старо, оно восходит к Либигу. Так, например, в одном из старых учебников по органической химии* можно прочесть: «Радикалы представляют собой группы атомов, которые играют роль элементов, могут комбинировать с последними и друг с другом, а также путем реакций обмена могут переноситься из одного соединения в другое». *Свободные радикалы* впервые стали предметом обсуждения после того, как на рубеже столетий Гомберг [46] доказал, что трифенилметил — химически стабильная система. Однако простейшие радикалы, подобные CH_3 , CH_2 , CH , являются чрезвычайно короткоживущими частицами, их очень трудно получить и исследовать в свободном состоянии. Они *химически нестабильны*, несмотря на то, что в общем *стабильны физически*, т. е. они самопроизвольно не разлагаются (энергия диссоциации их не равна нулю), но могут быть разрушены в результате соударений.

Согласно квантовой теории валентности группа атомов (радикал), отделяясь от исходной молекулы, часто имеет один или несколько неспаренных электронов, т. е. имеет ненулевой спин (S). Это обстоятельство привело многих авторов, особенно занимающихся органической химией, к определению свободного радикала как системы со спином, отличающимся от нуля. Такое определение удобно, в частности, для работающих в области электронно-спинового резонанса, так как оно подразумевает, что все системы, которые могут быть исследованы методом электронно-спинового резонанса, являются свободными радикалами. Несмотря на то, что такое определение весьма просто и прямолинейно, ему свойственны два недостатка: с одной стороны, согласно этому определению, обычные химически стабильные молекулы, такие, как O_2 , NO , NO_2 , ClO_2 , должны рассматриваться как свободные радикалы, а с другой — значительное число систем, являющихся высокореакционноспособными и короткоживущими, таких, как C_2 , C_3 , CH_2 , CHF , CF_2 , HNO , ..., в их синглетных состояниях ($S = 0$) не могут быть при-

* Бернцен А., Краткий учебник органической химии, 3 изд., Санкт-Петербург, 1903.

числены к свободным радикалам. Действительно, одна и та же система, например CH_2 , может быть или не быть свободным радикалом в зависимости от того, в каком электронном состоянии она находится. Этот недостаток определения существен, так как для большого числа свободнорадикальных систем имеются низкорасположенные синглетные и триплетные электронные состояния (например, для C_2 и CH_2), и вопрос о том, какое из этих состояний является основным электронным состоянием, в каждом случае решается по-своему.

Поэтому многие специалисты в области физической химии и химической физики используют несколько более общее определение свободных радикалов: они рассматривают в качестве свободных радикалов любые *нестабильные частицы* (атом, молекула или ион), т. е. любые частицы, которые имеют короткое время жизни в газовой фазе в обычных лабораторных условиях. Это определение исключает O_2 , NO , ..., но охватывает C_2 , CH_2 , CHF , ... даже в синглетных состояниях. Оно также включает атомарные и молекулярные ионы. Здесь мы будем придерживаться этого несколько более широкого определения понятия свободных радикалов, так как наша цель — обсуждение особенностей спектров и строения короткоживущих (нестабильных) частиц. Несмотря на то, что большинство свободных радикалов, которые будут рассмотрены, имеют время жизни, меньшее миллисекунды, следует ясно представлять себе, что четкой границы не существует; действительно, ряд обсуждаемых ниже радикалов характеризуется временем жизни порядка 0,1 с.

Поскольку большинство простых свободных радикалов имеют очень короткое время жизни (они химически нестабильны, даже если стабильны физически), только в последнее время попытки выделить их и исследовать их структуру оказались успешными. Спектроскопия сыграла важную роль в развитии этой области, и в свою очередь изучение спектров свободных радикалов, как двухатомных, так и многоатомных, значительно способствовало пониманию общих закономерностей, определяющих строение молекул.

Хотя многие атомы следует рассматривать как свободные радикалы, в дальнейшем мы не будем обсуждать атомные спектры*. Однако исторически интересно отметить, что высокие концентрации свободных атомов Н впервые получены в 1921 г. Вудом [142] в специальной разрядной трубке, наполненной водородом. В спектре разряда наблюдается почти исключительно бальмеровская серия атома Н. Трубку Вуда до сих пор используется как наилучший источник для изучения реакций свободных атомов Н.

* См. Герцберг Г., Атомные спектры и строение атомов, ИЛ, М., 1948. Позднее были опубликованы более обстоятельные монографии: Kuhn, Atomic Spectra (Longmans, London, 1970, 2nd edition); Shore, Menzel, Principles of Atomic Spectra (Wiley, New York, 1968).

Почти в то же время (1920—1925 гг.) некоторые полосы, найденные в спектрах излучения пламен и электрических разрядов, были отождествлены со свободными радикалами CH , OH и CN . В 1929 г. Панет и Хофедиц [107] впервые химическим путем обнаружили многоатомные свободные радикалы CH_3 , C_2H_5 и др. Радикалы были получены при термическом разложении алкилов металлов [например, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$], которые пропускались при низком давлении через нагретую кварцевую трубку; свободные радикалы (например, CH_3), образующиеся при термическом разложении, обнаруживались по их реакциям с металлами (например, Pb), которые помещались на выходе из горячей зоны в виде зеркала; реакция приводила к разрушению зеркальных поверхностей в результате восстановления алкилов металлов, что указывало на присутствие свободных радикалов. Время жизни этих свободных радикалов, определяемое по скорости потока, составляло приблизительно 1 мс. И только почти тридцать лет спустя были зарегистрированы спектры радикалов CH_3 и C_2H_5 .

В последние годы исследования электронно-спинового резонанса внесли существенный вклад в понимание поведения и структуры свободных радикалов. Большинство из этих работ относится к жидкой и твердой фазам. Лишь сравнительно недавно были выполнены исследования электронно-спинового резонанса в газовой фазе [14, 14а, 15, 115, 116]. Здесь мы не будем специально обсуждать проблемы, связанные с электронно-спиновым резонансом.

Методы изучения спектров свободных радикалов. Наиболее старый метод получения спектров свободных радикалов связан с возбуждением *спектров испускания*. Пламена представляют собой типичный пример источника таких спектров. В спектре обычной бунзеновской горелки наблюдается ряд двухатомных свободных радикалов, таких, как CH , C_2 и OH . В спектре углеводородного пламени вблизи 2800 Å появляется, кроме того, распространенная система полос, получившая название полос углеводородного пламени. Предположительно эта система полос была отнесена к свободному радикалу HCO , но только совсем недавно попытки проанализировать этот спектр привели к частичному успеху. Другим типом пламени для получения свободных радикалов является *атомное пламя*, в котором атомарный водород, кислород или азот взаимодействует с молекулами, вызывая излучение, обусловленное образованием свободных радикалов. Например, атомарный водород с окисью азота NO дает пламя, спектр которого в основном связан с HNO . Взаимодействие активного азота (т. е. атомарного азота) практически с любым газообразным соединением приводит к возбуждению спектров испускания некоторых свободных радикалов. В качестве одного из интересных примеров укажем на пламя, возникающее при добавлении паров BCl_3 в струю активного азота. При этом возбуждается интенсивный дискретный полосатый спектр,

Стайлом и сотр. [39, 126]. При облучении соответствующих соединений коротковолновым ультрафиолетовым излучением в спектре флуоресценции наблюдались системы полос CN , NH , OH , CN , NH_2 , NCO и др. Недавно Дэвис и Окабе [27a], а также Юдж и сотр. [81] значительно усовершенствовали метод флуоресценции и зарегистрировали спектры CN , CH и C_2 при флуоресценции HCN , CH_4 , C_2H_2 и других исходных молекул, находящихся при низких давлениях и возбуждаемых коротковолновым ультрафиолетовым излучением.

Четвертый путь наблюдения спектров излучения свободных радикалов связан с изучением *спектров комет*. Спектры комет практически целиком состоят из спектров свободных радикалов. В спектрах комет были найдены системы полос двухатомных радикалов CN , C_2 , CH , NH , OH , полосы молекулярных ионов N_2^+ , CO^+ , CH^+ и, кроме того, полосы трехатомных радикалов NH_2 , C_3 . Очевидно, эти радикалы образуются в кометах при поглощении определенными исходными соединениями далекой ультрафиолетовой радиации солнца, а затем флуоресценция возбуждается более длинноволновым солнечным излучением.

Получение *спектров поглощения* свободных радикалов по ряду причин более желательно, но часто связано с большими трудностями, чем получение спектров излучения. Если спектр свободного радикала наблюдается в поглощении, то обычно (хотя и не всегда) можно быть уверенным, что нижнее состояние наблюдаемого перехода является основным электронным состоянием радикала. Однако важно хорошо представлять себе, что для изучения спектров поглощения свободных радикалов требуются спектральные приборы с высоким разрешением, по крайней мере в тех случаях, когда спектр — дискретный и имеет четкие линии, так как необходимо выделить непрерывный фон источника по обе стороны от каждой линии поглощения.

В поглощении спектры свободных радикалов могут быть получены *в пламенах или газах, нагретых до высоких температур*. В 1928 г. при исследовании спектра поглощения паров воды при высокой температуре Бонгоффер и Рейхардт [11] впервые в лаборатории получили спектр поглощения свободного радикала OH . В равновесных условиях при достаточно высокой температуре присутствует определенное количество свободных радикалов OH . Позднее аналогичным путем были обнаружены спектры других двухатомных радикалов, таких, как CN и C_2 . В спектрах поглощения атмосферы солнца и низкотемпературных звезд также наблюдаются системы полос двухатомных свободных радикалов. Небольшое число многоатомных свободных радикалов наблюдалось как в лабораторных условиях при высокой температуре, так и в атмосферах звезд; в этих условиях были получены спектры C_3 и SiC_2 .

Спектры некоторых свободных радикалов были исследованы

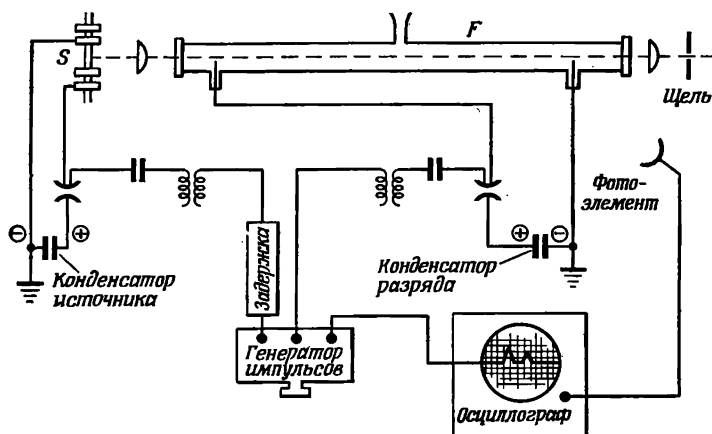


Рис. 2. Аппаратура для изучения спектров поглощения методом импульсного разряда [66].

Основной импульс создается непосредственно в поглощающей кювете F . Источником непрерывного излучения служит разрядная трубка S , которая включается через короткое время после основного импульса с помощью сигнала от импульсного генератора. Последний является также источником сигналов, запускающих основной импульс и осциллограф.

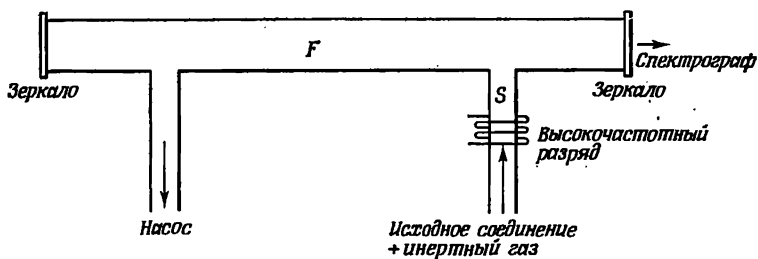


Рис. 3. Аппаратура для изучения спектров поглощения в «послесвечении» разряда.

Разряд в боковой трубке S инициируется катушкой, соединенной с высокочастотным генератором. Исходное соединение (в смеси с инертным газом) разлагается в разряде, а продукты разложения часто вызывают послесвечение в кювете F . Спектр поглощения продуктов разложения исследуется при пропускании света от источника непрерывного излучения через кювету F к спектрографу.

в поглощении в *электрических разрядах*. В 1934 г. Олденберг [106] впервые наблюдал спектр радикала ОН, образующегося в разряде через влажный водород. В 1950 г. Барроу и сотр. [85] впервые получили в разряде через смесь фторуглеродов спектр поглощения многоатомного свободного радикала CF_2 . Недавно в нашей лаборатории был развит метод импульсного разряда для исследования спектров поглощения свободных радикалов; суть метода иллюстрируется рис. 2. Импульсный разряд пропускается через поглощающую кювету F , а второй импульс проходит через разрядную трубку S , которая служит источником непрерывного излучения в опытах с поглощением. Интервал времени между двумя импульсами может изменяться с целью получения спектра поглощения в момент достижения наибольшей концентрации исследуемого свободного радикала в кювете F . Импульсный разряд благодаря созданию высокой плотности тока в большом объеме исходного соединения дает значительно более высокую мгновенную концентрацию свободных радикалов (включая молекулярные ионы), чем обычный разряд. Таким путем были обнаружены спектры нескольких свободных радикалов и молекулярных ионов.

Важной модификацией метода разряда является *метод после-свечения* (рис. 3). Здесь непрерывный разряд поддерживается в боковой трубке S основной поглощающей кюветы; смесь исходного исследуемого соединения и инертного газа пропускается через этот разряд, а затем через поглощающую кювету. В разряде образуются свободные радикалы; при достаточно большом времени жизни их спектр поглощения может быть получен в поглощающей кювете в условиях, свободных от воздействия различных явлений, протекающих в самом разряде.

Для изучения спектров поглощения свободных радикалов так же, как и для исследования спектров испускания, может быть использован *фотолиз* соответствующих исходных соединений. Однако проблема получения достаточно высокой концентрации радикалов, необходимой для наблюдения спектров поглощения, значительно более трудная, чем при исследовании спектров излучения, особенно в тех случаях, когда желательно получить стационарную концентрацию свободных радикалов при непрерывном фотолизе исходных соединений. Тем не менее, используя излучение интенсивной ртутной лампы и поток исходного соединения через поглощающую кювету, сделанную из кварца, нам удалось наблюдать спектры поглощения нескольких свободных радикалов, таких, как CN и NH_2 .

Значительно более успешным, чем метод непрерывного фотолиза, оказался *метод импульсного фотолиза*, который впервые был применен Норришем и Портером [104] и независимо развивался в нашей лаборатории. Экспериментальная установка изображена на рис. 4. Исходное соединение помещается в кварцевую поглощаю-

шую кювету A и облучается очень интенсивным импульсом света от разрядной трубки F . Импульс образуется при разряде батареи конденсаторов емкостью 100 мкФ , заряжаемой до $10\,000\text{ В}$. Вторая импульсная трубка L включается спустя определенный интервал времени, который может изменяться от 5 до 2000 мкс , после основ-

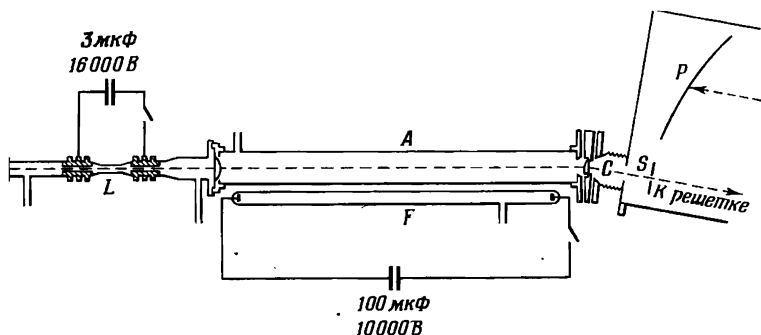


Рис. 4. Аппаратура для изучения спектров поглощения свободных радикалов в вакуумном ультрафиолете методом импульсного фотолиза.

Поглощающая кювета A освещается импульсной трубкой F . Импульсная трубка L дает непрерывное излучение и включается после поджига трубки F (через изменяемый интервал времени). Справа схематически изображен вакуумный спектрограф (S —щель, P —кассета).

ного импульса и служит источником непрерывного излучения для получения спектров поглощения. На рис. 4 представлена установка для регистрации спектров с помощью вакуумного спектрографа; в этом случае весь пучок света находится в вакууме. Между поглощающей кюветой и щелью спектрографа S помещается призма C

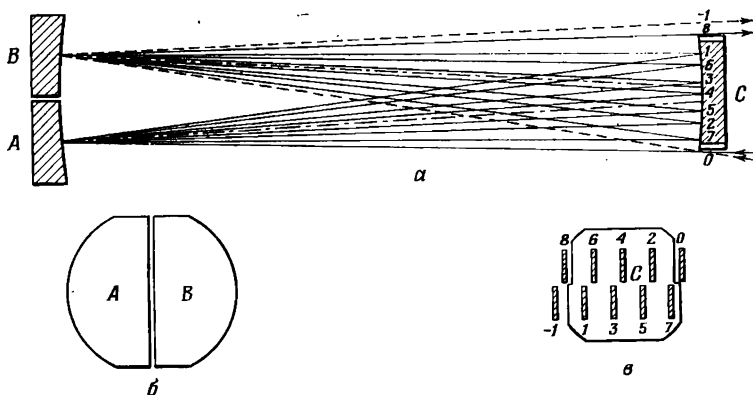


Рис. 5. Система зеркал для многократного прохождения света через поглощающую кювету [9].

a —ход центрального пучка для 16 прохождений; b и c — формы трех зеркал и расположение изображений щели на зеркале C .

из LiF с одной цилиндрической поверхностью, которая используется как разделитель порядков. Таким путем нам удалось исследовать спектры поглощения свободных радикалов не только в видимой и близкой ультрафиолетовой областях, но и в области вакуумного ультрафиолета, где расположены весьма интересные спектры многих свободных радикалов.

В видимой и близкой ультрафиолетовой областях мы увеличивали интенсивность поглощения, заставляя свет от источника непрерывного излучения проходить через поглощающую кювету несколько раз. Для этой цели была использована система зеркал, впервые предложенная Уайтом [138] и несколько модифицированная нами [9]; схема расположения зеркал представлена на рис. 5. Система состоит из трех вогнутых зеркал *A*, *B* и *C*, радиусы кривизны которых равны расстоянию от пары *A*, *B* до *C*. Свет проходит через щель в положении 0 и отображается зеркалом *A* в положение 1. Это изображение в свою очередь переносится зеркалом *B* в положение 2 и т. д. Зеркало *C* отображает *A* на *B* и *B* на *A* таким образом, что отсутствуют потери света, за исключением потерь, связанных с отражением. На рис. 5, *в* показаны изображения щели на зеркале *C* для 16 проходов через поглощающую кювету. Это число может быть легко изменено небольшим поворотом зеркала *A*. Таким путем можно довольно легко получить до 100 проходов. Применение этого метода чрезвычайно важно для изучения очень слабых спектров свободных радикалов.

В заключение хотелось бы упомянуть еще один метод получения спектров поглощения свободных радикалов: исследование спектров далеких звезд. В этих спектрах имеются особенности, которые определенно могут быть приписаны поглощению в *межзвездной среде*. Помимо ряда свободных атомов, в межзвездной среде были однозначно идентифицированы радикалы CH , CH^+ , CN и OH . Концентрация их, конечно, чрезвычайно мала — порядка одной молекулы в кубическом метре. В спектрах межзвездного поглощения наблюдаются некоторые дополнительные особенности, не поддающиеся идентификации, но, по-видимому, весьма вероятно, что они также обусловлены присутствием в межзвездной среде ряда свободных радикалов или ионов.

Проблема идентификации: CH_2 как пример. После того как одним из описанных выше методов спектр получен, совершенно не очевидно, какому свободному радикалу он принадлежит. Часто проблема идентификации сама по себе связана со значительными трудностями: в одних случаях для решения этой проблемы потребовалось несколько десятилетий, а в других — она до сих пор остается открытой. В качестве иллюстрации этих трудностей и методов, используемых для того, чтобы обойти их, целесообразно рассказать об истории открытия спектра радикала метилена.

В 1941 г. бельгийский астроном Свингс написал мне о пробле-

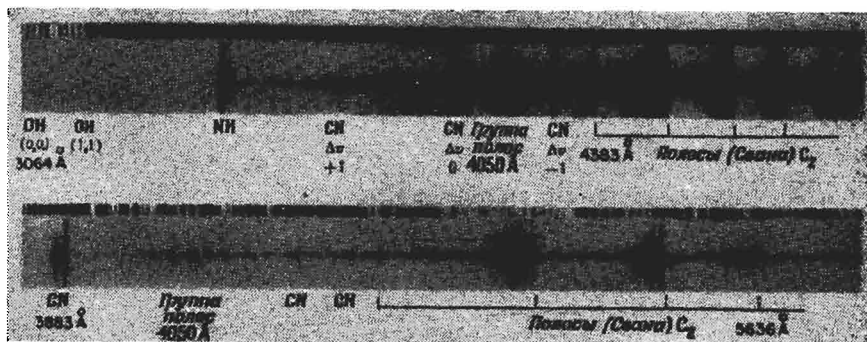


Рис. 6. Спектры кометы Куннингама (1940 с) (взяты из работы [127а]). Два спектра относятся к одной и той же комете и получены с интервалом в несколько дней. Верхний спектр сфотографирован на кварцевом спектрографе, нижний — на стеклянном спектрографе Обсерватории Мак-Доуэлла.

ме, возникшей при интерпретации спектров комет. На рис. 6 представлены два спектра комет. В этих спектрах хорошо видны полосы испускания CN , C_2 , CH , однако, кроме того, в них наблюдаются полосы вблизи $4050 \text{ \AA}$, которые никто не смог идентифицировать. На основании структуры этого спектра я считал, что могу исключить возможность того, что спектр связан с двухатомным радикалом. Скорее, группа полос $4050 \text{ \AA}$ казалась похожей на перпендикулярную полосу молекулы — почти симметричного волчка (стр. 169), и, поскольку подполосы разделены довольно широкими интервалами, я сделал вывод, что указанная группа полос должна принадлежать нелинейной молекуле CH_2 с углом между связями порядка 140° [53]. Наиболее вероятным представлялось отнесение спектра к молекуле CH_2 , особенно после того как примерно в это же время Малликен [100] предсказал, что спектр CH_2 должен быть расположен в области $4000\text{--}4500 \text{ \AA}$. Поскольку было известно, что радикал CN присутствует в кометах, отнесение группы полос $4050 \text{ \AA}$ к CH_2 казалось весьма разумным.

На основании этих соображений я приступил к лабораторным экспериментам. Естественно, попытался пропустить разряд через метан CH_4 в надежде получить спектр CH_2 , используя такой разряд. Однако в спектре непрерывного разряда через метан наблюдались только хорошо известные полосы CN и H_2 . Было установлено, что цвет разряда в первый момент после поджига несколько отличается от цвета, характерного для стационарного разряда, и поэтому спектр был снят при многократном включении и выключении разряда. В этом спектре, кроме полос CN , появились новые полосы, расположенные точно в области $4050 \text{ \AA}$, которые совпали почти во всех деталях с группой $4050 \text{ \AA}$, наблюдаемой в спектрах комет. Это согласие показано на рис. 7. Таким образом, группа полос

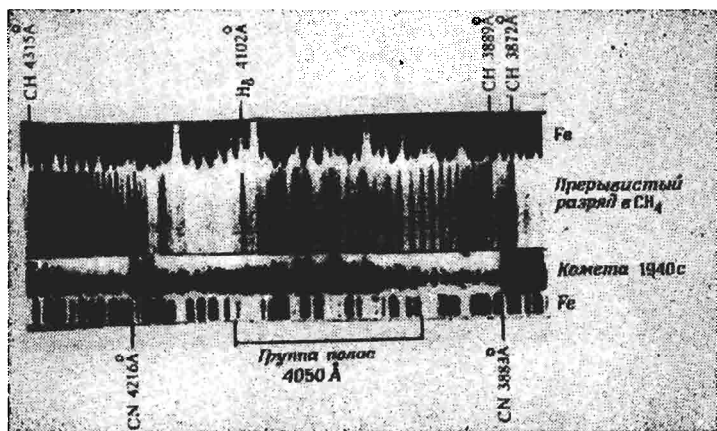


Рис. 7. Группа полос 4050Å , полученная в лабораторных условиях и в спектре кометы [54].

Спектр кометы взят из работы [127 а]; лабораторный спектр получен при прерывистом разряде в CH_4 . Помимо группы полос 4050Å , в лабораторном спектре видны две хорошо известные полосы CN и линия H_δ .

спектра комет при 4050Å впервые была получена в лаборатории благодаря выбору определенных условий и в предположении, что спектр связан с радикалом CH_2 . Поэтому, возможно, простиительна моя уверенность в том, что спектр действительно принадлежит CH_2 [54].

Однако в 1949 г. два бельгийских физика Монфилс и Розен [98] повторили наш эксперимент, заменив водород дейтерием. Полученный ими спектр оказался идентичным во всех деталях наблюдавшемуся мной спектру, тогда как в том случае, если бы спектр принадлежал CH_2 , следовало ожидать небольшого изотопного смещения. Мы с Дугласом в Оттаве немедленно повторили этот эксперимент, используя значительно более высокое разрешение, и подтвердили результат бельгийских физиков; тем самым, без сомнения, было доказано, что ни полосы в спектре комет, ни спектр, полученный в лабораторных условиях, не принадлежат CH_2 . Чтобы найти истинный носитель спектра, Дуглас впоследствии продолжил эксперимент, используя метан, обогащенный изотопом ^{13}C . Он заметил, что в случае использования смеси $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CH}_4$ (50 : 50) основная полоса в спектре испускания при 4050Å расщепляется на шесть полос; это свидетельствует о том, что в молекуле, ответственной за спектр, должно присутствовать три атома углерода. Дальнейшее рассмотрение тонкой структуры этой полосы не оставляло сомнений в том, что спектр должен быть связан со свободным радикалом C_3 . В то время, когда Дуглас пришел к такому

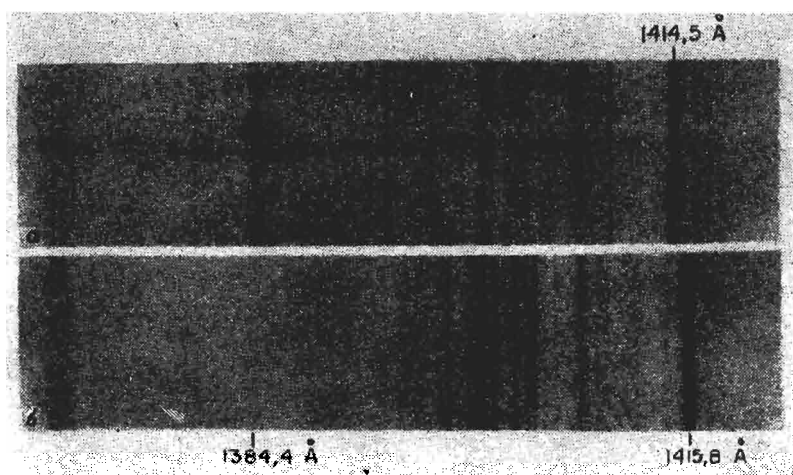


Рис. 8. Спектры поглощения, полученные при импульсном фотолизе обычного диазометана (а) и дейтерированного диазометана (б) [57].

Полоса в спектре поглощения при $1414,5 \text{ Å}$, полученная при импульсном фотолизе обычного диазометана, так же как и ряд других полос в спектре, явно смещена при переходе к дейтерированному диазометану.

заклучению, присутствие радикала не постулировалось ни в каких химических реакциях, однако позднее было найдено, что он является одной из основных компонент углеродного пара при испарении графита.

Теперь возникает вопрос: если группа полос 4050 Å не связана с радикалом CH_2 , то где же в действительности расположен спектр CH_2 или, быть может, такой спектр вообще не существует? Прошло почти десять лет с момента идентификации группы полос 4050 Å до обнаружения спектра CH_2 . На основании фотохимических данных было хорошо известно, что имеются две молекулы, которые при фотолизе дают CH_2 : кетен (CH_2CO) и диазометан (CH_2N_2). Поскольку последнее соединение — весьма сильное взрывчатое вещество, мы начали изучение непрерывного фотолиза кетена и, когда все попытки получить спектр CH_2 таким путем оказались неудачными, перешли к импульсному фотолизу, который к тому времени был развит в нашей лаборатории. Несмотря на то что была исследована даже область вакуумного ультрафиолета, нам не удалось найти спектр CH_2 . В конце концов в качестве последнего средства мы решили, что должны провести фотолиз диазометана вопреки его опасным свойствам. Почти первый же спектр поглощения, полученный при импульсном фотолизе диазометана, показал присутствие новых нестабильных полос (со временем жизни, приблизительно равным 10 нс), которые, как оказалось, относятся к спек-

CH_2 . Эти полосы не наблюдались при импульсном фотолитезе, так как кетен сам интенсивно поглощает в области длин волн, где расположен спектр CH_2 .

Нам очень повезло, поскольку мы смогли быстро, при содействии Лейча из Оттавы, получить нужное количество дейтерированного диазометана и убедиться в том, что, как это видно из рис. 8, новые полосы при $1415 \text{ \AA}$ действительно смещаются при замене водорода дейтерием. Таким образом, мы, наконец, могли быть уверенными в том, что молекула или радикал, ответственный за этот спектр, содержит водород, но, конечно, эти наблюдения еще служили доказательством того, что искомый радикал есть CH_2 . Одним из возможных доказательств наличия в молекуле *двух*

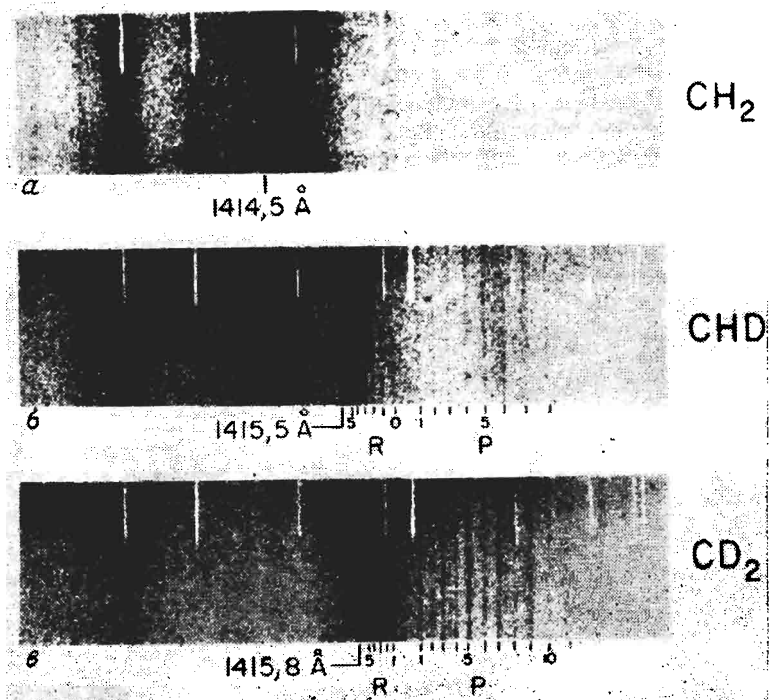


рис. 9. Высокора разрешенные спектры поглощения, полученные при импульсном фотолитезе обычного и дейтерированного диазометана [57].

Спектр *б* относится к полностью дейтерированному диазометану. Наблюдаемое в полосе $1415,8 \text{ \AA}$ изменение интенсивности служит доказательством того, что два атома D в исследуемой молекуле находятся в симметричных положениях, т. е. показывает, что полоса связана с CD_2 . Спектр *б* получен при использовании наполовину дейтерированного диазометана. Наиболее характерная особенность этого спектра — полоса поглощения CHD; здесь чередования интенсивности не наблюдается. Линии CH_2 в спектре *а* очень диффузные, однако заметно чередование

атомов водорода было получение спектра при работе с диазометаном, дейтерированным только наполовину; такой диазометан должен содержать CH_2N_2 , CHDN_2 и CD_2N_2 , и поэтому при фотолизе, если исследуемый спектр принадлежит CH_2 , одна наблюдаемая полоса должна заменяться тремя. На самом деле сначала были видны только две полосы, что было весьма неутешительным, так как, по-видимому, указывало на наличие в молекуле лишь одного атома водорода. Однако мы упорно продолжали эксперименты и получили спектр при более высоком разрешении (в четвертом порядке трехметрового вакуумного спектрографа). Спектрограммы, найденные при высоком разрешении, показывали, что в спектрах действительно присутствуют три изотопные полосы, и тем самым было доказано, что молекула-носитель спектра содержит два атома водорода. Эти спектры (рис. 9) показывают, что для двух изотопов наблюдается четкая и простая тонкая структура с характерным чередованием интенсивности для полностью дейтерированных молекул. Как будет видно позже при более детальном рассмотрении, эта тонкая структура непосредственно указывает на то, что молекула содержит два и только два атома Н (или D) в симметричных положениях, линейна или близка к линейной и, кроме двух атомов Н, содержит только один более тяжелый атом. Тот факт, что этот третий атом является атомом углерода, что само по себе очевидно судя по природе исходного соединения, был позднее подтвержден экспериментами с $^{13}\text{CH}_2\text{N}_2$: спектр $^{13}\text{CH}_2$ несколько смещен по отношению к спектру $^{12}\text{CH}_2$. В отличие от спектров CD_2 и CHD спектр CH_2 диффузен, что связано с диссоциацией (гл. 5).

Глава 2

ДВУХАТОМНЫЕ РАДИКАЛЫ И ИОНЫ

А. УРОВНИ ЭНЕРГИИ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

В первом приближении энергия молекулы может быть представлена как сумма трех частей — электронной, колебательной и вращательной энергий:

$$E = E_e + E_v + E_r. \quad (1)$$

На рис. 10 приведена диаграмма колебательных и вращательных уровней энергии двух электронных состояний. Трём формам энергии соответствуют три типа спектров: 1) *вращательные спектры*, которые имеют место при переходах с вращательных уровней данных колебательного и электронного состояний на другой вращательный уровень тех же колебательного и электронного состояний; 2) *колебательно-вращательные спектры*, которые возникают при переходах с вращательных уровней данного колебательного состояния на вращательные уровни другого колебательного состояния при неизменном электронном состоянии; 3) *электронные спектры*, возникающие при переходах с различных вращательных и колебательных уровней одного электронного состояния на различные вращательные и колебательные уровни другого электронного состояния.

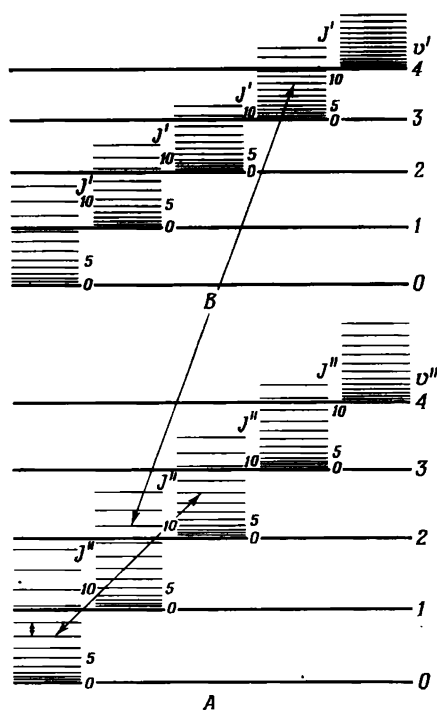


Рис. 10. Диаграмма колебательных и вращательных уровней энергии двух электронных состояний А и В. Тремя двухсторонними стрелками показаны примеры переходов в чисто вращательном, колебательно-вращательном и электронном спектрах молекулы.

Дополнительно к этим трем типам спектров в последние годы наблюдались спектры в радиочастотной и микроволновой областях, которые соответствуют переходам между уровнями тонкой структуры данных вращательного и колебательного уровней в данном электронном состоянии. К особым случаям относятся спектры электронно-спинового резонанса и ядерно-магнитного резонанса, соответствующие переходам между зеемановскими компонентами данного уровня (компонентами, в которых данный уровень расщепляется в магнитном поле).

1. Вращение

Простейшей моделью вращающейся двухатомной молекулы или радикала является так называемая *гантельная модель* — система, состоящая из двух точечных масс m_1 и m_2 , соединенных невесомым стержнем длины r .

В классической механике энергия вращения такого жесткого ротатора определяется соотношением

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2, \quad (2)$$

где I — момент инерции относительно оси вращения, перпендикулярной линии m_1 — m_2 , и ω — угловая скорость. Момент инерции гантели относительно центра масс равен

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2,$$

где r_1 и r_2 — расстояния двух масс от центра масс ($r = r_1 + r_2$) и

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3)$$

есть *приведенная масса*. Момент количества движения системы равен

$$P = I \omega.$$

Вводя эти величины в уравнение для энергии, получим

$$E_r = \frac{P^2}{2I}. \quad (4)$$

В квантовой механике возможны только определенные дискретные уровни энергии, которые соответствуют решению уравнения Шредингера для жесткого ротатора. Детальный расчет можно найти в книге Полинга и Вилсона [110]. В результате запишем следующее выражение для вращательной энергии:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (5)$$

где J — вращательное квантовое число, которое может принимать значения $0, 1, 2, \dots$. Это квантовое число связано с величиной вектора момента количества движения $\mathbf{P}$ соотношением

$$|\mathbf{P}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}. \quad (6)$$

Подставляя эту величину в классическое выражение (4), сразу получим выражение для энергии (5). В молекулярной спектроскопии выражение (5) обычно записывается для *термов*, которые представляют собой значения энергии, деленной на hc , и измеряются в см^{-1} . Имеем

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = BJ(J+1), \quad (7)$$

где

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \quad (8)$$

называется *вращательной постоянной* и является, не считая постоянного множителя, величиной, обратной моменту инерции.

Каждому значению энергии (собственному значению) уравнения Шредингера соответствует волновая функция (собственная функция), квадрат которой дает распределение вероятностей для определен-

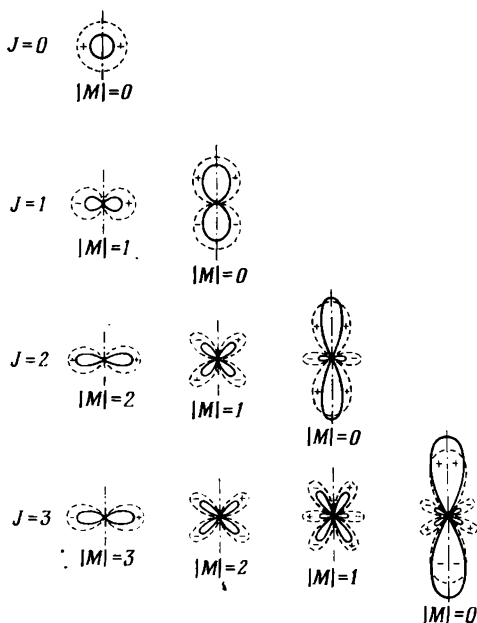


Рис. 11. Волновые функции (пунктирные линии) и распределение вероятности (сплошные линии) для ротатора в состояниях $J = 0, 1, 2, 3$.

Значения ψ_r и $|\psi_r|^2$ изображены на полярных диаграммах.

ных конфигураций ротатора в пространстве. Для жесткого ротатора эти волновые функции представляют собой так называемые поверхностные гармоники, изображенные на рис. 11. Для каждого значения $J > 0$ существует несколько функций, соответствующих различным значениям магнитного квантового числа M , которое принимает значения

$$M = J, J - 1, \dots, -J; \quad (9)$$

$Mh/2\pi$ обозначает компоненту момента количества движения в направлении магнитного (или электрического) поля, приложенного вдоль оси z .

Если молекула не совершенно жесткая, то необходимо учитывать центробежную силу, несколько увеличивающую межъядерное расстояние при вращении молекулы. Тогда выражение для вращательных термов принимает вид

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots, \quad (10)$$

где B , как и раньше, определяется уравнением (8), а D — малый поправочный член, который всегда значительно меньше B и аппроксимируется выражением

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2}, \quad (11)$$

где ω — частота колебания в см^{-1} (разд. А, 2). Например, в основном электронном состоянии радикала C_2 для самого нижнего колебательного уровня ($v = 0$)

$$B_0 = 1,811 \text{ см}^{-1}, \quad D_0 = 7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1},$$

в то время как в основном электронном состоянии радикала CN

$$B_0 = 14,19 \text{ см}^{-1}, \quad D_0 = 14,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

2. Колебание

В первом приближении колебания двухатомной молекулы могут быть представлены с помощью модели *гармонического осциллятора*. Гармонический осциллятор является механической системой, состоящей из точечной массы, которая находится под действием возвращающей силы, пропорциональной смещению x точечной массы от положения равновесия. Движение двух ядер молекулы может быть сведено к движению одной частицы массы μ [уравнение (3)], если изменение межъядерного расстояния $r - r_e$ от положения равновесия r_e приравнять смещению x осциллятора от положения равновесия. Потенциальная энергия такого гармонического осциллятора (молекулы) равна

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2. \quad (12)$$

Здесь *силовая постоянная* k связана с частотой колебания осциллятора $\nu_{\text{осц}}$ соотношением

$$k = 4\pi^2 \mu \nu_{\text{осц}}^2. \quad (13)$$

При подстановке выражения (12) для потенциальной энергии в

уравнение Шредингера находим для уровней энергии гармонического осциллятора выражение

$$E_v = h\nu_{\text{осц}} \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

где колебательное квантовое число v может принимать значения 0, 1, 2, 3, При переходе к термам выражение для колебательной энергии запишется в виде

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (14)$$

где

$$\omega = \frac{\nu_{\text{осц}}}{c} \quad (15)$$

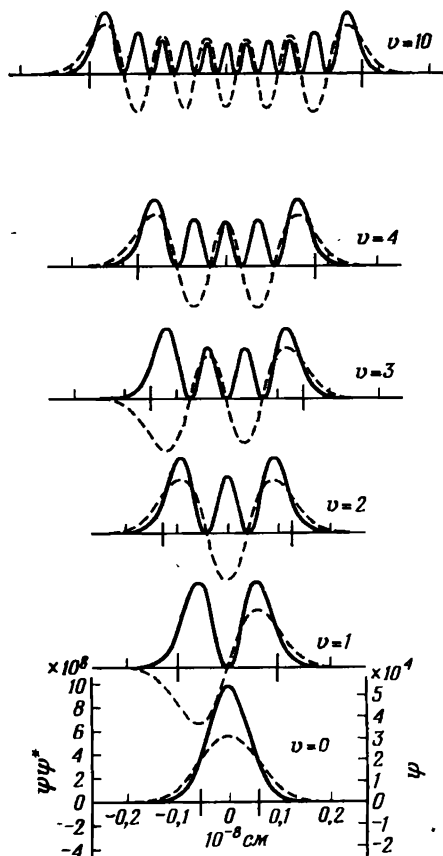
есть частота колебаний, измеренная в волновых числах (см^{-1}).

Волновые функции гармонического осциллятора являются эрмитовыми ортогональными функциями [110], которые для нескольких первых значений v представлены на рис. 12. Следует отметить, что даже на самом низком колебательном уровне ($v = 0$) колебательная энергия не равна нулю, а составляет $\frac{1}{2}\omega$. Соответствующая волновая функция имеет колоколообразную форму; эта гауссова кривая приведена в нижней части рис. 12.

В действительности молекула представляет собой не строгий гармонический ос-

Рис. 12. Волновые функции (пунктирные кривые) и распределение вероятности (сплошные кривые) гармонического осциллятора для $v = 0, 1, 2, 3, 4$ и 10.

Абсциссы дают смещения от положения равновесия.



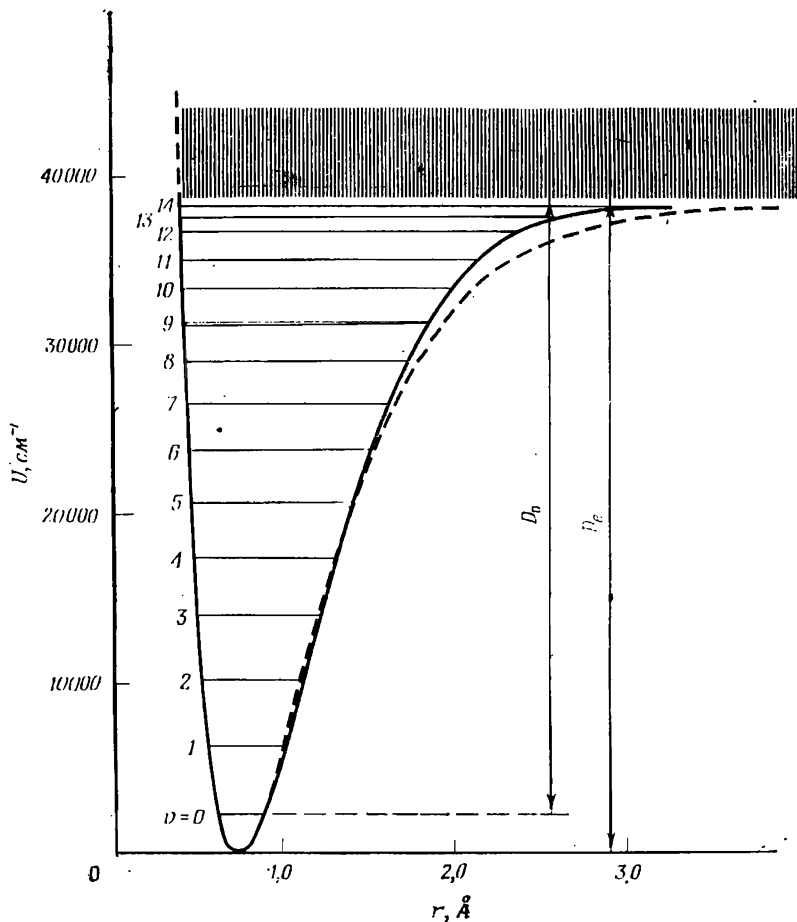


Рис. 13. Потенциальная функция и уровни колебательной энергии ангармонического осциллятора.

Изображены наблюдаемые колебательные уровни в основном электронном состоянии молекулы H_2 [62] и потенциальная кривая, рассчитанная по этим данным [136]. Пунктирная кривая представляет собой соответствующую функцию Морзе [уравнение (16)]. Заштрихованная площадь отвечает области непрерывных значений уровней энергии, лежащих выше асимптоты.

циллятор, а ангармонический осциллятор, для которого потенциальная функция не описывается параболой, а имеет форму, изображенную на рис. 13. Эта функция вблизи минимума описывается уравнением (12) с добавлением кубического члена и членов более высоких порядков. Для аппроксимации потенциальной функции часто используют функцию Морзе вида

$$V = D_e [1 - e^{-\beta(r - r_e)}]^2 \quad (16)$$

где D_e — энергия диссоциации, т. е. разность энергий между асимптотой и минимумом потенциальной энергии, а β дается соотношением

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \omega_e = 1,21777 \cdot 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}}. \quad (17)$$

Здесь μ_A — приведенная масса в единицах атомной массы.

Колебательные термы такого ангармонического осциллятора снова получаются подстановкой потенциальной энергии в уравнение Шредингера. Таким образом, находим

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots, \quad (18)$$

где $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ в общем случае весьма малы по сравнению с ω_e . В уравнении (18) минимум потенциальной энергии принимается за нуль отсчета энергии. Если в качестве нулевой точки использовать самый низкий уровень ($v = 0$), то уравнение (18) можно переписать в форме

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \dots, \quad (18a)$$

где постоянные ω_0 , $\omega_0 x_0$, ... весьма просто связаны с ω_e , $\omega_e x_e$, ... (см. [1], стр. 72). На рис. 13, который относится к молекуле H_2 , указаны наблюдаемые уровни энергии. Как видно из рисунка, расстояние между уровнями энергии вместо того, чтобы оставаться постоянным, как это должно быть для гармонического осциллятора, постепенно уменьшается до тех пор, пока не достигает вблизи диссоциационного предела значения, близкого к нулю. Отметим, что число возможных уровней энергии конечно, а не бесконечно, как в случае кулоновского потенциала.

Согласно уравнению (18), разность энергий между последовательными колебательными уровнями может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \Delta G\left(v + \frac{1}{2}\right) &= G(v+1) - G(v) = \\ &= (\omega_e - \omega_e x_e + \omega_e y_e + \dots) - \\ &- (2\omega_e x_e - 3\omega_e y_e - \dots) \left(v + \frac{1}{2}\right) + 3\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots; \end{aligned} \quad (19)$$

таким образом, она медленно уменьшается с ростом v . Собственные функции ангармонического осциллятора аналогичны собственным функциям гармонического осциллятора (рис. 12), но несколько искажены (см. [1], стр. 72).

Вообще вращение и колебание молекулы происходят одновременно, и поэтому должно быть рассмотрено взаимодействие между этими двумя движениями. Если молекула колеблется, то межъядерное расстояние изменяется; следовательно, изменяется и момент

инерции. В результате вращательная постоянная B_v для данного колебательного уровня v отличается от вращательной постоянной в равновесном положении B_e . Для нахождения B_v нужно провести усреднение по различным значениям межъядерных расстояний, т. е. найти

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \left(\frac{1}{r^2} \right)_{\text{ср}}, \quad (20)$$

что, как можно показать, дает

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (21)$$

где

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}, \quad (22)$$

а α_e — константа (малая по сравнению с B_e), которая так же, как B_e и ω_e , определяется ангармоничностью колебаний.

Аналогично можно показать, что вращательная постоянная D , связанная с наличием центробежной силы, определяется выражением

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (23)$$

где D_e — значение этой постоянной для равновесного положения.

Согласно изложенному выше, вращательные термы для данного колебательного уровня в тех случаях, когда принимается во внимание взаимодействие вращения и колебания, не описываются более уравнением (10), а задаются выражением

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (24)$$

в котором нижний индекс v относится к рассматриваемому колебательному уровню.

3. Электронные состояния и электронные волновые функции

Для того чтобы понять существование различных электронных состояний с различными вращательными и колебательными постоянными, необходимо рассмотреть движение электронов вокруг двух ядер и исследовать их энергии. Сначала рассмотрим один электрон в поле двух неподвижных ядер. Примером может служить ион H_2^+ . Исследование уравнения Шредингера для такой системы показывает, что, так же как и для атома водорода, возможны все положительные значения энергии и только некоторые отрицательные значения. Качественно можно получить дискретные (отрицательные) уровни энергии из уровней так называемого *объединенного*

атома (He^+ в случае H_2^+), находящегося в сильном электрическом поле. В объединенном атоме электрон характеризуется главным квантовым числом n и азимутальным квантовым числом l . Последнее характеризует орбитальный момент количества движения в единицах $\hbar/2\pi$. Как и для других векторов момента количества движения, в квантовой механике обычно используют символ l для электронного орбитального момента количества движения и l для соответствующего квантового числа; значение l равно

$$\sqrt{l(l+1)} \frac{\hbar}{2\pi} \approx l \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right).$$

В электрическом поле, существующем между двумя ядрами, вектор орбитального момента l может быть ориентирован по отношению к направлению поля только таким образом, что его компонента в направлении поля равна $m_l \hbar/2\pi$, где

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l. \quad (25)$$

Энергия в электрическом поле в первом приближении описывается соотношением

$$E = C m_l^2,$$

из которого очевидно, что состояния электрона, отличающиеся только знаком m_l , имеют одинаковую энергию. Поэтому, чтобы различать состояния электрона (орбитали) с данными значениями n и l и различными значениями $|m_l|$, следует вместо m_l ввести квантовое число

$$\lambda = |m_l| = l, l-1, \dots, 0. \quad (26)$$

Орбитальные волновые функции одноэлектронных состояний с $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ кратко называются σ -, π -, δ -, ... орбиталями, а электроны в таких орбиталях — σ -, π -, δ -, ... электронами по аналогии с соответствующей классификацией в атомах, где буквы $s, p, d, \dots$ применяются для обозначения электронов или орбиталей с $l = 0, 1, 2, \dots$. Молекулярные орбитали с $\lambda \neq 0$ характеризуются двухкомпонентными функциями (с $m_l = +\lambda$ и $m_l = -\lambda$): они *дважды вырождены*; орбиталям с $\lambda = 0$ (σ -орбиталям) соответствуют *невырожденные* однокомпонентные функции.

Чтобы отличать различные σ -, π -, ... орбитали, можно использовать значения n и l для соответствующих орбиталей в объединенном атоме, записывая символически

$$1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma, 3p\sigma, 3p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 3d\delta, \dots,$$

где числа отвечают значениям n , а буквы $s, p, d, \dots$ — значениям l в объединенном атоме. Для иллюстрации формы орбитальных волновых функций, соответствующих различным значениям n, l и λ , на рис. 14 схематически изображены их узловые поверхности (т. е. поверхности, на которых эти функции равны нулю).

Вместо того чтобы использовать значения n и l для объединенного атома, для описания молекулярно-орбитальных функций можно также воспользоваться значениями этих квантовых чисел в разделенных атомах. Более привычно добавлять эти символы *после* символов, соответствующих значениям λ , и в качестве ниж-

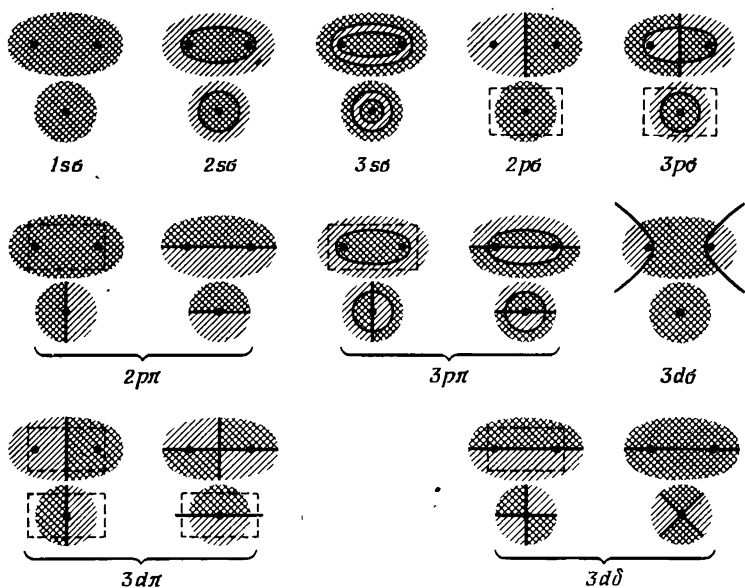


Рис. 14. Узловые поверхности волновых функций электрона (орбитали) в поле двух неподвижных центров [137].

В каждом случае изображены два поперечных сечения: одно, содержащее межъядерную ось, и другое, перпендикулярное ей. Знак волновой функции указан простой или двойной штриховкой. Для π - и δ -электронов имеются волновые функции, соответствующие двукратному вырождению.

него индекса указывать ядро, к которому они относятся: например, символы $\sigma 1s_A$, $\sigma 2p_B$ и т. д. Здесь следует отметить, что только квантовое число λ является «хорошим» квантовым числом, сохраняющим свое значение (на всем пути) при переходе от объединенного атома к разделенным атомам, в то время как значения n и l для объединенного атома имеют смысл только для небольших межъядерных расстояний, а для разделенных атомов — только для больших межъядерных расстояний и в общем случае отличны от соответствующих значений для объединенного атома.

Если два ядра в молекуле обладают одинаковым зарядом (например, в *гомоядерной молекуле*), то орбитальные волновые функции могут быть симметричными (четными) или антисимметричными (нечетными) по отношению к центру симметрии, который в данном

случае имеется в молекуле. Это свойство симметрии отмечается индексом g или u соответственно (от немецких слов «gerade» или «ungerade»), и молекулярные орбитали символически записываются как $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$ и т. д. Для четного l объединенного атома молекулярная орбиталь четна (g), а для нечетного l объединенного атома — нечетна (u). С другой стороны, для каждой орбитали σ (или $\pi, \delta, \dots$), соответствующей одному из разделенных атомов с определенным значением l , существует аналогичная орбиталь σ (или $\pi, \delta, \dots$), отвечающая другому (одинаковому с первым) атому. Одна из орбиталей пары становится орбиталью σ_g (или $\pi_g, \delta_g, \dots$), другая — орбиталью σ_u (или $\pi_u, \delta_u, \dots$). Например, вместо орбиталей $\sigma 1s_A$ и $\sigma 1s_B$ при $A \neq B$ в случае $A = B$ получим $\sigma_g 1s$ и $\sigma_u 1s$, где

$$\sigma_g 1s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma 1s_A + \sigma 1s_B),$$

$$\sigma_u 1s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma 1s_A - \sigma 1s_B),$$

т. е. $\sigma_g 1s$ и $\sigma_u 1s$ содержат равные вклады от двух идентичных атомов (множители $1/\sqrt{2}$ введены для нормировки $\sigma_g 1s$ и $\sigma_u 1s$ в предположении, что $\sigma 1s_A$ и $\sigma 1s_B$ нормированы).

На рис. 15 представлена диаграмма уровней энергии одноэлектронной системы с обозначениями, соответствующими объединенному атому.

В многоэлектронной системе в грубом приближении каждый электрон может быть рассмотрен отдельно как движущийся в приблизительно аксиальном поле ядра и других электронов. Каждый электрон в этом приближении может быть описан квантовыми числами n_i, l_i и λ_i , где n_i и l_i относятся или к объединенному атому, или к разделенным атомам. Волновая функция ψ такой многоэлектронной системы в грубом приближении является простым произведением индивидуальных орбитальных волновых функций $\chi_i(q_i)$:

$$\psi = \chi_1(q_1) \chi_2(q_2) \chi_3(q_3) \dots \quad (27)$$

Для данной электронной конфигурации в общем случае получаем несколько электронных состояний (в частных случаях — одно). Каждое из этих состояний характеризуется *резльтирующим орбитальным моментом* Λ (в единицах $\hbar/2\pi$), который связан с λ_i простым соотношением

$$\Lambda = \sum \lambda_i. \quad (28)$$

Суммирование в данном случае представляет собой простое алгебраическое сложение, так как все орбитальные моменты параллельны межъядерной оси, но необходимо принимать во внимание направление λ_i по отношению к межъядерной оси, т. е. использовать соответствующие величины со знаками $m_{l_i} = \pm \lambda_i$; именно поз-

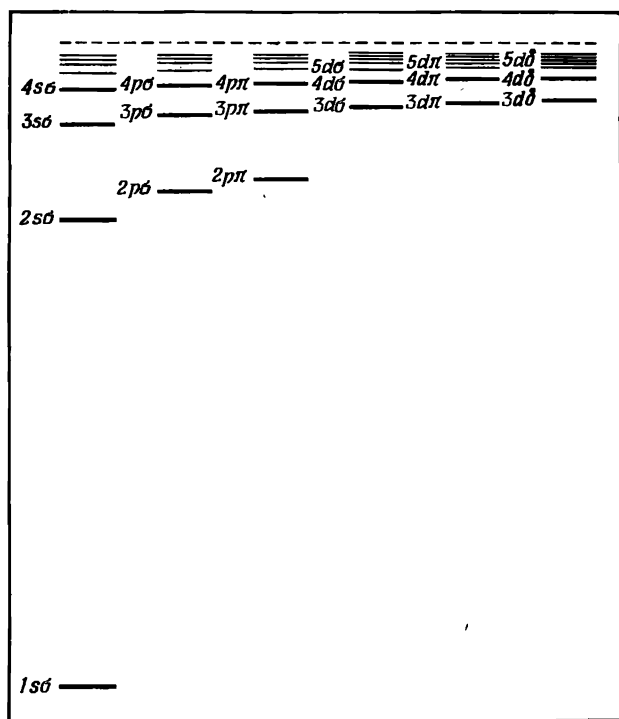


Рис. 15. Диаграмма уровней энергии электрона, находящегося в поле двух неподвижных центров, расположенных на малом расстоянии друг от друга.

Пуиктирной линией наверху указан ионизационный предел. Правее должны находиться другие серии уровней с более высокими значениями l .

тому данной электронной конфигурации вообще могут соответствовать несколько различных электронных состояний. В зависимости от величины результирующего орбитального момента $\Delta = 0, 1, 2, \dots$ электронные состояния обозначаются $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$; состояния $\Pi, \Delta, \dots$ являются дважды вырожденными.

Спины s_i отдельных электронов складываются векторно и дают результирующий спин

$$S = \sum s_i. \quad (29)$$

Поскольку $s_i = \frac{1}{2}$, для соответствующего квантового числа S получаем: для двух электронов $S = 1, 0$; для трех электронов $S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ и т. д. S определяет *мультиплетность* результирующего состояния, которая равна $2S + 1$. И наконец, электронные волновые функции гомоядерных молекул, так же как и функции

индивидуальных электронов, являются четными (g) или нечетными (u) в зависимости от того, четно или нечетно число нечетных орбиталей ($\sigma_u, \Pi_u, \dots$). Результирующие состояния обозначаются соответственно $\Sigma_g, \Pi_g, \dots \Sigma_u, \Pi_u, \dots$.

В качестве примера рассмотрим систему из двух электронов: σ_g и π_u . Согласно уравнению (28), для результирующего состояния $\Lambda = 1$, т. е. оно должно быть Π -состоянием. Поскольку имеется два электрона, результирующий спин S может быть равен 1 или 0, а следовательно, будут реализовываться как триплетное, так и синглетное Π -состояния. Один электрон является g -, а другой — u -электроном, поэтому результирующая волновая функция должна иметь свойства несимметричной функции u . Таким образом, электронной конфигурации $\sigma_g \pi_u$ соответствуют состояния ${}^3\Pi_u$ и ${}^1\Pi_u$. Аналогично для конфигурации $\pi_u \delta_g$ получаем четыре состояния: ${}^1\Pi_u, {}^1\Phi_u, {}^3\Pi_u, {}^3\Phi_u$. Для конфигураций из двух π -электронов находим $\Lambda = 2$ или 0 и соответственно Δ - и Σ -состояния. Оба значения Λ возникают двумя различными путями, которые могут быть изображены следующим образом: $\leftarrow \leftarrow, \rightarrow \rightarrow$ и $\leftarrow \rightarrow, \rightarrow \leftarrow$. В то время как первые два состояния, если молекула не вращается, вырождены при любом приближении, последние два состояния вырождены только при грубом приближении. В более высоком приближении эти состояния расщепляются на два состояния, волновые функции которых являются суммой и разностью функций, отвечающих $\leftarrow \rightarrow$ и $\rightarrow \leftarrow$. Такие функции симметричны и антисимметричны по отношению к отражению от любой плоскости, проходящей через межъядерную ось. Это свойство симметрии можно обозначить, записывая Σ^+ и Σ^- соответственно. Таким образом, принимая во внимание предыдущее рассмотрение, для электронной конфигурации $\pi\pi$ получаем состояния ${}^1\Sigma^+, {}^1\Sigma^-, {}^1\Delta, {}^3\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^3\Delta$.

Если имеются эквивалентные электроны, т. е. электроны с одинаковыми квантовыми числами n, l и λ , то следует принимать в расчет принцип Паули, согласно которому* не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел n, l, m_l и m_s или, другими словами, не может быть более двух электронов на данной σ -орбитали, причем эти два электрона должны иметь антипараллельные спины, тогда как $\pi, \delta, \dots$ орбитали могут иметь максимум по четыре электрона, так как $m_l = \pm \lambda$ и $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Следовательно, конфигурация $(1s\sigma_g)^2$ дает только одно состояние ${}^1\Sigma_g^+$. С другой стороны, конфигурации $(2p\pi_u)^2$ соответствуют три состояния и можно показать, что этими состояниями будут ${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Delta_g, {}^1\Sigma_g^+$, т. е. как раз половина числа состояний, приведенных

* См., например, Герцберг Г., Атомные спектры и строение атомов,

Таблица 1

Электронные конфигурации и типы термов низших состояний двухатомных гидридов

Молекула	Низшая электронная конфигурация	Первая возбужденная электронная конфигурация
LiH, BeH ⁺	$K (2s \sigma)^2 1\Sigma^+$	$2s \sigma 2p \sigma 1\Sigma^+ [^3\Sigma^+]$
NaH, MgH ⁺	$KL (3s \sigma)^2 1\Sigma^+$	$3s \sigma 3p \sigma 1\Sigma^+, [^3\Sigma^+]$
KH, CaH ⁺	$KLM_{sp} (4s \sigma)^2 1\Sigma^+$	$4s \sigma 3d \sigma 1\Sigma^+ [^3\Sigma^+]$
CuH, ZnH ⁺	$KLM (4s \sigma)^2 1\Sigma^+$	$4s \sigma 4p \sigma 1\Sigma^+ [^3\Sigma^+]$
RbH	$KLMN_{sp} (5s \sigma)^2 1\Sigma^+$	$5s \sigma 4d \sigma 1\Sigma^+ [^3\Sigma^+]$
BeH, BH ⁺	$K (2s \sigma)^2 2p \sigma 2\Sigma^+$	$(2s \sigma)^2 2p \pi 2\Pi_r$
MgH, AlH ⁺	$KL (3s \sigma) 3p \sigma 2\Sigma^+$	$(3s \sigma)^2 3p \pi 2\Pi_r$
CaH	$KLM_{sp} (4s \sigma)^2 3d \sigma 2\Sigma^+$	$(4s \sigma)^2 4p \pi 2\Pi_r$
ZnH	$KLM (4s \sigma)^2 4p \sigma 2\Sigma^+$	$(4s \sigma)^2 4p \pi 2\Pi_r$
SrH	$KLMN_{sp} (5s \sigma)^2 4d \sigma 2\Sigma^+$	$(5s \sigma)^2 4d \pi 2\Pi_r$
CdH	$KLMN_{spd} (5s \sigma)^2 5p \sigma 2\Sigma^+$	$(5s \sigma)^2 5p \pi 2\Pi_r$
BH, CH ⁺	$K (2s \sigma)^2 (2p \sigma)^2 1\Sigma^+$	$(2s \sigma)^2 2p \sigma 2p \pi 1\Pi, 3\Pi$
AlH	$KL (3s \sigma)^2 (3p \sigma)^2 1\Sigma^+$	$(3s \sigma)^2 3p \sigma 3p \pi 1\Pi, 3\Pi$
InH	$KLM_{spd} (5s \sigma)^2 (5p \sigma)^2 1\Sigma^+$	$(5s \sigma)^2 5p \sigma 5p \pi 1\Pi, 3\Pi$
CH	$K (2s \sigma)^2 (2p \sigma)^2 2p \pi 2\Pi_r$	$(2s \sigma)^2 2p \sigma (2p \pi)^2 [^4\Sigma^-],$ $2\Delta, 2\Sigma^+, 2\Sigma^-$
SiH	$KL (3s \sigma)^2 (3p \sigma)^2 3p \pi 2\Pi_r$	$(3s \sigma)^2 3p \sigma (3p \pi)^2 [^4\Sigma^-], 2\Delta,$ $2\Sigma^+, [2\Sigma^-]$
SnH	$KLMN_{spd} (5s \sigma)^2 (5p \sigma)^2 5p \pi 2\Pi_r$	$(5s \sigma)^2 5p \sigma (5p \pi)^2 4\Sigma^-, 2\Delta,$ $[2\Sigma^+], [2\Sigma^-]$
NH, OH ⁺	$K (2s \sigma)^2 (2p \sigma)^2 (2p \pi)^2 3\Sigma^-,$ $1\Delta, 1\Sigma^+$	$(2s \sigma)^2 2p \sigma (2p \pi)^3 3\Pi, 1\Pi$
PH	$KL (3s \sigma)^2 (3p \sigma)^2 (3p \pi)^2 3\Sigma^-,$ $1\Delta, [1\Sigma^+]$	$(3s \sigma)^2 3p \sigma (3p \pi)^3 3\Pi, [1\Pi]$
OH	$K (2s \sigma)^2 (2p \sigma)^2 (2p \pi)^3 2\Pi_i$	$(2s \sigma)^2 2p \sigma (2p \pi)^4 2\Sigma^+$
HS, HCl ⁺	$KL (3s \sigma)^2 (3p \sigma)^2 (3p \pi)^3 2\Pi_i$	$(3s \sigma)^2 3p \sigma (3p \pi)^4 2\Sigma^+$
HBr ⁺	$KLM (4s \sigma)^2 (4p \sigma)^2 (4p \pi)^3 2\Pi_i$	$(4s \sigma)^2 4p \sigma (4p \pi)^4 2\Sigma^+$
HF	$K (2s \sigma)^2 (2p \sigma)^2 (2p \pi)^4 1\Sigma^+$	$(2s \sigma)^2 (2p \sigma)^2 (2p \pi)^3 3s \sigma [^3\Pi],$ $[1\Pi]$
HCl	$KL (3s \sigma)^2 (3p \sigma)^2 (3p \pi)^4 1\Sigma^+$	$(3s \sigma)^2 (3p \sigma)^2 (3p \pi)^3 4s \sigma [^3\Pi],$ 1Π
HBr	$KLM (4s \sigma)^2 (4p \sigma)^2 (4p \pi)^4 1\Sigma^+$	$(4s \sigma)^2 (4p \sigma)^2 (4p \pi)^3 5s \sigma 3\Pi,$ 1Π
HI	$KLMN_{spd} (5s \sigma)^2 (5p \sigma)^2 (5p \pi)^4 1\Sigma^+$	$(5s \sigma)^2 (5p \sigma)^2 (5p \pi)^3 6s \sigma,$ $3\Pi, 1\Pi$

Для возбужденных электронных конфигураций замкнутые атомные оболочки не приведены. Состояния в квадратных скобках экспериментально не наблюдались. Символ M_{sp} означает, что в оболочке M замкнуты только подгруппы $3s$ и $3p$; другие символы расшифровываются аналогичным образом. Π_r и Π_i относятся к «нормальному» и «обращенному» Π -состояниям (стр. 51).

выше для конфигурации $\pi\pi$. Для гетероядерных молекул симметрия u и g не имеет смысла.

Если мы теперь захотим предсказать, какие электронные состояния можно ожидать для данной двухатомной молекулы, то необходимо лишь исследовать вопрос о том, как должны быть распределены электроны по возможным орбиталям. Для получения основного состояния молекулы все электроны помещаются на самые низкие орбитали в пределах, разрешенных принципом Паули. Например, основное электронное состояние молекулы H_2 возникает, когда оба электрона находятся на самой низкой $1s_g$ -орбитали, что в результате дает состояние $^1\Sigma_g^+$. Основное состояние BeH с пятью электронами возникает при помещении по два электрона на каждую из $1s\sigma$ - и $2s\sigma$ -орбиталей и пятого электрона на следующую, самую низкую $2p\sigma$ -орбиталь, что дает состояние $^2\Sigma^+$. Аналогично получаются основные состояния других двухатомных гидридов (табл. 1). Возбужденные состояния возникают при переходе электронов на более высокие незанятые или частично заполненные орбитали. Таким путем были получены некоторые возбужденные состояния радикалов, приведенные во второй части табл. 1. Например, для BeH первое возбужденное состояние получается при переводе электрона с $2p\sigma$ - на $2p\pi$ -орбиталь, что приводит к $^2\Pi$ -состоянию. Особый интерес представляют состояния, возникающие при переходе наиболее слабо связанного электрона на орбитали с более высокими главными квантовыми числами (*ридберговские состояния*). В качестве примера в табл. 2 даны ридберговские состояния CN .

Таблица 2

Ридберговские состояния CN

Электронная конфигурация	Состояние
$1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 2p\pi$	$X^2\Pi$
$1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 3s\sigma$	$^2\Sigma^+$
$1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma 2p\pi 3s\sigma$	$E^2\Pi, ^2\Pi, ^4\Pi$
$1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 3p\sigma$	$F^2\Sigma$
$\dots\dots\dots 3p\pi$	$^2\Pi$
$1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma 2p\pi 3p\sigma$	$^2\Pi, ^2\Pi, ^4\Pi$
$\dots\dots\dots 3p\pi$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Delta, \dots$
$1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 3d\sigma$	$G \begin{cases} ^2\Sigma^+ \\ ^2\Pi \\ ^2\Delta \\ ^2\Sigma^+ \\ ^2\Sigma^+ \end{cases}$
$\dots\dots\dots 3d\pi$	
$\dots\dots\dots 3d\delta$	
$1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 n\sigma$	
$\dots\dots\dots n\rho\sigma$	$^2\Sigma^+$

Электронная конфигурация	Состояние
. $np\pi$	$^2\Pi$
. $nd\sigma$	$^2\Sigma^+$
. $nd\pi$	$^2\Pi$
. $nd\delta$	$^2\Delta$
$1s\sigma^2 \ 2s\sigma^2 \ 2p\sigma \ 2p\pi \ ns\sigma$	$^2\Pi, \ ^2\Pi, \ ^4\Pi$

Состояния, отмеченные курсивными латинскими буквами, добавленными к греческим символам, наблюдались экспериментально [65]. Кроме того, экспериментально были найдены некоторые состояния с $n = 4, 5, 6$.

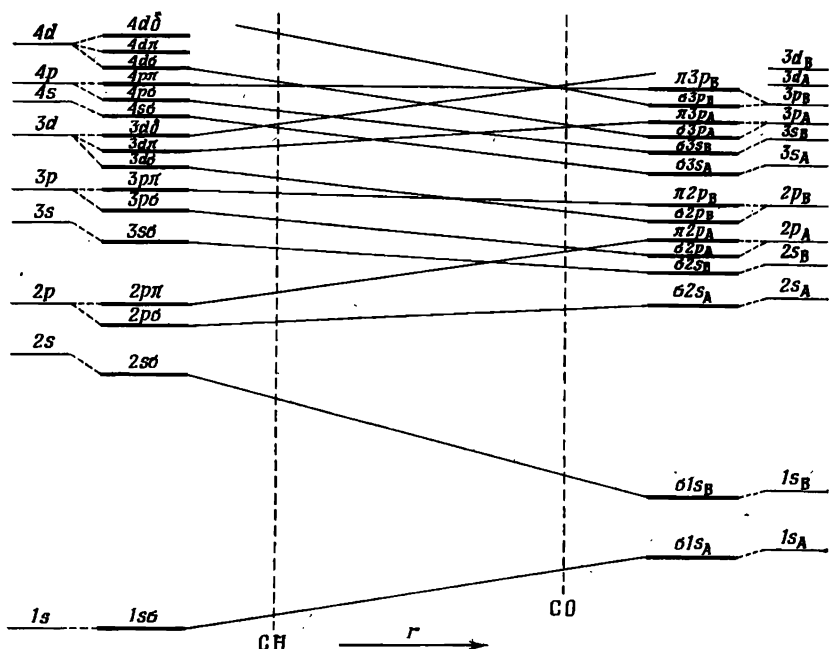


Рис. 16. Корреляция молекулярных орбиталей в системе с двумя центрами для случая неравных зарядов ядер.

По краям с левой и правой стороны приведены орбиталы объединенного и разделенных атомов соответственно, а рядом с ними—молекулярные орбиталы для очень малых и очень больших межъядерных расстояний. Область между ними отвечает средним межъядерным расстояниям. Пунктирные вертикальные линии дают приблизительные положения на диаграмме, соответствующие указанным молекулам. Следует отметить, что шкала r на этой диаграмме и на диаграмме рис. 17 не линейна, а имеет меньший масштаб в правой части диаграммы.

Если в случае двухатомных гидридов порядок расположения орбиталей довольно очевиден (рис. 15 и 16), то этого нельзя сказать для молекул негидридов. Для того чтобы хотя бы очень приближенно найти этот порядок, необходимо установить, как изменяются орбитали при переходе от больших межъядерных расстояний, когда они определяются для разделенных атомов, к малым межъядерным расстояниям, когда они определяются для объединенного атома. Это показано на рис. 16 и 17 для неравных и равных зарядов ядер соответственно. Корреляция должна быть установлена на основе предположения, что орбитали одного типа не пересекаются. Так, из рис. 16 видно, что нижняя σ -орбиталь справа переходит в нижнюю σ -орбиталь слева. Вторая нижняя орбиталь справа переходит во вторую нижнюю орбиталь слева и т. д. Аналогично нижняя π -орбиталь справа переходит в нижнюю π -орбиталь слева и т. д. На рис. 17 следует также учитывать свойства симметрии g и u , которые должны сохраняться при переходе от больших межъядерных расстояний к малым, и поэтому нужно коррелировать нижнюю π_g -орбиталь справа с нижней π_g -орбиталью слева и соответственно нижнюю π_u -орбиталь справа с нижней π_u -орбиталью слева

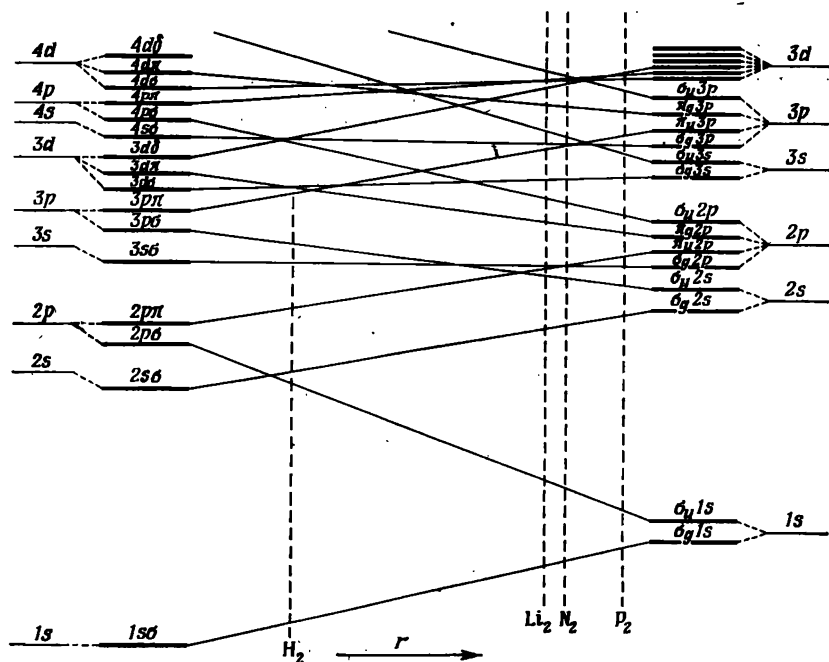


Рис. 17. Корреляция молекулярных орбиталей в системе с двумя центрами для случая равных зарядов ядер.

См. пояснения к рис. 16.

($2p\pi$ -орбиталь) и т. д. Как видно, энергетические кривые некоторых орбиталей из-за учета свойств симметрии g и u на рис. 17 пересекаются, в то время как на рис. 16 такого пересечения нет.

В качестве примера в табл. 3 приведены основное и низкие возбужденные состояния свободного радикала C_2 в соответствии с порядком расположения орбиталей на рис. 17.

Таблица 3

Предсказанные основное и возбужденные состояния C_2

Электронная конфигурация	Результирующее состояние
$KK(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$	$X\ ^1\Sigma_g^+$
$\dots (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 2p)$	$a\ ^3\Pi_u, A\ ^1\Pi_u$
$\dots (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p)^2 (\sigma_g 2p)^2$	$b\ ^3\Sigma_g^-, \ ^1\Delta_g, \ ^1\Sigma_g^+$
$\dots (\sigma_u 2s) (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)$	$c\ ^3\Sigma_u^+, D\ ^1\Sigma_u^+$
$\dots (\sigma_u 2s) (\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 2p)^2$	$d\ ^3\Pi_g, C\ ^1\Pi_g$
$\dots (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p)^2 (\sigma_g 2p) (\pi_g 2p)$	$e\ ^3\Pi_g, \ ^3\Pi_g(3), \ ^1\Pi_g(3), \ ^5\Pi_g, \ ^3\Phi_g, \ ^1\Phi_g$
$\dots (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 3s)$	$^3\Pi_u, F\ ^1\Pi_u$
$\dots (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p)^2 (\sigma_g 2p) (\sigma_g 3s)$	$f\ ^3\Sigma_g^-, g\ ^3\Delta_g, \ ^3\Sigma_g^-, \ ^3\Sigma_g^+, \ ^5\Sigma_g^-, \ ^1\Sigma_g^+, \ ^1\Sigma_g^-, \ ^1\Delta_g$

Состояния, отмеченные курсивными латинскими буквами, добавленными к греческим символам, наблюдались экспериментально [67]. Цифры в скобках указывают число состояний данного типа.

При переходе от разделенных атомов к молекуле должны соблюдаться некоторые общие *правила корреляции* в отношении типов электронных состояний, впервые развитые Вигнером и Витмером.

Если M_{L_1} и M_{L_2} — магнитные квантовые числа, соответствующие орбитальным моментам L_1 и L_2 разделенных атомов, то по определению квантового числа Λ будем иметь

$$\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}|. \quad (30)$$

Кроме того, общий спин молекулы равен

$$S = S_1 + S_2, \quad (31)$$

где S_1 и S_2 — спины разделенных атомов. Для соответствующих квантовых чисел получим

$$S = S_1 + S_2, \quad S_1 + S_2 - 1; \dots, \quad |S_1 - S_2|. \quad (32)$$

Из этих соотношений следует, например, что если сблизить между собой атомы водорода и углерода, находящиеся в основных состояниях* ($^2S_g + ^3P_g$), то возникают следующие молекулярные состояния: $^2\Pi$, $^2\Sigma^-$, $^4\Pi$, $^4\Sigma^-$. Свойства симметрии Σ -состояний определяются на основе отдельного правила, которое здесь не рассматривается (см. [1], стр. 229). В табл. 4 приведены некоторые другие комбинации атомов и результирующие молекулярные состояния. Из таблицы видно, что, если оба атома не находятся в S -состояниях, число возможных молекулярных состояний может быть довольно большим.

Таблица 4

Примеры электронных состояний молекул, получающихся из данных состояний разделенных (неодинаковых) атомов

Состояние разделенных атомов	Молекулярное состояние
$^2S_g + ^4S_u$	$^3\Sigma^-, ^5\Sigma^-$
$^2S_g + ^2P_u$	$^1\Pi, ^1\Sigma^+, ^3\Pi, ^3\Sigma^+$
$^1S_g + ^2D_u$	$^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^2\Delta$
$^2P_g + ^3P_g$	$^2\Sigma^+ (2), ^2\Sigma^-, ^2\Pi (2), ^2\Delta$
	$^4\Sigma^+ (2), ^4\Sigma^-, ^4\Pi (2), ^4\Delta$
$^3P_g + ^3P_g$	$^1\Sigma^+ (2), ^1\Sigma^-, ^1\Pi (2), ^1\Delta$
	$^3\Sigma^+ (2), ^3\Sigma^-, ^3\Pi (2), ^3\Delta$
	$^5\Sigma^+ (2), ^5\Sigma^-, ^5\Pi (2), ^5\Delta$

Различные состояния одинаковых атомов встречаются дважды, как четное (g) и нечетное (u). Из одинаковых состояний одинаковых атомов реализуется только то или другое состояние четности (см. [1], стр. 232). Цифры в скобках указывают число состояний данного типа. Когда меняется четность обоих атомов, возникают одинаковые состояния. Изменение четности только одного из атомов приводит к изменению Σ^- на Σ^+ и Σ^+ на Σ^- .

Рассмотрим теперь соотношение между электронной энергией молекулы, определяемой всеми электронами, и потенциальной энергией ядер молекулы. Уравнение Шредингера для молекулы имеет вид

$$H\psi = E\psi, \quad (33)$$

* Индексы g и u , сопровождающие симболы атомных термов, используются здесь и том же смысле, что и для гомоядерных молекул: они характеризуют поведение соответствующих волновых функций по отношению к отражению. Волновая функция четна (g), когда сумма Σl_i для всех электронов четна; волновая функция нечетна (u), когда сумма Σl_i нечетна. В атомной спектроскопии обычно не применяют обозначения g и u , а характеризуют нечетные состояния индексом o , не указывая специально четный характер функций.

где

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_k \frac{p_k^2}{M_k} + V. \quad (34)$$

Здесь индексы i относятся к электронам, а индексы k — к ядрам; m — масса электрона и M_k — масса ядра k ; p — импульс, который в квантовой механике заменяется оператором $(\hbar/2\pi i) (\partial/\partial q)$. Подставляя эти операторы, из уравнений (33) и (34) получаем

$$\frac{1}{m} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0. \quad (35)$$

Потенциальная энергия V может быть представлена в виде суммы электронной и ядерной энергий:

$$V = V_e + V_n. \quad (36)$$

В первом приближении волновая функция ψ может быть записана как произведение функций координат электронов и ядер:

$$\psi = \psi_e(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots) \psi_{vr}(\dots, x_k, y_k, z_k, \dots). \quad (37)$$

Здесь функция ψ_e является решением уравнения Шредингера для системы с двумя неподвижными центрами:

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E^{el} - V_e) \psi_e = 0, \quad (38)$$

где E^{el} — энергия электронов в поле двух ядер. Функция $\psi_{vr} (= \psi_v \psi_r)$ (см. ниже) является решением уравнения

$$\sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E^{el} - V_n) \psi_{vr} = 0. \quad (39)$$

Если уравнение (37) подставить в уравнение (35), то, учитывая уравнения (36), (38) и (39), находим, что уравнение (35) справедливо только при условии, что суммой

$$\sum_k \frac{2}{M_k} \left[\frac{\partial \psi_e}{\partial x_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial x_k} + \frac{\partial \psi_e}{\partial y_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial y_k} + \frac{\partial \psi_e}{\partial z_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial z_k} + \frac{1}{2} \psi_{vr} \left(\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_k^2} \right) \right] \quad (40)$$

можно пренебречь, т. е. в том случае, когда изменение ψ_e по координатам ядер мало. Это, по существу, так называемое *приближение Борна—Оппенгеймера*. В этом приближении, согласно уравнению (39), потенциальная энергия ядер получается просто прибавлением к чисто электронной энергии E^{el} потенциальной энергии ядер V_n , равной $Z_1 Z_2 e^2/r$.

Задача вычисления E^{el} , т. е. стабильности электронных состояний на основе уравнения Шредингера, довольно сложна*. В качестве весьма гру-

* См. [I] и [III] и более детальные исследования [23, 27, 48, 101, 108, 109, 125].

бого критерия можно использовать корреляционные диаграммы, подобные изображенным на рис. 16 и 17, так как на этих диаграммах орбитали, энергия которых уменьшается при переходе справа налево, являются связывающими при заполнении одним или несколькими электронами, а орбитали, сдвигающиеся вверх при переходе справа налево, являются разрыхляющими при заполнении одним или несколькими электронами. Первые электроны (орбитали) называются *связывающими электронами (орбиталями)*, последние — *разрыхляющими электронами (орбиталями)*. В тех случаях, когда энергия остается более или менее неизменной, электроны (орбитали) называются *несвязывающими электронами (орбиталями)*.

4. Взаимодействие вращательного и электронного движения

Вращательные уровни энергии двухатомных молекул характеризуются некоторыми *общими свойствами симметрии*. Одним из самых важных является следующее свойство: вращательный уровень называется «положительным» (+) или «отрицательным» (—) в зависимости от того, остается ли постоянным или изменяется знак полной волновой функции при отражении всех частиц в начале координат, или, короче, при инверсии (т. е. при переходе от правой к левой системе координат). Поскольку полная волновая функция может быть записана как произведение

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r, \quad (41)$$

общая симметрия зависит только от вращательной волновой функции ψ_r , если электронная и колебательная функции ψ_e и ψ_v симметричны по отношению к такой инверсии. Вращательная функция остается неизменной или изменяет знак при отражении в начале координат в зависимости от того, четно или нечетно вращательное квантовое число J (рис. 11). Таким образом, для состояния Σ^+ вращательные уровни с $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ являются соответственно уровнями +, —, +, —, ..., . С другой стороны, для состояния Σ^- , для которого электронная функция ψ_e изменяет знак при отражении в начале координат, общая симметрия обращается, т. е. знак функции изменяется на обратный, и тогда для $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ получаются уровни —, +, —, +, ... соответственно. Электронные состояния с $\Lambda \neq 0$, т. е. состояния $\Pi, \Delta, \dots$, благодаря двум возможным ориентациям вектора Λ по отношению к межъядерной оси дважды вырождены. Поэтому каждому значению J соответствуют два (положительный и отрицательный) вращательных уровня. Уровни мультиплетных состояний, отличающиеся только ориентацией спина, имеют одинаковые свойства (+, —). Рис. 18, а схематически иллюстрирует свойства (+, —) вращательных уровней для наиболее важных типов электронных состояний.

Молекулы с одинаковыми ядрами (гомоядерные молекулы)

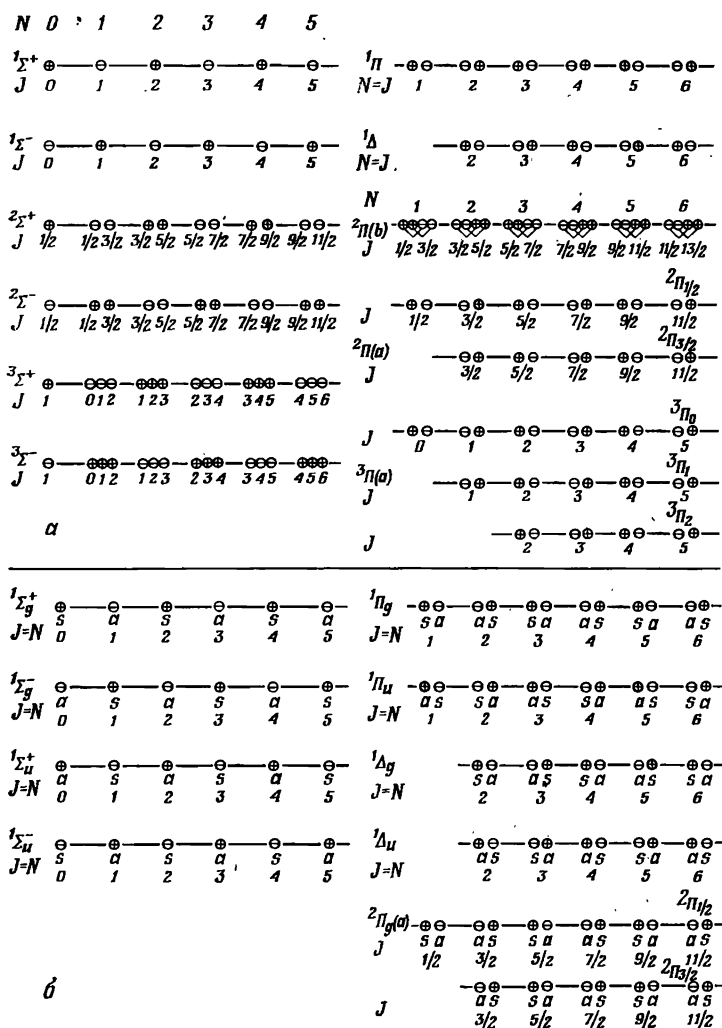


Рис. 18. Свойства симметрии вращательных уровней для различных типов электронных состояний.

a —для гетероядерных молекул; b —для гомоядерных молекул.

$\oplus$ относится к положительным, $\ominus$ —к отрицательным вращательным уровням; s отвечает симметричным и a —антисимметричным уровням.

обладают дополнительным общим свойством симметрии, так как обмен местами двух ядер оставляет систему неизменной: полная волновая функция может быть только *симметричной* (s) или *антисимметричной* (a), т. е. может оставаться неизменной или изменять

знак при таком обмене ядер. Для четного электронного состояния (Σ_g , Π_g и т. д., стр. 35) положительные вращательные уровни симметричны, а отрицательные вращательные уровни антисимметричны, в то время как для нечетных электронных состояний (Σ_u , Π_u и т. д.) положительные вращательные уровни антисимметричны, а отрицательные вращательные уровни симметричны. Если одинаковые ядра имеют нулевой спин, то существуют только симметричные уровни. Такой случай, например, реализуется для свободного радикала C_2 . Для ненулевого ядерного спина I наблюдаются как симметричные, так и антисимметричные вращательные уровни, но с различными статистическими весами, отношение которых равно $(I + 1)/I$ или $I/(I + 1)$ в зависимости от того, целым или полуцелым является значение ядерного спина I . Для некоторых типов электронных состояний на рис. 18, б приведены свойства симметрии $+$, $-$, а также s , a .

Присутствие в молекуле электронов приводит к тому, что момент инерции I_A относительно межъядерной оси не равен нулю, хотя, конечно, чрезвычайно мал. Поэтому, строго говоря, рассматриваемая система представляет собой вытянутый симметричный волчок (стр. 141) с одним очень малым и двумя большими и равными главными моментами инерции. Энергия такой системы определяется соотношением

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) + (A - B_v) \Lambda^2, \quad (42)$$

где

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} \quad (43)$$

является довольно большой величиной, которая, однако, постоянна для данного электронного состояния. Следовательно, для описания чисто вращательных уровней можно опустить член $A\Lambda^2$ и писать

$$F_v(J) = B_v [J(J + 1) - \Lambda^2]. \quad (44)$$

Часто член $B_v \Lambda^2$ включается в выражение для колебательной энергии, так как он постоянен для данного колебательного состояния. Поэтому мы возвращаемся к формуле (24) для простого ротатора с $\Lambda = 0$. Единственное различие заключается в том, что теперь первым вращательным уровнем служит уровень с $J = \Lambda$, а не с $J = 0$.

Хотя связь между вращением молекулы и орбитальным движением электронов очень мала, она приводит к снятию вырождения в случаях, когда $\Lambda \neq 0$. Это расщепление называется *удвоением Λ -типа*. Для электронных состояний $^1\Pi$ расщепление описывается уравнением

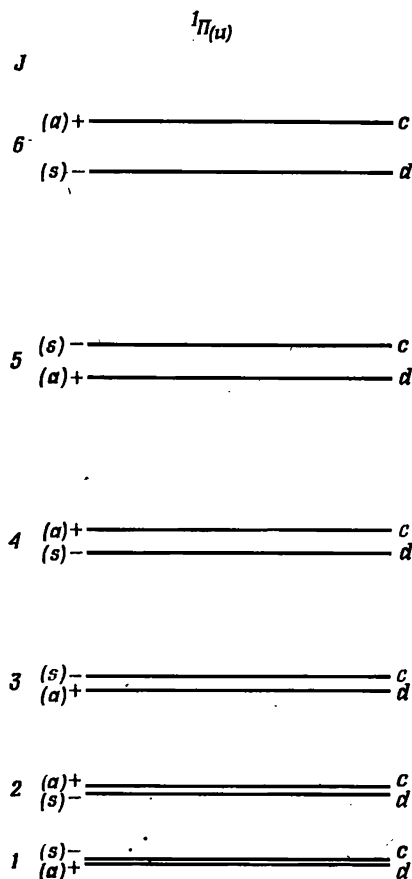
$$\Delta v = qJ(J + 1). \quad (45)$$

Удвоение Λ -типа качественно изображено на диаграмме уровней энергии на рис. 19. Величина расщепления обычно значительно меньше, чем показано на рисунке. Следует отметить, что компоненты расщепленных уровней либо положительны, либо отрицательны. Волновые функции для этих уровней являются соответственно суммой или разностью функций

$$\chi e^{+i\Lambda\phi} \quad \text{и} \quad \bar{\chi} e^{-i\Lambda\phi}, \quad (46)$$

которые отвечают двум направлениям вращения электронов вокруг межъядерной оси.

Наличие Λ -удвоения может быть обусловлено возмущением Π -состояния соседним Σ -состоянием. Если возмущающее Σ -состояние есть состояние Σ^+ , то возмущенными окажутся только компоненты $-, +, -, +, \dots$ уровней $J = 1, 2, 3, \dots$ состояния Π ;



таким образом, получаем два несколько смещенных друг относительно друга ряда уровней (рис. 19): один, который может быть назван Π^+ (ряд уровней, смещенных благодаря влиянию состояния Σ^+), и другой — несмещенный, который может быть назван Π^- . Для случая, когда возмущающее состояние есть состояние Σ^- , наблюдается обратная картина.

Взаимодействие электронного спина с орбитальным моментом электронов (спин-орбитальная связь) — причина дополнительного расщепления. В отсутствие вращения состояния ${}^2\Sigma$, ${}^3\Sigma$, ... не расщеплены подобно состояниям 2S , 3S , ... атомов. С другой стороны, состояния ${}^2\Pi$, ${}^3\Pi$, ${}^4\Pi$, а также состояния ${}^2\Delta$, ${}^3\Delta$, ... расщеплены на $2S + 1$ компонент. Эти компоненты могут быть охарактеризованы квантовым числом Σ , представ-

Рис. 19. Удвоение Λ -типа для состояния ${}^1\Pi$.

Величина Λ -расщепления по сравнению с состоянием между уровнями обычно значительно меньше, чем показано здесь.

ляющим собой компоненту спина в направлении межъядерной оси. Оно принимает значения

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S. \quad (47)$$

Результирующий вектор электронного орбитального момента и спина в направлении межъядерной оси обозначается Ω . Его величина равна $\Omega \hbar/2\pi$, а квантовое число Ω выражается суммой:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma. \quad (48)$$

Значение Ω часто указывается в виде индекса, сопровождающего символ термина. Таким образом, имеем состояния $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$, состояния $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_2$ и состояния $^4\Pi_{1/2}$, $^4\Pi_{3/2}$, $^4\Pi_{5/2}$, $^4\Pi_{7/2}$. Отметим, что состояние $^4\Pi$ расщепляется на четыре компоненты в отличие от состояния 4P атома, которое расщепляется только на три компоненты. В первом приближении (все еще рассматривается случай, когда вращение отсутствует) энергия компонент мультиплета может быть представлена в виде простого соотношения

$$T_e = T_0 + A\Lambda\Sigma, \quad (49)$$

где A — константа, характеризующая спин-орбитальное взаимодействие [не путать с постоянной A , входящей в уравнение (43)]. Уравнение (49) означает, что в указанном приближении компоненты мультиплета эквидистантны в противоположность атомным мультиплетным состояниям.

Если теперь рассматривать влияние вращения на спиновое расщепление, то можно различить несколько случаев связи, которые впервые были проанализированы Гундом и которые известны как *случаи связи по Гунду*. Остановимся кратко только на двух наиболее важных случаях.

В *случае связи а по Гунду* предполагается сильное спин-орбитальное взаимодействие и слабое взаимодействие вращения ядер с электронным движением. Здесь даже для вращающейся молекулы квантовое число Ω остается хорошим квантовым числом. На рис. 20 приведена векторная диаграмма моментов для этого случая. Молекула представляет собой симметричный волчок с вектором момента Ω вместо Λ в направлении оси волчка. Как следствие, в уравнении (44) нужно заменить Λ на Ω и отметить, что первым вращательным уровнем для данной компоненты мультиплета является уровень с $J = \Omega$. На рис. 21 в качестве примера приведены вращательные уровни состояний $^2\Pi$ и $^3\Delta$. В первом приближении два и три ряда вращательных уровней в двух электронных состояниях аналогичны, за исключением смещения, которое описывается уравнением (49), и различного числа отсутствующих уровней в нижней части диаграммы.

Случай связи b по Гунду возникает, когда взаимодействие спина с межъядерной осью слабое и, как следствие, спин связан с осью

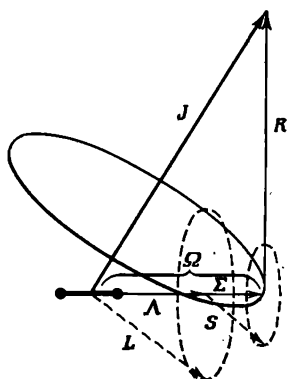


Рис. 20. Векторная диаграмма для случая связи a по Гунду.

Только результирующий момент J фиксирован в пространстве. Нутация оси модели относительно J изображена эллипсом, проведенным сплошной линией; прецессии L и S относительно межъядерной оси имеют значительно большую скорость (пунктирные эллипсы).

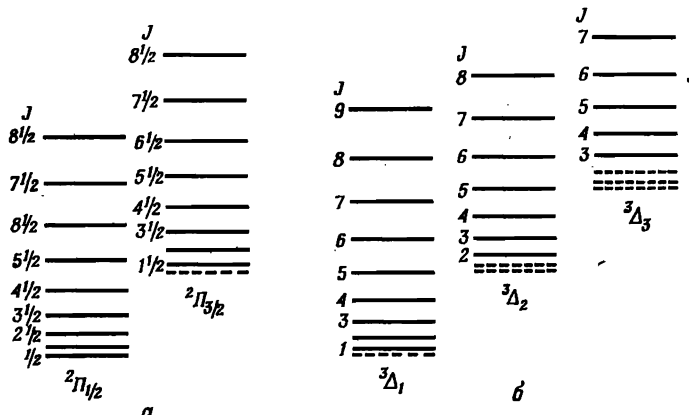


Рис. 21. Нижние вращательные уровни состояний ${}^2\Pi$ и ${}^3\Delta$ для случая связи a по Гунду.

Пунктирными линиями изображены несуществующие уровни, так как J должно быть ≥ 2 . На диаграмме не учитывается Λ -удвоение.

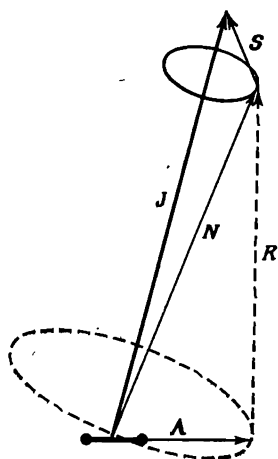


Рис. 22. Векторная диаграмма для случая связи b по Гунду.

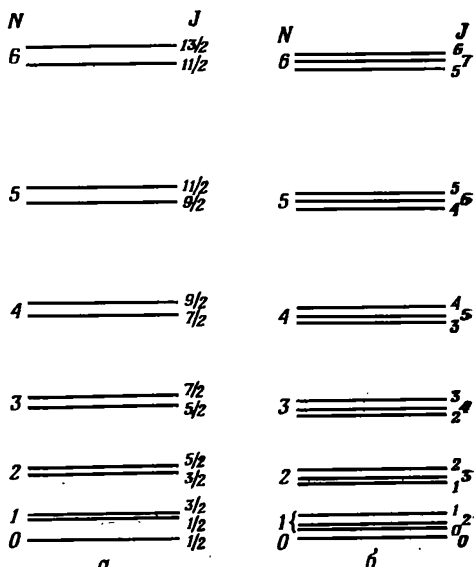
Как и на рис. 20, только результирующий момент J фиксирован в пространстве. Скорость прецессии N и S относительно J (сплошной эллипс) значительно меньше, чем нутация оси модели относительно N (пунктирный эллипс).

вращения молекулы. Подобная ситуация почти всегда имеет место для Σ -состояний; в случае небольших атомных чисел она также наблюдается для состояний Π , Δ , На рис. 22 дана векторная диаграмма для этого случая: N — результирующий момент количества движения без учета спина*, Λ — его компонента в направлении межъядерной оси (самое низкое значение квантового числа N). Результирующий момент молекулы J представляет собой сумму N и S . Для квантовых чисел имеем

$$J = N + S, \quad N + S - 1, \dots, |N - S|. \quad (50)$$

Рис. 23. Нижние вращательные уровни состояний $^2\Sigma(a)$ и $^3\Sigma(b)$.

Дублетное и триплетное расщепление изображено в масштабе, значительно превосходящем масштаб расстояний между вращательными уровнями.



Уровни с одинаковыми значениями N лежат очень близко друг к другу. На рис. 23 представлены вращательные уровни состояний $^2\Sigma$ и $^3\Sigma$. Для состояния $^2\Sigma$ две спиновые компоненты даются соотношениями

$$F_1(N) = B_v N(N+1) + \frac{1}{2} \gamma N,$$

$$F_2(N) = B_v N(N+1) - \frac{1}{2} \gamma (N+1), \quad (51)$$

или, другими словами, расщепление равно

$$\Delta v = F_1(N) - F_2(N) = \gamma \left(N + \frac{1}{2} \right), \quad (51a)$$

* В [1] для этого вектора использовался символ K вместо символа N , введенного нами согласно решению Международной комиссии по спектроскопии, принятому в 1952 г. [см. J. Opt. Soc. Amer., 43, 425 (1953)]. Некоторые авторы, несмотря на это решение, продолжают пользоваться символом K . Причина изменения обозначения связана с желанием устранить возможную путаницу с символом K , применяемым для молекул типа симметричного волчка (гл. 4, разд. В, 1).

т. е. оно увеличивается линейно с ростом N . Хорошо известный пример такого расщепления относится к основному состоянию свободного радикала CN, для которого постоянная расщепления γ равна $+0,0076 \text{ см}^{-1}$. Для состояний $^3\Sigma$ формула расщепления имеет значительно более сложный вид и здесь не приводится (см.

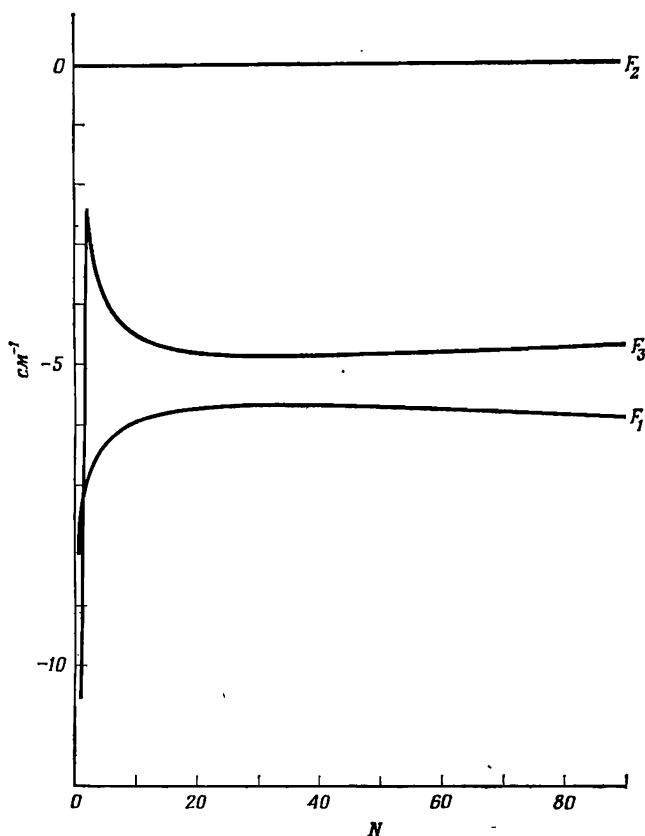


Рис. 24. Изменение триплетного расщепления в основном состоянии $^3\Sigma_g^-(v=0)$ радикала SO в зависимости от N .

На диаграмме изображены вычисленные по формулам Шлэппа (см. [1а], стр. 223) с использованием постоянных расщепления, приведенных в табл. 5, энергии трех компонент уровней состояния $^3\Sigma_g^-$ после вычета $B_0 N(N+1)$. Экспериментально наблюдаемые уровни энергии для низких значений N представлены на рис. 27.

[1а], стр. 223). Вместо этого на рис. 24 показано изменение величины расщепления с увеличением N для основного состояния свободного радикала SO. Расщепление начинается с ненулевого значения $N=1$ (для $N=0$ имеется только один уровень (рис. 23)1. Для

больших значений N , как и в случае состояний $^2\Sigma$, расщепление изменяется почти линейно с ростом N .

Для мультиплетных состояний с $\Lambda \neq 0$, кроме спинowego расщепления, для каждой спиновой компоненты имеет место Λ -удвоение. В случае связи a по Гунду, например, когда величина дуб-

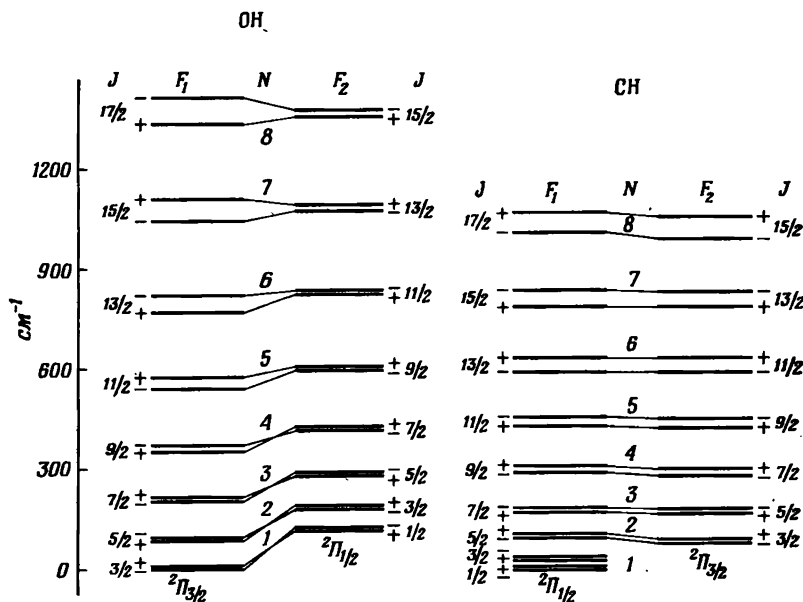


Рис. 25. Вращательные уровни в основных электронных состояниях радикалов OH и CH.

Для обоих радикалов с ростом J наблюдается быстрый переход к случаю связи b по Гунду. Уровни с одинаковыми значениями N в двух рядах соединены наклонными линиями. Λ -удвоение изображено с 25-кратным увеличением. Отметим обращение Λ -удвоения в компоненте $^2\Pi_{1/2}$ между уровнями $N=4$ и $N=5$.

летного расщепления состояния $^2\Pi$ велика, Λ -удвоение в компоненте $^2\Pi_{1/2}$ изменяется линейно с ростом J , в то время как в компоненте $^2\Pi_{3/2}$ оно увеличивается пропорционально J^3 . На рис. 25 в качестве примера приведены диаграммы вращательных уровней энергии для основных состояний OH и CH. Λ -удвоение увеличено в 25 раз. Для CH состояние $^2\Pi$ является «нормальным» (энергия подсостояния $^2\Pi_{1/2}$ меньше, чем подсостояния $^2\Pi_{3/2}$), а для OH — «обращенным» (энергия подсостояния $^2\Pi_{1/2}$ больше, чем подсостояния $^2\Pi_{3/2}$). В обоих примерах величина дублетного расщепления довольно мала, а следовательно, оба состояния близки к случаю связи b по Гунду.

Б. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ УРОВНЯМИ ЭНЕРГИИ. ПРИМЕРЫ

Международная комиссия по спектроскопии признала целесообразным и рекомендовала при записи переходов в двухатомных и многоатомных молекулах всегда, независимо от того, наблюдается ли переход в поглощении или в испускании, первым символом обозначать верхнее состояние: например, в переходе $A \rightarrow B$ символ A следует относить к верхнему, а символ B — к нижнему состоянию.

Чтобы указать, наблюдается ли рассматриваемый переход в поглощении или в испускании, нужно писать $A \leftarrow B$ или $A \rightarrow B$ соответственно. Подобным же образом, когда говорят о переходе 2—3 (полосе 2—3 или линии 2—3), подразумевают, что квантовое число (электронное, колебательное или вращательное) имеет значение 2 в верхнем и значение 3 в нижнем состоянии.

К сожалению, эта принятая в молекулярной спектроскопии система обозначений противоположна системе, принятой в атомной спектроскопии. Кроме того, некоторые авторы, работающие в области микроволновой спектроскопии, а также электронной спектроскопии больших молекул, не следуют принятому правилу и записывают первым символом исходное состояние, т. е. нижнее состояние в поглощении и верхнее состояние в испускании. В настоящей книге мы всегда будем придерживаться рекомендации Международной комиссии по спектроскопии.

1. Правила отбора

Чтобы установить, какие переходы между различными энергетическими уровнями молекулы возможны, необходимо оценить *момент перехода*

$$R = \int \psi'^* M \psi'' d\tau, \quad (52)$$

где ψ' и ψ'' — волновые функции верхнего и нижнего состояний, а M — оператор электрического дипольного момента (в случае обычного электрического дипольного излучения). Если величина момента перехода (52) отличается от нуля, то говорят, что переход между двумя рассматриваемыми уровнями энергии «разрешен»; если же момент равен нулю, то говорят, что соответствующий переход «запрещен». Величина интеграла в выражении (52) определяется квантовыми числами, характеризующими волновые функции в верхнем и нижнем состояниях. Соотношения, которым должны подчиняться квантовые числа верхнего и нижнего состояний, чтобы интеграл не стремился к нулю и, следовательно, чтобы переход был разрешен, называются *правилами отбора*. Следует различать стро-

гие и приближенные правила отбора для электрического дипольного излучения. Первые не зависят от принятой степени аппроксимации волновых функций, о последних этого сказать нельзя.

Как и в случае атомов (пренебрегая моментом, связанным с ядерным спином), для полного момента J получаем правило отбора

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad J = 0 \leftarrow | \rightarrow J = 0, \quad (53)$$

где $\Delta J = J' - J''$ есть изменение J при переходе между верхним и нижним состояниями, а знак $\leftarrow | \rightarrow$ означает «не комбинирует с». Кроме того, справедливо правило Лапорта для четности:

$$+ \leftrightarrow -, \quad + \leftarrow | \rightarrow +, \quad - \leftarrow | \rightarrow -. \quad (54)$$

Для гомоядерных молекул дополнительно должно выполняться правило отбора для свойств симметрии s и a :

$$s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a, \quad s \leftarrow | \rightarrow a. \quad (55)$$

Для нулевого ядерного спина это правило сохраняется не только для электрического дипольного излучения, но и для всех прочих типов излучения и взаимодействия с другими молекулами; это абсолютное правило, утверждающее, что если только присутствуют симметричные уровни (s), то несимметричные уровни (a) никогда не появятся. Для ненулевого ядерного спина правило (55) все еще справедливо, но в этом случае могут одновременно существовать как s -, так и a -уровни, хотя и с разными статистическими весами (стр. 45).

Когда ядерные спины двух ядер равны не нулю, а соответственно I_1 и I_2 , полный момент не равен больше J , а представляет собой сумму

$$F = J + I_1 + I_2,$$

и в этом случае для дипольного излучения строго выполняется только правило, аналогичное правилу (53):

$$\Delta F = 0, \pm 1; \quad F = 0 \leftarrow | \rightarrow F = 0. \quad (56)$$

Правило (53) для квантового числа J полного момента, не учитывающего ядерный спин, все еще выполняется (хотя и не строго), так как взаимодействие с ядерным спином слабое. Независимо от наличия или отсутствия ядерного спина правило четности (54) остается строгим для дипольного излучения.

Поскольку в первом приближении (стр. 43)

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r, \quad (57)$$

в этом же приближении справедливы самостоятельные правила отбора для электронных, колебательных и вращательных уровней энергии. Для электронных квантовых чисел Λ и S находим правила отбора

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad (58)$$

и

$$\Delta S = 0. \quad (59)$$

Последнее правило означает, что в рассматриваемом приближении *электронные состояния различной мультиплетности не комбинируют друг с другом*. Дополнительно для электронных состояний Σ^+ и Σ^- выполняется правило отбора

$$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \leftarrow | \rightarrow \Sigma^-, \quad (60)$$

а для гомоядерных молекул, для которых имеют смысл свойства симметрии g и u , справедливо также правило отбора

$$g \longleftrightarrow u, \quad g \leftarrow | \rightarrow g, \quad u \leftarrow | \rightarrow u. \quad (61)$$

В случае связи a по Гунду для квантового числа Σ наблюдается следующее правило отбора:

$$\Delta\Sigma = 0. \quad (62)$$

Для колебательных уровней не существует строгого правила отбора, за исключением того, что в *колебательном спектре* переходы с

$$\Delta v = \pm 1 \quad (63)$$

имеют значительно более высокую интенсивность. Для колебательных переходов между различными *электронными* состояниями должен выполняться принцип Франка—Кондона, который будет рассмотрен позднее.

Для комбинирующих вращательных уровней, помимо строгих правил (53) — (55), в случае связи b по Гунду должно выполняться правило отбора

$$\Delta N = \pm 1, 0 \quad (64)$$

с ограничением, что для переходов $\Sigma \rightarrow \Sigma$ запрещены такие, для которых $\Delta N = 0$. В случае связи a по Гунду правило отбора (62), относящееся к квантовому числу Σ , справедливо для комбинации вращательных уровней различных мультиплетных компонент. Правила отбора для квантовых чисел N и Σ не выполняются в случаях связи, промежуточных между a и b .

Как уже отмечалось выше, переходы, не разрешенные электрическими дипольными правилами отбора, называются запрещенными. Такие запрещенные переходы могут все же иметь место или благодаря тому, что возможно не только дипольное излучение, или в связи с тем, что правила отбора справедливы лишь в определенном приближении.

Согласно классической теории, осциллирующий электрический диполь излучает. Аналогично должны сопровождаться излучением колебания магнитного диполя и электрического квадруполь. Однако излучение магнитного диполя и электрического квадруполь значительно слабее излучения электрического диполя; поэтому, особенно при изучении спектров свободных радикалов, излучения этих типов не существенны при элементарном рассмотрении. И только ради полноты в настоящую книгу включены правила отбора для этих типов излучения.

Для магнитного дипольного излучения справедливы строгие правила отбора

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad J = 0 \leftarrow \rightarrow J = 0; \quad (65)$$

$$+ \leftarrow \rightarrow +, \quad - \leftarrow \rightarrow -, \quad + \leftarrow \rightarrow -; \quad (66)$$

$$s \leftarrow \rightarrow s, \quad a \leftarrow \rightarrow a, \quad s \leftarrow \rightarrow a \quad (67)$$

и приближенные правила отбора

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad (68)$$

$$\Sigma^+ \leftarrow \rightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \leftarrow \rightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftarrow \rightarrow \Sigma^-; \quad (69)$$

$$g \leftarrow \rightarrow g, \quad u \leftarrow \rightarrow u, \quad g \leftarrow \rightarrow u. \quad (70)$$

Для электрического квадрупольного излучения выполняются строгие правила отбора

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2; \quad (71)$$

$$J = 0 \leftarrow \rightarrow J = 0 \quad \text{или} \quad 1, \quad J = \frac{1}{2} \leftarrow \rightarrow J = \frac{1}{2};$$

$$+ \leftarrow \rightarrow +, \quad - \leftarrow \rightarrow -, \quad + \leftarrow \rightarrow -; \quad (72)$$

$$s \leftarrow \rightarrow s, \quad a \leftarrow \rightarrow a, \quad s \leftarrow \rightarrow a \quad (73)$$

и приближенные правила отбора

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \pm 2; \quad \Delta S = 0; \quad (74)$$

$$\Sigma^+ \leftarrow \rightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftarrow \rightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \leftarrow \rightarrow \Sigma^-; \quad (75)$$

$$g \leftarrow \rightarrow g, \quad u \leftarrow \rightarrow u, \quad g \leftarrow \rightarrow u. \quad (76)$$

Если спин-орбитальное взаимодействие не пренебрежимо мало, то при электрическом дипольном излучении могут появиться переходы, связанные с нарушением правила отбора $\Delta S = 0$. Такие переходы образуют довольно важную группу запрещенных переходов. В этой группе особенно часты синглет-триплетные переходы.

Во внешнем электрическом поле, а также при столкновениях с другими молекулами могут наблюдаться переходы, которые строго запрещены для электрического дипольного излучения свободной молекулы. Излучение этого типа, так называемое *вынужденное дипольное излучение*, не представляет интереса при рассмотрении спектров свободных радикалов.

2. Вращательные спектры и родственные им спектры

Если молекула или радикал имеет постоянный дипольный момент, то возможны переходы между вращательными уровнями, разрешенные правилами отбора (53) и (54). Если основным электронным состоянием является состояние $^1\Sigma^+$, то из формулы вращательных термов (10) следует, что волновые числа линий такого спектра, как в поглощении, так и в излучении, определяются уравнением

$$\nu = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 + \dots \quad (77)$$

Лишь небольшое число радикалов имеют основное электронное состояние $^1\Sigma^+$, и до сих пор не известны примеры чисто вращатель-

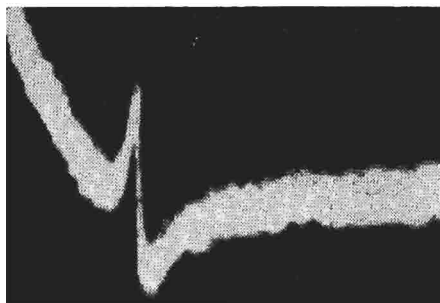


Рис. 26. Микроволновой вращательный спектр радикала SO [140].

Линия, соответствующая переходу $N=4 \leftarrow 3$, $J=3 \leftarrow 2$, представлена в виде осциллограммы. Заметим, что ординаты соответствуют производной сигнала, т. е. в центре линии ордината (производная сигнала) проходит через нуль.

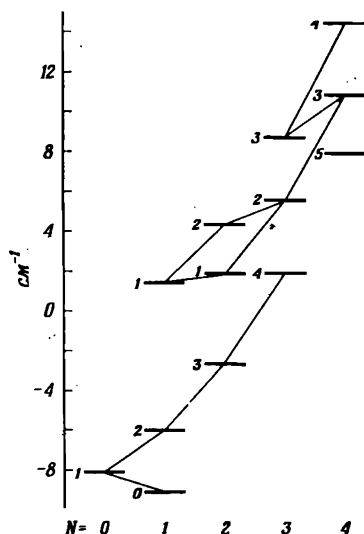


Рис. 27. Диаграмма вращательных уровней энергии основного электронного состояния радикала SO.

Уровни сгруппированы в соответствии со значениями N . Переходы, наблюдаемые в поглощении в микроволновой области, указаны наклонными линиями.

ного спектра такого типа. Однако в последние годы ряд исследований был посвящен изучению вращательного спектра свободного радикала SO, основное состояние которого есть состояние $^3\Sigma^-$. Этот спектр лежит в микроволновой области. На рис. 26 показана одна из линий спектра, наблюдаемого в работе [140]. Как видно из рис. 27, триплетное расщепление в основном состоянии сравнимо по величине с расстоянием между соседними вращательными

уровнями. Поэтому наблюдаемые переходы не образуют такую простую серию, как это следует из уравнения (77). Три группы исследователей под руководством Лайда [112], Горди [139] и Морино [1] обнаружили переходы, указанные на рис. 27. Радикал SO получался различными путями, наилучший из которых — взаимодействие атомов O с OCS по реакции



причем атомарный кислород O получался в электрическом разряде. Подстановка наблюдаемых переходов в формулу расщепления (см. [1a], стр. 223) дает для B_0 и B_1 значения, приведенные в табл. 5. Кроме того, в таблице приведены значения вращательных постоянных B_e и a_e , равновесного межъядерного расстояния r_e , а также постоянных связи λ_0 и γ_0 , входящих в формулу расщепления. Нужно отметить, что один из важнейших структурных параметров — расстояние между ядрами r_e — был определен из спектра с довольно высокой точностью (вероятно, $\pm 0,00010$ Å).

Таблица 5

Молекулярные постоянные радикала SO в основном электронном состоянии $^3\Sigma^-$, полученные из микроволнового спектра

$B_0 = 0,717949 \text{ см}^{-1}$	$D_e = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$
$B_1 = 0,712213$	$\beta_e = 0,09 \cdot 10^{-6}$
$B_e = 0,720817$	$\lambda_0 = 5,27885$
$a_e = 0,005736$	$\gamma_0 = -0,00562$
$r_e = 1,48108 \text{ Å}$	

Другим двухатомным свободным радикалом, для которого был обнаружен чисто вращательный спектр в микроволновой области, является радикал ClO. Аmano, Хирота и Морино [2] получили этот радикал при пропускании смеси Cl_2 с O_2 через микроволновой разряд и затем через волновод, который использовался в качестве поглощающей кюветы. Как было известно из предыдущих исследований электронного спектра, основным электронным состоянием радикала ClO является обращенное $^2\Pi$ -состояние. Микроволновые переходы были найдены для уровней как верхней, так и нижней компонент $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$ [3]. На рис. 28 в виде диаграммы уровней энергии для перехода $^3/2 \leftarrow ^1/2$ даны наблюдаемые переходы в состоянии $^2\Pi_{1/2}$ радикала ^{35}ClO . С учетом Λ -удвоения каждый уровень дублетен; поэтому, согласно правилу отбора (54), для перехода $J = ^3/2 \leftarrow J = ^1/2$ следует ожидать две компоненты, если пренебречь ядерным спином. Действительно, взаимодействие ядерного спина атома Cl ($I = ^3/2$) с J приводит к образованию двух подуровней для каждого уровня с $J = ^1/2$ и четырех подуровней для каждого уровня с $J = ^3/2$. Эти уровни пронумерованы квантовым числом

F (стр. 53). Применяя правило отбора (56) для F , для каждой из двух Λ -компонент следует ожидать шесть линий, которые и наблюдаются на самом деле. Были получены следующие значения молекулярных постоянных (для ^{35}ClO):

$$B_0 = 18602,9 \text{ МГц} = 0,620524 \text{ см}^{-1},$$

$$B_e = 18694 \text{ МГц} = 0,62356 \text{ см}^{-1},$$

$$r_e = 1,569 \text{ \AA}.$$

Поскольку в данном случае не наблюдались переходы для $v = 1$, значение B_e было получено косвенным путем по разности значений B_0 для двух изотопных молекул ^{35}ClO и ^{37}ClO (вращательный изотопный эффект обсуждается в [1], стр. 104).

В гетероядерной молекуле переходы между двумя Λ -компонентами для данного значения J разрешены для электрического дипольного излу-

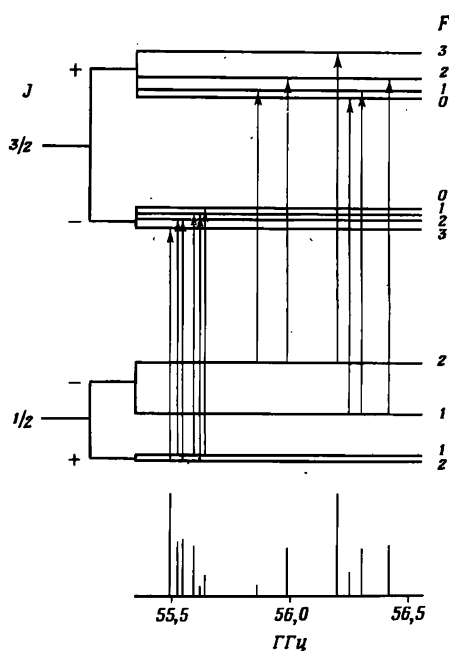


Рис. 28. Диаграмма уровней энергии для вращательной линии $\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$ в основном состоянии $^2\Pi_{1/2}$ радикала ^{35}ClO [2].

Слева показаны уровни без учета Λ -удвоения и сверхтонкой структуры, несколько правее показан эффект Λ -удвоения; основная часть диаграммы дает полное наблюдаемое расщепление. Внизу изображен наблюдаемый спектр, высота вертикальных линий соответствует интенсивностям линий в спектре.

чения. Первым и пока единственным примером спектра такого типа для двухатомной молекулы является спектр OH , полученный Таунсом и сотр. [37, 40]. Для этого радикала они наблюдали несколько таких переходов между компонентами Λ -расщепления; наиболее важен переход для нижнего вращательного уровня $J = 3/2$ основного состояния $^2\Pi_{1/2}$ (рис. 25). И здесь осложнения возникают при учете ядерного спина протона ($I = 1/2$). Как видно из рис. 29, для такого перехода имеются четыре компоненты, которые в отсутствие ядерного спина должны совпадать. Две компоненты

с $\Delta F = 0$ являются сильнейшими. Среднее значение их частот дает точную величину Λ -расщепления, однако не было получено никакой информации о значении B_0 . Исследуя эффект Штарка (см. [1a], стр. 307) для линий Λ -удвоения, Пауэлл и Лайд [113] определили очень точное значение электрического дипольного момента* радикала OH: $\mu = 1,660 \pm 0,010D$.

Начиная с 1963 г. спектр Λ -удвоения OH для $J = 3/2$ приобрел важное значение в астрономии, так как с помощью радиотелескопа он был обнаружен как в поглощении, так и в испускании в *межзвездной среде*, а совсем недавно — даже в атмосферах некоторых звезд. В ряде этих астрономических объектов наблюдалась странная анома-

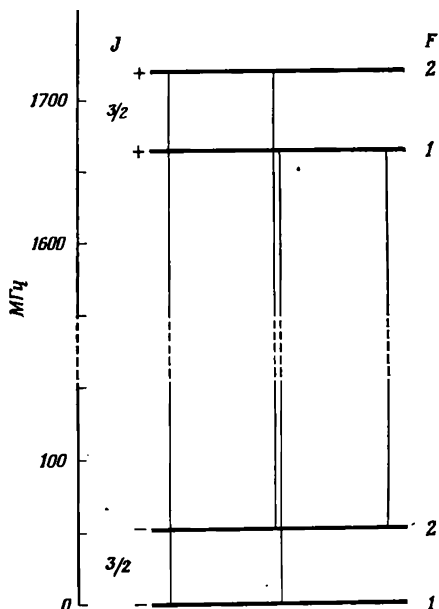


Рис. 29. Диаграмма уровней энергии, показывающая переходы в спектре Λ -удвоения OH. Диаграмма соответствует масштабу для уровня $J = \frac{3}{2}$ состояния $^2\Pi_{3/2}$.

лия в распределении интенсивности в четырех линиях (рис. 29). Кроме того, было найдено, что некоторые точечные источники излучают линии Λ -удвоения OH с значительной интенсивностью. Эти источники не могут быть отождествлены с какими-либо известными звездами. Их точечный характер вместе с поляризационными свойствами излучения свидетельствует о том, что здесь, возможно, имеют место эффекты космического мазера, хотя точная природа процессов, приводящих к инверсной заселенности, до сих пор не ясна. По-видимому, весьма вероятно, что эти похожие на мазеры объекты представляют собой протозвезды, т. е. звезды в процессе образования.

Спектры, аналогичные спектру OH, можно ожидать для радикалов CH, SiH и SH, однако, несмотря на тщательные поиски, они

* Ранее Мадден и Бенедикт [88], наблюдая чисто вращательный спектр OH в далекой инфракрасной области, нашли приближенное значение μ , равное 1,54 D.

все еще не найдены. Спектр электронно-спинового резонанса SH получен Редфордом и Линзером [116], которые на основании его изучения предсказали точные положения линий Λ -удвоения.

Другим спектром в радиочастотной области, который следует отметить здесь, является *спектр переориентации спина*: он состоит из переходов между различными спиновыми компонентами состояний $^2\Sigma$ или $^3\Sigma$ при неизменном значении квантового числа N . Эти переходы запрещены для электрического дипольного излучения, так как уровни, между которыми происходят переходы, имеют одинаковую симметрию (+, —), но разрешены для магнитного дипольного излучения. Подобные переходы впервые наблюдались для молекулы O_2 и недавно были обнаружены Джеффертсом [76] в спектре молекулярного иона H_2^+ . Рассмотрим здесь только последний спектр. Ион H_2^+ имеет основное электронное состояние $^2\Sigma_g^+$. Вращательные уровни расщеплены согласно формуле (51a). Предсказанное теорией значение постоянной расщепления γ составляет $0,00153 \text{ см}^{-1}$. И вновь ситуация осложняется благодаря наличию ядерного спина. Однако, так как ядерные спины антипараллельны и, следовательно, полный ядерный спин равен нулю, для четных вращательных уровней подобное осложнение не возникает. Для уровня $N = 2$ Джеффертс наблюдал две радиочастотные линии, которые, по его оценке, соответствуют колебательным уровням $v = 5 \pm 1$ и $v = 6 \pm 1$. Частоты наблюдаемых линий, равные 75,598 и 70,231 МГц, согласно формуле (51a), дают непосредственно значение $2,5\gamma$. Люк [87] рассчитал недавно зависимость γ от колебательного квантового числа v . С учетом поправки Сомервилля [122] этот расчет дает

$$\Delta\nu_{v=5} = 75,5; \quad \Delta\nu_{v=6} = 70,1; \quad \Delta\nu_{v=7} = 64,8 \text{ МГц.}$$

Очевидно, две линии, наблюдаемые Джеффертсом, действительно отвечают уровням $v = 5$ и $v = 6$.

Для $N = 1$ расщепление, связанное с ядерным спином, должно быть значительным. И в самом деле, оно существенно больше расщепления, обусловленного взаимодействием спина электрона с вращением молекулы. Соответствующий спектр находится в области 21-сантиметровой линии атомарного водорода. Этот спектр был также получен Джеффертсом для $v = 4, 5, \dots 8$. Волновые числа линий прекрасно согласуются с волновыми числами, предсказанными Люком и Сомервиллем. Попытки обнаружения с помощью радиотелескопа соответствующих линий иона H_2^+ с $v = 0$ в межзвездной среде до сих пор не имели успеха [76a].

3. Колебательно-вращательные спектры

Если происходит переход между колебательными уровнями данного электронного состояния (обычно основного состояния), то получаем *колебательный спектр*, а если при этом одновременно изменяется вращательный уровень, то получаем *колебательно-вращательный спектр*. Различные возможные вращательные переходы для данного колебательного перехода образуют *полосу* — точнее, *колебательно-вращательную полосу*. Волновые числа линий такой полосы представляют собой сумму колебательного и вращательного вкладов. Часть, связанная с колебательным переходом, определяется соотношением

$$\nu_v = G(v') - G(v''), \quad (78)$$

где v' и v'' — колебательные квантовые числа верхнего и нижнего состояний. В поглощении при низкой температуре $v'' = 0$, и, следовательно,

$$\nu_v (\text{полг.}) = G(v') - G(0) = G_0(v') = \omega_0 v' - \omega_0 x_0 v'^2 + \dots \quad (79)$$

Часть, связанная с изменением только вращательного состояния, в предположении, что электронное состояние является состоянием типа ${}^1\Sigma$, равна

$$\nu_r = F_{v'}(J') - F_{v''}(J''). \quad (80)$$

Подставляя $F_v(J)$ из уравнения (24) (пренебрегая при этом малым членом, учитывающим центробежное растяжение) и комбинируя колебательный и вращательный вклады, получаем (опуская нижние индексы v у B' и B'')

$$\nu = \nu_v + B'J'(J' + 1) - B''J''(J'' + 1), \quad (81)$$

где B' и B'' — вращательные постоянные в верхнем и нижнем состояниях, а J' и J'' — соответствующие значения J .

Обычно для колебательно-вращательных спектров записывают $\nu_v = \nu_0$. Это волновое число, соответствующее $J' = J'' = 0$, называется *началом полосы*.

Для Σ -состояния правило отбора (53) (с учетом ограничения, запрещающего переходы с $\Delta J = 0$) требует, чтобы

$$J' = J'' \pm 1.$$

Подставляя в уравнение (81) и записывая, как общепринято, ν_0 вместо ν_v и J вместо J'' , получаем для $J' = J + 1$

$$\begin{aligned} \nu_R &= \nu_0 + B'(J + 1)(J + 2) - B''J(J + 1) = \\ &= \nu_0 + 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \end{aligned} \quad (82)$$

и для $J' = J - 1$

$$\begin{aligned} \nu_P &= \nu_0 + B'(J-1)J - B''J(J+1) = \\ &= \nu_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2. \end{aligned} \quad (83)$$

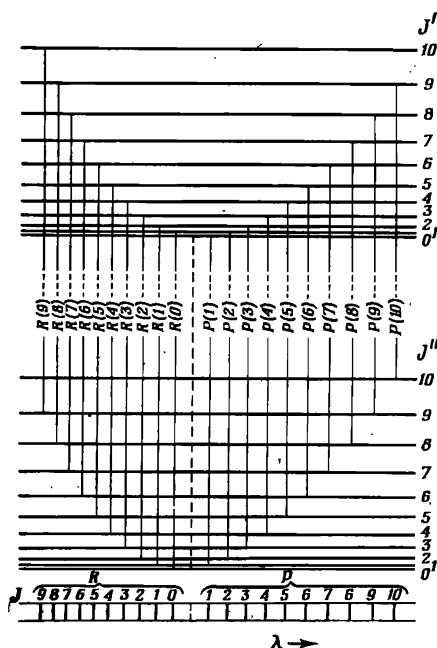
Этими двумя уравнениями описываются две серии линий, которые называются R -ветвью ($\Delta J = +1$) и P -ветвью ($\Delta J = -1$). Соответствующие переходы изображены на диаграмме уровней энергии на рис. 30. Отметим, что для первой линии R -ветви $J = 0$, а для первой линии P -ветви $J = 1$. Обе ветви могут быть представлены единым уравнением

$$\nu = \nu_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2, \quad (84)$$

где $m = J + 1$ для R -ветви и $m = -J$ для P -ветви. Другими словами, имеется одна серия линий, в которой одна линия (при ν_0) отсутствует, образуя так называемый *нулевой промежуток*.

Когда основным состоянием молекулы является Π -состояние, правилами отбора разрешены как переходы $\Delta J = \pm 1$, так и переходы $\Delta J = 0$. В этом случае, согласно уравнению (81), помимо P - и R -ветвей получаем также Q -ветвь, которая определяется уравнением

$$\nu_Q = \nu_0 + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2. \quad (85)$$



Разница между B' и B'' невелика (они отличаются только на небольшую величину, кратную a_e), поэтому все линии Q -ветви расположены близко к ν_0 . Поскольку в Π -состоянии отсутствует уровень с $J = 0$, первой линией как Q -, так и R -ветви является линия с $J = 1$, в то время как для первой линии P -ветви $J = 2$ (а значит, $J' = 1$). Таким образом, в данном случае промежуток между P - и R -ветвями больше, чем соответствующий промежуток в колебательно-вращательном

Рис. 30. Диаграмма уровней энергии, объясняющая тонкую структуру колебательно-вращательной полосы.

Внизу схематически показан результирующий спектр.

спектре молекулы, находящейся в основном состоянии Σ , но в этом промежутке лежат линии Q -ветви.

До настоящего времени колебательно-вращательный спектр двухатомного свободного радикала в газообразном состоянии был получен лишь для радикала OH . В 1950 г. Мейнел [91] впервые зарегистрировал с довольно высоким разрешением спектр свечения ночного неба в фотографической инфракрасной области и обнаружил новую группу полос, воспроизведенную на рис. 31. Хотя Мейнел

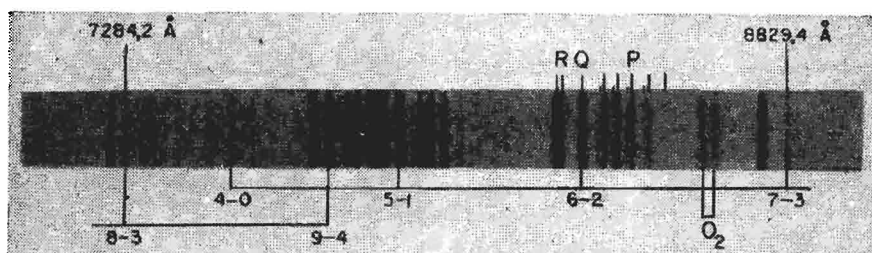


Рис. 31. Колебательно-вращательный спектр OH , полученный Мейнелом [91] при исследовании свечения ночного неба.

сначала думал, что наблюдаемые полосы представляют собой новую электронную систему полос OH , вскоре мною было высказано предположение, что эта группа полос является частью колебательно-вращательного спектра OH . В связи с дублетной природой основного состояния $^2\Pi$ каждая полоса состоит из двух подполос, из которых одна, соответствующая состоянию $^2\Pi_{1/2}$, значительно интенсивнее. Каждая подполоса имеет три ветви: P , Q и R . Ветвь Q образует неразрешенную линию вблизи центра полосы, она характеризуется заметной интенсивностью только при низких значениях J .

Позднее, при исследовании спектра Мейнела в более длинноволновой области, Чемберлен и Рёслер [16], а также Гуш (см. работу [133]) обнаружили пять секвенций полос:

$$6-0, 7-1, \dots, 9-3;$$

$$5-0, 6-1, \dots, 9-4;$$

$$4-0, 5-1, \dots, 9-5;$$

$$3-0, 4-1, \dots, 9-6;$$

$$2-0, 3-1, \dots, 9-7.$$

Эти полосы представлены на диаграмме колебательных уровней энергии на рис. 32. Все секвенции обрываются при $v'=9$, хотя

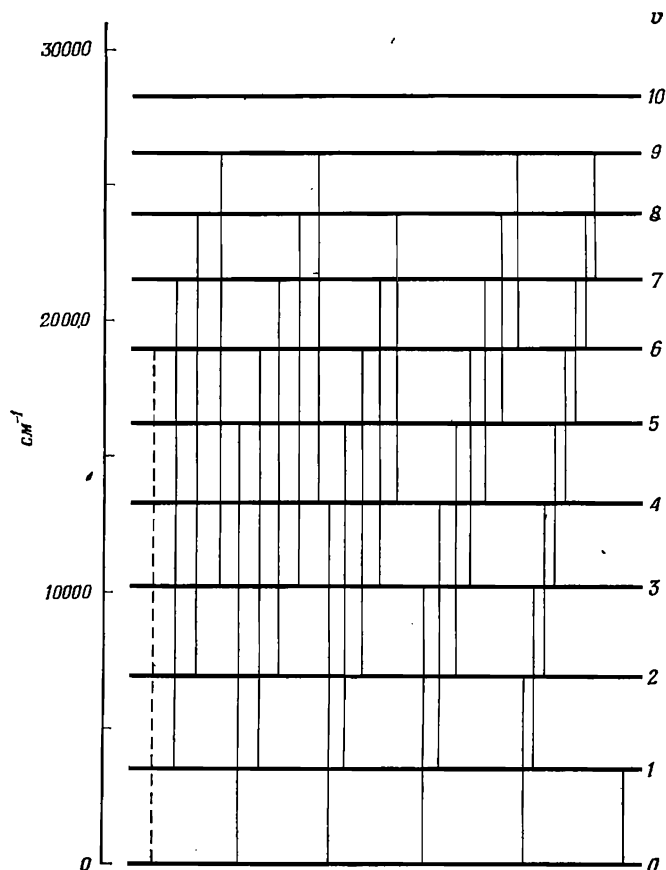


Рис 32. Диаграмма колебательных уровней энергии ОН в основном электронном состоянии, на которой изображены переходы, наблюдаемые в спектре свечения ночного неба и в спектре пламени $\text{H} + \text{O}_3$.

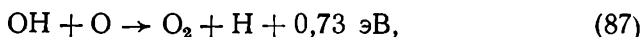
Переходы с одинаковыми значениями Δv образуют близко расположенные группы линий, называемые секвенциями (стр. 67). Дополнительные члены секвенции $\Delta v=1$ получены Мак-Дональдом, Вьюнсом и Гушем [87а].

последняя наблюдаемая полоса еще очень интенсивна. Этот обрыв был объяснен [6, 55] в предположении, что излучение ОН в верхних слоях атмосферы обусловлено реакцией между атомами водорода и молекулами озона, протекающей согласно следующей схеме:



Можно легко удостовериться в том, что теплота такой реакции равна 3,3эВ; это значение точно совпадает с энергией уровня

$v = 9$ по отношению к уровню $v = 0$. Если, кроме того, предположить, что реакция (86) сопровождается реакцией



то получим цепную реакцию, в которой один атом Н может способствовать образованию значительного числа возбужденных радикалов ОН, вызывая в то же время разрушение молекул O_3 и рекомбинацию атомов О до молекулы O_2 .

Хотя первоначально реакция (86) была привлечена специально для того, чтобы объяснить наблюдаемое излучение, несколькими годами позже Мак-Кинли [90] и Гарвин [42, 90] исследовали в лаборатории хемилюминесценцию, сопровождающую реакцию между атомами водорода и молекулами озона, и нашли, что наблюдаемый спектр полностью совпадает со спектром свечения ночного неба и также обрывается при $v = 9$. Колебательно-вращательный спектр ОН был обнаружен также в кислородно-водородных пламенах Германом и Хорнбеком [51] и продолжен в сторону больших длин волн. Последняя работа позволила вычислить наиболее точные значения вращательных постоянных ОН в основном электронном состоянии, в то время как наилучшие значения колебательных постоянных были получены комбинацией лабораторных данных и результатов, полученных Чемберленом и Рёслером [16] при исследовании спектра свечения ночного неба. Эти постоянные приведены в табл. 6.

Таблица 6

Вращательные и колебательные постоянные радикала ОН в основном состоянии

$B_e = 18,867 \text{ см}^{-1}$	$\omega_e = 3739,94 \text{ см}^{-1}$
$\alpha_e = 0,708$	$\omega_e x_e = 86,350$
$\gamma_e = 0,00207$	$\omega_e y_e = +0,9046$
$r_e = 0,9707_8 \text{ Å}$	$\omega_e z_e = +0,05763$

γ_e — коэффициент перед членом $(v+1/2)^2$ в разложении (21)

4. Электронные спектры

Колебательная структура. В общем случае при электронном переходе изменяются все три формы энергии (электронная, колебательная и вращательная). Остановимся сначала на колебательной структуре, т. е. пренебрежем вращением и рассмотрим все возможные колебательные переходы для данного электронного перехода. Начиная с данного верхнего (или нижнего) колебательного уровня возможны серии переходов на все колебательные уровни нижнего

(или верхнего) электронного состояния; эти серии называются соответственно v'' -прогрессиями (или v' -прогрессиями). Такие прогрессии приведены на диаграмме уровней энергии на рис. 33. Анализируя все возможные v'' -прогрессии (рис. 33, а) или v' -прогрессии (рис. 33, б), получим все колебательные переходы в данной

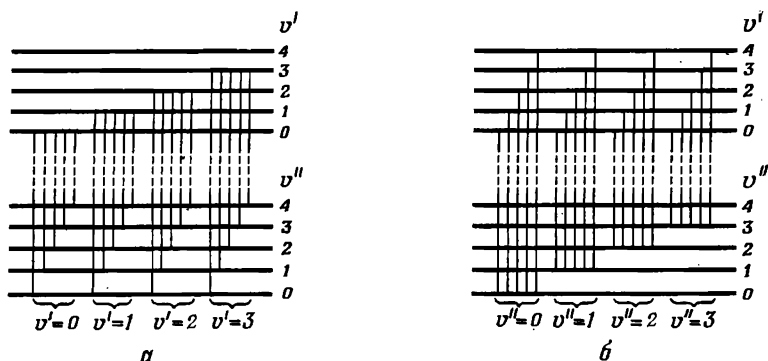


Рис. 33. Диаграммы уровней энергии, изображающие прогрессии полос. а — v'' -прогрессии; б — v' -прогрессии. Отдельные прогрессии указаны фигурными скобками.

системе полос. Несколько позднее (стр. 69) будет рассмотрен вопрос о том, какие из этих переходов интенсивные и какие — слабые.

Общее выражение для волновых чисел линий при электронном переходе состоит из трех частей — электронной, колебательной и вращательной:

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r. \quad (88)$$

Для данного электронного перехода ν_e — начало системы полос — является постоянной величиной и представляет собой разность чисто электронных энергий, т. е. энергий в минимумах потенциальных функций двух состояний:

$$\nu_e = T_e' - T_e''. \quad (89)$$

Вклады ν_v и ν_r аналогичны вкладам в колебательно-вращательном спектре:

$$\nu_v = G'(v') - G''(v''), \quad (90)$$

$$\nu_r = F'(J') - F''(J''), \quad (91)$$

только теперь G' и F' , G'' и F'' принадлежат различным электронным состояниям, а входящие в них колебательные и вращательные постоянные могут иметь совершенно отличные значения.

Временно пренебрегая вращением ν_r , которое вообще мало по сравнению с ν_v , и используя только первые два члена в уравнении

(18) для $G(v)$, для колебательной структуры системы полос получаем

$$v = v_e + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left[\omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (92)$$

Для v' -прогрессии (при фиксированном v'') находим

$$v = [v_e - G''(v'')] + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (93)$$

где член в квадратных скобках есть разность энергий между минимумом потенциальной функции верхнего состояния и (определенным) колебательным уровнем нижнего состояния. Выражение (93) часто записывают в форме

$$v = v(0, v'') + \omega'_0 v' - \omega'_0 x'_0 v'^2, \quad (94)$$

где $v(0, v'')$ — волновое число первой полосы ($v' = 0$) прогрессии, а ω'_0 и $\omega'_0 x'_0$ — колебательные постоянные, определяемые уравнением (18а). Аналогично для v'' -прогрессии (v' постоянно) получаем

$$v = v(v', 0) - (\omega''_0 v'' - \omega''_0 x''_0 v''^2). \quad (95)$$

Поскольку $\omega'_0 x'_0$ мало по сравнению с ω'_0 , можно видеть, что прогрессия представляет собой серию полос, расстояния между которыми изменяются очень медленно, причем величины этих расстояний соответствуют непосредственно колебательным интервалам ΔG в верхнем или нижнем состоянии (рис. 33).

Если частота колебания ω в верхнем состоянии не сильно отличается от частоты колебания в нижнем состоянии, то из рис. 34 и уравнения (92) немедленно следует, что переходы с одинаковой разностью колебательных квантовых чисел $\Delta v (= v' - v'')$ расположены очень близко друг к другу. Такие группы переходов называются *секвенциями*.

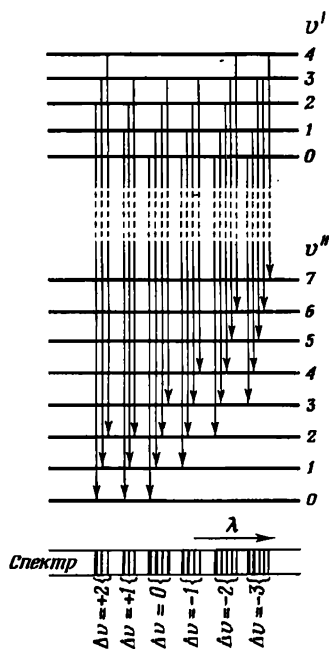


Рис. 34. Диаграмма уровней энергии, изображающая секвенции полос.

Диаграмма вычерчена в приближенном масштабе для полос PN, представленных на спектрограмме рис. 35.

На рис. 35 в качестве примера приведен спектр испускания радикала PN в близкой ультрафиолетовой области. Отнесение полос дано в нижней части спектра. ν'' -Прогрессии отмечены гори-

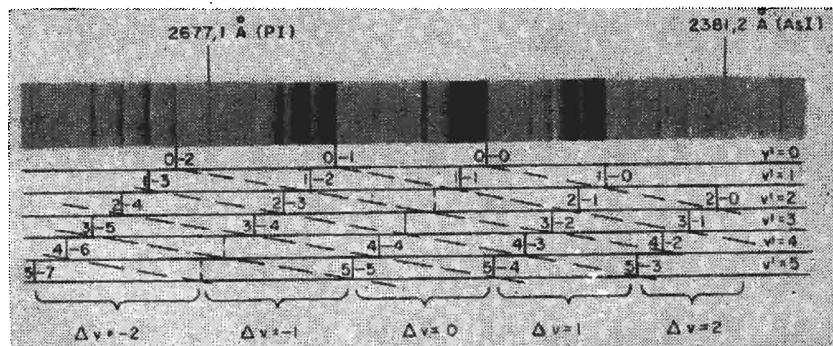


Рис. 35. Спектр испускания молекулы PN [25].

ν' -Прогрессии и секвенции указаны внизу. Пунктирными вертикальными линиями отмечены полосы, не наблюдавшиеся экспериментально.

зонтальными линиями; ясно видны секвенции. Колебательный анализ такой системы полос очень прост: легко идентифицируется полоса 0—0, так как она представляет собой начальную точку первой

Таблица Деландра

$\nu' \backslash \nu''$	0		1		2		3		4	
0	39698,8 1087,4	1322,3	38376,5 1090,7	1307,8	37068,7 1086,8					
1	40786,2 1072,9	1319,0	39467,2 1069,0	1311,7	38155,5 1071,6	1294,2	36861,3 37932,9			
2	41859,1	1322,9	40536,2 1061,2					1280,4	36652,5 1060,0	1265,3
3			41597,4	1309,1	40288,3 1042,9 41331,2				37712,5 1043,9 38756,4	1266,1
5							41066,1 1015,9			
6							42082,0			
7									41798,3	
8										
9										

ν' -прогрессии и первой ν'' -прогрессии. Расстояния между соседними полосами в этих прогрессиях несколько различаются и соответствуют значениям ΔG в верхнем и нижнем состояниях, которые могут быть легко найдены из анализа спектра.

Для проверки колебательного анализа системы полос и для правильного представления полученных данных мы располагаем волновые числа линий в виде *таблицы Деландра*. Такая таблица дана для PN (табл. 7). В горизонтальных рядах расположены последовательные ν'' -прогрессии, в вертикальных рядах — ν' -прогрессии. Если колебательный анализ верен, то разности волновых чисел соответствующих полос в различных ν'' -прогрессиях должны быть постоянными. Постоянная разность волновых чисел первых двух ν'' -прогрессий соответствует $\Delta G'(1/2)$. Постоянная разность следующих двух дает $\Delta G'(3/2)$ и т. д. Подобным же образом постоянная разность волновых чисел первых двух ν' -прогрессий дает $\Delta G''(1/2)$ и т. д. В табл. 7 волновые числа относятся к кантам полос, и поэтому точность совпадения этих комбинационных разностей не достаточно высокая. В случае, когда вместо волновых чисел кантов используются волновые числа начал полос, можно ожидать полного совпадения в пределах точности измерений.

Распределение интенсивности в прогрессиях существенно меняется. На рис. 36 схематически изображены три типичных случая распределения интенсивности в ν' -прогрессии с $\nu'' = 0$, т. е.

Таблица 7

для полос PN

5		6		7		8		9		10
.....										
.....										
35387,2										
1059,2										
36446,4	1252,4	35194,0								
.....		1042,6								
.....		36236,6	1238,3	34998,3						
.....				1029,4						
38519,4				36027,7	1225,5	34802,2				
.....								34607,1	1194,5	33412,6
.....										998,7
41522,6										34411,3
.....		41239,4								

в прогрессии, которая наблюдается в поглощении при низкой температуре. В первом случае интенсивность падает очень быстро начиная с первой полосы, во втором — она сначала возрастает до максимума и затем уменьшается, а в третьем — интенсивность очень мала для низких значений ν' и лишь постепенно возрастает, достигая в конечном счете максимума; последний лежит или при высоких значениях ν' , или, возможно, даже с длинноволновой стороны предела сходимости полос, где расположен сплошной спектр, соответствующий диссоциации (гл. 5).

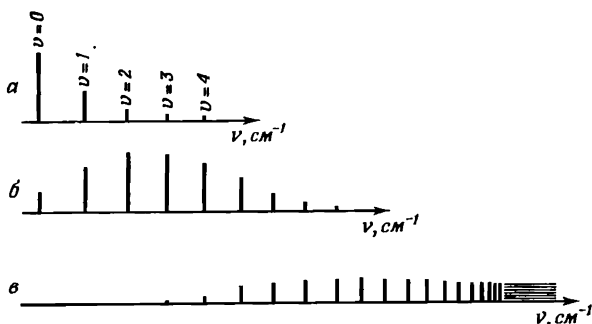


Рис. 36. Типичные случаи распределения интенсивности в ν' -прогрессии в спектре поглощения ($\nu'' = 0$).

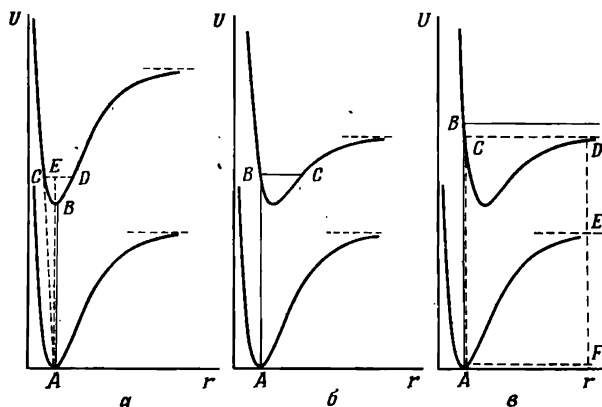


Рис. 37. Потенциальные кривые, объясняющие, согласно принципу Франка — Кондона, три случая распределения интенсивности в спектре поглощения (рис. 36).

В случае а для достижения уровня CD необходимо или внезапное изменение положения ядер $E \rightarrow C$, или внезапное изменение кинетической энергии ядер EB — и то, и другое противоречит принципу Франка — Кондона; следовательно, в этом случае наиболее интенсивным является переход $A \rightarrow B$. В случае б ордината AC дает энергию диссоциационного предела: EF — энергия диссоциации в основном состоянии, а DE — энергия возбуждения продуктов диссоциации при фотодиссоциации.

Различные случаи распределения интенсивности можно наглядно объяснить с помощью принципа Франка—Кондона. Согласно первоначальной полуклассической идее Франка, «квантовый скачок» из одного электронного состояния в другое происходит очень быстро по сравнению с движением ядер; поэтому сразу же после квантового скачка ни положение ядер, ни их скорость не изменяются. На этой основе потенциальные кривые, изображенные на рис. 37, весьма просто объясняют три типичных случая распределения интенсивности (рис. 36). При поглощении, если пренебречь нулевым колебанием, молекула первоначально находится в минимуме нижней потенциальной кривой. Квантовый скачок, обусловленный поглощением кванта света, переводит молекулу на верхнюю потенциальную кривую в точку с тем же значением r и (приблизительно) нулевой скоростью. На рис. 37, б это, например, точка B . В связи с изменением потенциальной кривой молекула теперь начинает осциллировать между точками B и C . Поэтому наиболее вероятным будет переход из основного состояния ($v'' = 0$) на уровень, расположенный вблизи BC , что и объясняет распределение интенсивности на рис. 36, б; аналогично можно объяснить два других случая a и $в$.

В рамках приближения Борна—Оппенгеймера [уравнения (37) и (41)] Кондон обосновал этот принцип с помощью квантовой механики. В этом приближении, пренебрегая вращением, для момента перехода (52) получаем выражение

$$R_{e'v'e''v''} = \int \psi_{ev}^{\prime*} M \psi_{ev}'' d\tau_{ev} = \int \psi_e^{\prime*} \psi_v'' M \psi_e'' \psi_v'' d\tau_e d\tau_v. \quad (96)$$

Оператор дипольного момента M может быть разделен на электронную и ядерную компоненты:

$$M = M_e + M_n. \quad (97)$$

Подстановка выражения (97) в уравнение (96) дает

$$R_{e'v'e''v''} = \int \psi_v^{\prime*} \psi_v'' dr \int \psi_e^{\prime*} M_e \psi_e'' d\tau_e + \int \psi_v^{\prime*} M_n \psi_v'' dr \int \psi_e^{\prime*} \psi_e'' d\tau_e. \quad (98)$$

Для каждого значения r интеграл $\int \psi_e^{\prime*} \psi_e'' d\tau_e$ обращается в нуль, так как функции ψ_e ортогональны по отношению друг к другу; тогда уравнение (98) упрощается и принимает вид

$$R_{e'v'e''v''} = R_{e'e''} \int \psi_v^{\prime*} \psi_v'' dr, \quad (99)$$

где

$$R_{e'e''} = \int \psi_e^{\prime*} M_e \psi_e'' d\tau_e \quad (100)$$

есть электронный момент перехода, который в приближении Борна—Оппенгеймера не зависит от r .

Поскольку интенсивности пропорциональны квадратам моментов перехода, из уравнения (99) следует, что относительные интенсивности полос в системе в первом приближении определяются

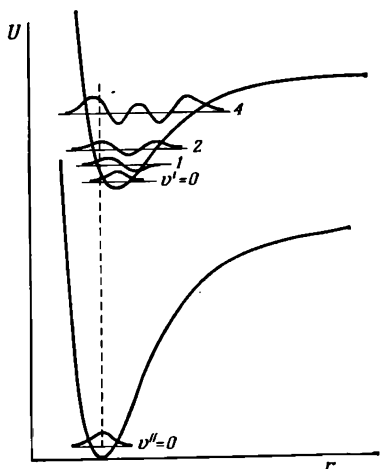


Рис. 38. Потенциальные кривые и колебательные волновые функции, иллюстрирующие квантовомеханическую трактовку принципа Франка — Кондона.

Предполагается, что потенциальные функции верхнего и нижнего состояний имеют такое относительное расположение, что «наилучшее» перекрытие колебательных волновых функций происходит при $v'=2$, $v''=0$ (пунктирная вертикальная линия).

квадратами соответствующих интегралов перекрытия колебательных волновых функций:

$$\left(\int \psi_v'^* \psi_v'' dr \right)^2. \quad (101)$$

На рис. 38 приведены колебательные волновые функции для уровней $v'=0, 1, 2, 4$ и $v''=0$, соответствующие случаю б, изображенному на рис. 36 и 37. Качественно из рис. 38 следует, что интеграл перекрытия (101) достигает максимума для $v'=2$. Он будет меньше, но не равен нулю по обе стороны от максимума. Этот результат квантовомеханического рассмотрения вопроса отличается от того, что получается при использовании полуклассического принципа Франка. Как видно из рис. 38, если, например, рассмотреть излучение из состояния с $v'=2$, то в распределении интенсивности в v'' -прогрессии будут два максимума. Аналогичная картина распределения интенсивности в v'' -прогрессии будет иметь место и для других значений v' (за исключением $v'=0$). В результате распределение интенсивности в таблице Деландра определяется параболической кривой, что хорошо иллюстрируется табл. 7: эта парабола называется *параболой Кондона*. Некоторые особые случаи довольно высокой интенсивности полос могут быть легко объяснены с помощью квантовой механики как связанные с случайным зна-

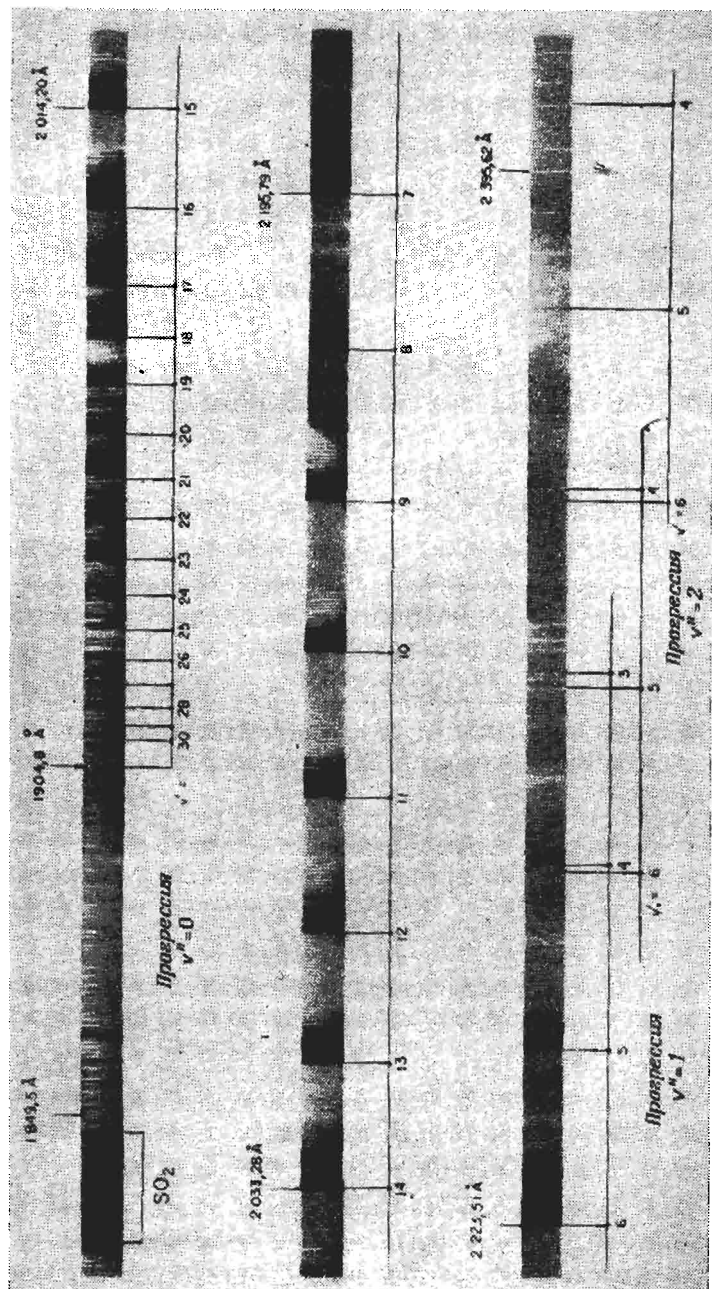


Рис. 39. Спектр поглощения свободного радикала SO [21].

Спектр составлен из отдельных снимков, поэтому интенсивности полос на разных концах спектра не сравнимы. Большинство представленных полос поглощения принадлежит v' -прогрессии с $v''=0$; на нижнем спектре имеется несколько полос с $v''=1$ и 2. Предел схожести прогрессии $v''=0$ отмечен вертикальной стрелкой,

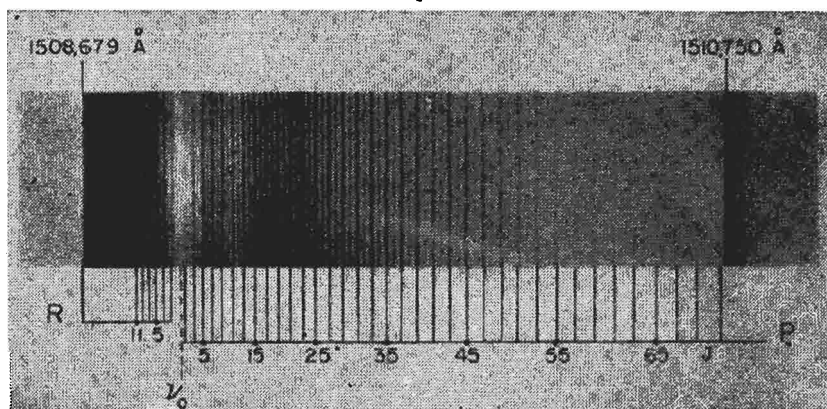


Рис. 40. Тонкая структура полосы ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ в спектре поглощения P_2 [24].

Отмечены только наиболее интенсивные линии с нечетными значениями J .

чительным перекрыванием двух колебательных волновых функций.

В качестве примера прогрессии полос, наблюдаемой в спектре поглощения, на рис. 39 представлен недавно заново исследованный Колином [21] спектр поглощения радикала SO , в котором хорошо видна сходящаяся прогрессия полос. В спектре была обнаружена последняя полоса перед пределом сходимости. Предел расположен при 52500 см^{-1} ($1904,8 \text{ Å}$) и соответствует энергии, требуемой для диссоциации радикала SO на атом S в состоянии 1D и атом O в основном состоянии 3P (гл. 5).

Вращательная структура. Вращательная структура данного колебательного перехода, т. е. *полосы*, зависит от типов электронных состояний, между которыми происходит переход. Рассмотрим сначала переходы $\Sigma \rightarrow \Sigma$. Правило отбора для квантового числа N этих переходов есть $\Delta N = \pm 1$ (стр. 54), что в случае переходов ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ идентично $\Delta J = \pm 1$. Другими словами, получаем R - и P -ветви, так же как и для инфракрасных колебательно-вращательных полос; вклад вращения ν_r в волновое число определяется теми же уравнениями, что были уже введены для колебательно-вращательных полос: уравнениями (82) и (83) соответственно для ν_R и ν_P [или единым уравнением (84)]. Единственное отличие заключается в том, что, поскольку теперь B' и B'' принадлежат различным электронным состояниям, разница между ними может быть значительной. Именно этим обусловлена гораздо более сильная сходимость к длинным или коротким волнам, приводящая к образованию характерных кантов [когда $\nu(m+1) - \nu(m)$ в уравнении (84) стремится к нулю]. Высокочастотный кант в R -ветви (красное отклонение полосы) образуется при $B' < B''$, а при $B' > B''$ образуется низко-

частотный кант в P -ветви (фиолетовое оттенение полосы). В качестве примера перехода $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ на рис. 40 приведена полоса в спектре поглощения молекулы P_2 , полученном Крейтцбергом [24]. На рисунке хорошо видно образование канта и наличие нулевого промежутка (стр. 62), а также *чередование интенсивности* последовательных линий в ветвях. Это чередование интенсивности вызвано тем, что молекула P_2 состоит из одинаковых ядер, имеющих спин $1/2$. Как уже указывалось ранее (стр. 45), в такой молекуле четные и нечетные вращательные уровни обладают различной симметрией по отношению к перестановке ядер и, как результат наличия ядерного спина I , разными статистическими весами [их отношение равно $I/(I+1)$]. Поэтому, принимая во внимание правило отбора (55), четные и нечетные линии в полосе $\Sigma \rightarrow \Sigma$ должны иметь различные интенсивности, что и приводит к возникновению чередования интенсивности.

Сильные линии R -ветви в полосе P_2 как бы продолжают серию слабых линий P -ветви [интенсивные линии имеют четные m (нечетные J) в R -ветви и нечетные m (нечетные J) в P -ветви]. Для гомоядерных молекул с $I=0$ каждая вторая линия должна отсутствовать. В новом спектре, происхождение которого пока не известно, обычно не очевидно, отсутствуют или нет чередующиеся линии; однако это можно обнаружить, если выяснить, является ли нет R -ветвь продолжением P -ветви (см. ниже).

В случае переходов $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ и $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ квантовое число J должно быть заменено квантовым числом N . Если дублетное или триплетное расщепление очень мало и не разрешается, то переходы $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ и $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ имеют такую же вращательную структуру, как и переход $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$. В качестве примера на рис. 41, а приведена спектральная программа полосы $0 \rightarrow 0$ фиолетовой системы полос $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$ радикала CN, полученная в поглощении при низкой температуре. Ясно видна простая структура с отсутствующей линией при v_0 . Дублетное расщепление не разрешено. На рис. 41, б показана та же полоса, полученная в испускании при высокой температуре. Здесь видны линии с высокими значениями N на участке P -ветви, соответствующем ее обратному ходу. Как и следовало ожидать для электронного перехода $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$, эти линии расщеплены, что согласуется с тем фактом, что дублетное расщепление в $^2\Sigma$ -состоянии в первом приближении увеличивается линейно с ростом N [уравнение (51a)].

Вращательные линии в полосе часто представляются в виде *диаграммы Фортра*, на которой значения J (или N) или m отложены в зависимости от v . Такая диаграмма для полосы CN (рис. 41) изображена на рис. 42. Этот рисунок показывает, как образуется кант полосы в P -ветви при $N=28$ и как линии P -ветви с высокими значениями N образуют возвратную часть ветви, которая переплетается с линиями P - и R -ветвей, соответствующими низким значениям N .

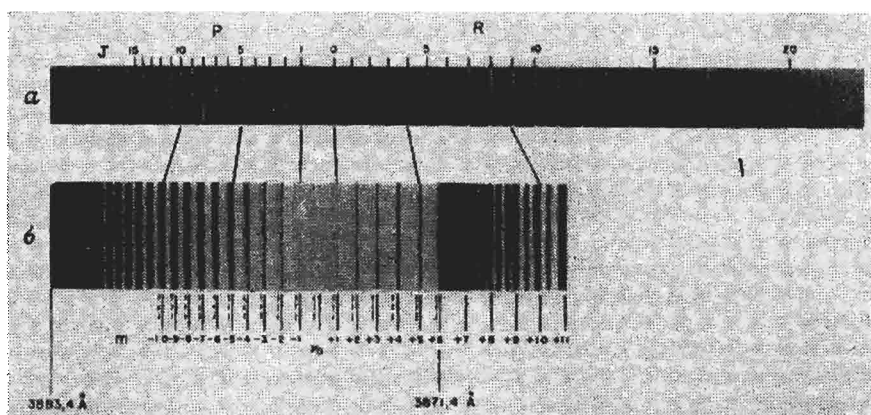


Рис. 41. Тонкая структура полосы $0-0$ фиолетовой системы полос ${}^2\Sigma-{}^2\Sigma$ радикала CN.

a — в поглощении при комнатной температуре; b — в испускании при более высокой температуре.

На нижней спектрограмме (b) видны разрешенные дублетные линии с высокими значениями J , относящиеся к участку, соответствующему обратному ходу P -ветви. Спектры сфотографированы на различных спектрографах, поэтому масштаб их несколько отличается.

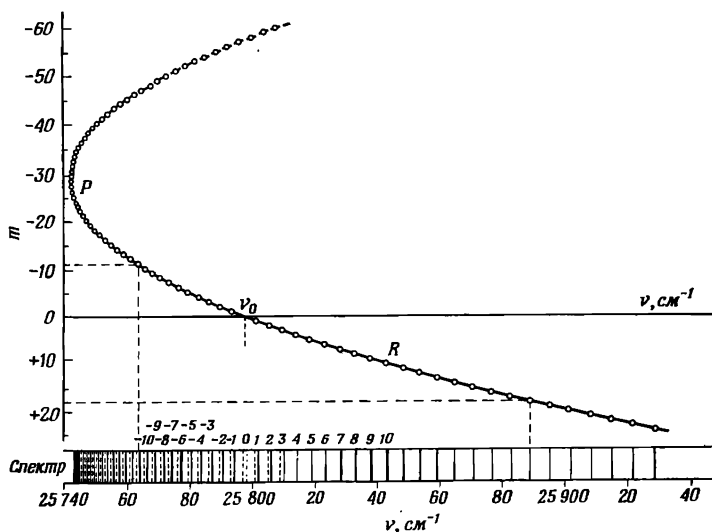


Рис. 42. Диаграмма Форта для полосы CN при 3883 Å (рис. 41).

Внизу в той же самой шкале, что и парабола Форта, схематически изображен спектр. Начало полосы отмечено точечной линией. В этом месте спектра линия не наблюдается (рис. 41, a).

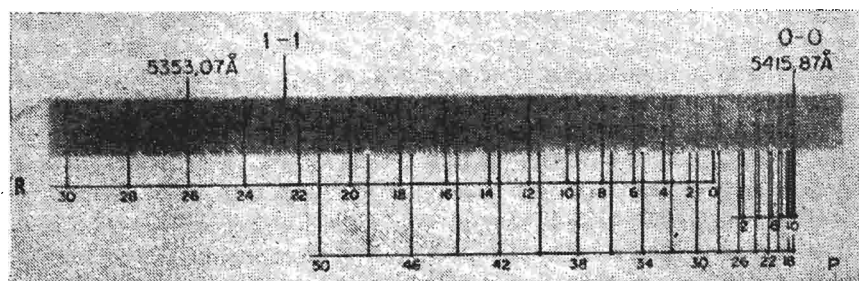


Рис. 43. Тонкая структура полосы 0—0 при 5416 Å новой системы полос в спектре поглощения, предположительно отнесенной к иону C_2^- [66].

Линии полосы 1—1, которая накладывается на лезую часть полосы 0—0, не отмечены.

Другой пример перехода $\Sigma \rightarrow \Sigma$ приведен на рис. 43, где представлена полоса новой системы полос, недавно полученной как в поглощении, так и в испускании при импульсном разряде через метан [66]. В этой полосе снова видны одиночные P - и R -ветви. Анализ спектрограммы сразу же показывает, что линии R -ветви не продолжаются линиями P -ветви; последние расположены в промежутках между линиями R -ветви, убедительно свидетельствуя о том, что происхождение спектра связано с молекулой, имеющей два одинаковых ядра с нулевыми спинами. Из условий эксперимента совершенно очевидно, что эти ядра должны быть ядрами углерода (опыты с метаном, содержащим ^{13}C , подтверждают это). Таким образом, казалось весьма вероятным, что указанный спектр представляет собой новую систему полос радикала C_2 . Однако колебательный и вращательный анализы новой системы показывают, что ни нижнее, ни верхнее состояния новой системы не могут быть идентифицированы с известными состояниями C_2 , а среди предсказанных состояний C_2 трудно найти состояния, соответствующие двум наблюдаемым новым состояниям.

В качестве выхода из создавшегося положения мы предположили, что новый спектр связан с ионом C_2 , возможно, с ионом C_2^- . Поскольку C_2^- имеет нечетное число электронов (подобно радикалу CN), следовало ожидать появления удвоения линий при высоких значениях N , так же как и в случае CN . В спектре не наблюдалось расщепления, хотя было обнаружено уширение линий при высоких значениях N , что могло указывать на начало такого удвоения. В дальнейшем предложенная интерпретация спектра была подтверждена с помощью масс-спектрометрических измерений, в которых была зарегистрирована довольно высокая концентрация ионов C_2^- в разряде, являющемся источником нового спектра. Выполненное недавно Миллиганом и Джекоксом [96] исследование радикалов углерода в твердой матрице подтверждает

соседними линиями равно приблизительно $4B$, а не $2B$. В качестве примера полосы такой структуры на рис. 45 приведена полоса NF. Этот спектр получен Дугласом и Джонсом [35] методом послесвечения, описанным ранее. Подобные спектры свободных радикалов NBg, NCl и SO обнаружены Милтоном, Данфордом и Дугласом [97], Колином [20, 22] и Джонсом [22].

Для полос, связанных с электронным переходом ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$, помимо P - и R -ветвей, соответствующих $\Delta J = \pm 1$, характерно наличие интенсивной Q -ветви с $\Delta J = 0$. Эта Q -ветвь описывается уравнением (85). На диаграмме Фортра, аналогичной той, которая изображена на рис. 42, Q -ветвь будет иметь вид отдельной параболы, проходящей через ν_0 , с вершиной, расположенной несколько ниже оси абсцисс при $J = -\frac{1}{2}$. На диаграмме уровней энергии на рис. 46 представлены вращательные переходы для электронного перехода ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$. Удвоение Λ -типа в состоянии ${}^1\Pi$ изображено в сильно увеличенном масштабе. Несмотря на это удвоение, на основании правила отбора для четности (54) возможно появление только трех ветвей: P , Q и R . Однако, если Λ -удвоение не пренебрежимо мало, при сравнении комбинационных разностей $R(J) - Q(J)$ и $Q(J+1) - P(J+1)$ возникает так называемый комбинационный дефект ϵ :

$$R(J) - Q(J) = Q(J+1) - P(J+1) + \epsilon. \quad (102)$$

Как видно из рис. 46, в отсутствие Λ -удвоения комбинационный дефект ϵ равен нулю. Из величины ϵ можно определить величину Λ -удвоения. Из рис. 46 также очевидно, что первой линией P -ветви является линия $P(2)$, а не $P(1)$, как в случае перехода ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$, так как верхнее состояние ${}^1\Pi$ начинается с уровня $J = 1$. По той же причине первой линией Q -ветви является линия $Q(1)$, а первой линией R -ветви — как и прежде, линия $R(0)$. Примером перехода ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ может служить полоса свободного радикала ВН, приведенная на рис. 47; в спектре хорошо видны три ветви.

Полосы электронных переходов ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ сложнее, чем полосы переходов ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$, за тем исключением, когда состояние ${}^2\Pi$ относится к случаю связи b по Гунду; здесь наблюдается простое удвоение трех ветвей. Однако, если состояние ${}^2\Pi$ относится к случаю связи a по Гунду, появляются две подполосы, соответствующие переходам ${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ и ${}^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$. Если дублетное расщепление в состоянии ${}^2\Sigma$ разрешено, то каждая из этих подполос будет иметь шесть ветвей. Примером такого перехода служит красная полоса CN (рис. 48),

(в предположении малого мультиплетного расщепления), ветви с $\Delta N = -2, -1, 0, +1, +2$ имеют форму O -, P -, Q -, R -, S -ветвей даже в тех случаях, когда ΔJ отличается от ΔN .

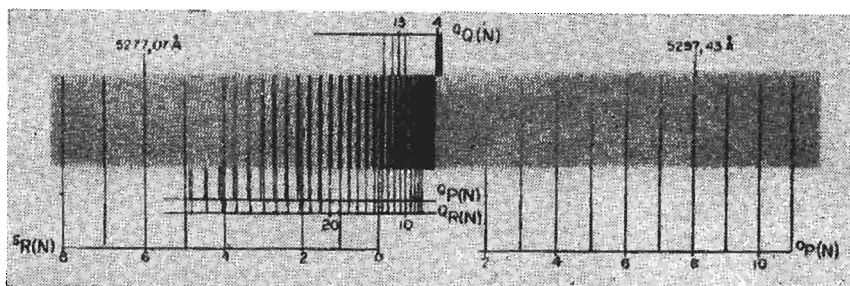


Рис. 45. Полоса в спектре испускания свободного радикала NF при 5290 Å [35].

Хорошо видно широкое расстояние между ветвями S- и O-форм. Из трех ветвей Q-формы ветвь Q наиболее слабая.

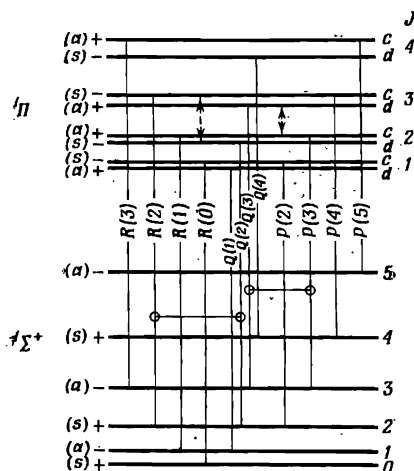


Рис. 46. Диаграмма уровней энергии для перехода $1\Pi - 1\Sigma^+$.

Разности волновых чисел переходов, отмеченных кружочками, дают интервалы энергий в верхнем состоянии, обозначенные пунктирными стрелками. Эти интервалы отличаются на сумму Λ -удвоения для уровней $J=2$ и 3 верхнего состояния [уравнение (102)]. Обозначения (s) и (a) относятся к переходу $1\Pi_u - 1\Sigma_g^+$ для гомоядерной молекулы.

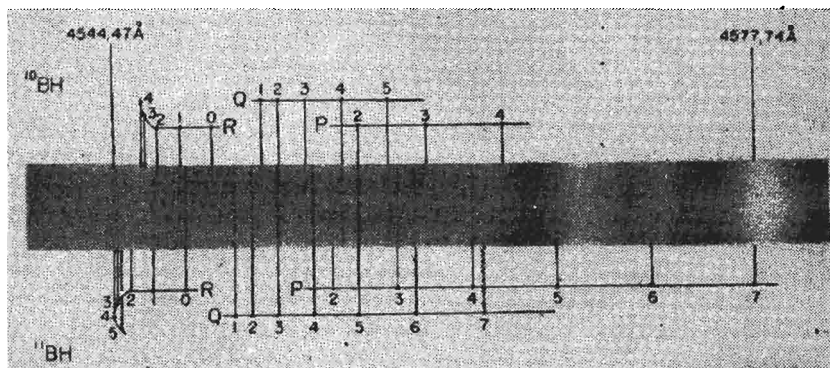


Рис. 47. Полоса 3—3 перехода $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ в радикале BH [80].

Видны как линии полосы ^{11}BH (отмечены внизу спектрограммы), так и линии полосы ^{10}BH (отмечены вверх). Последние линии ветвей слегка уширены в результате преддиссоциации (стр.181).

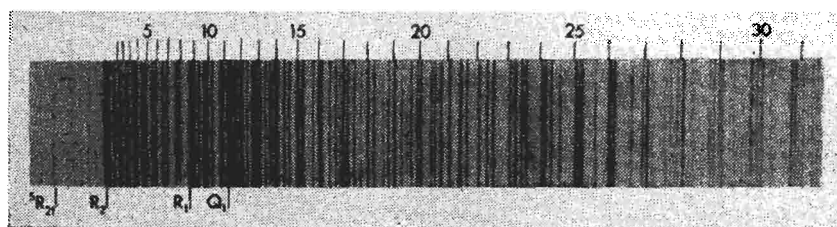


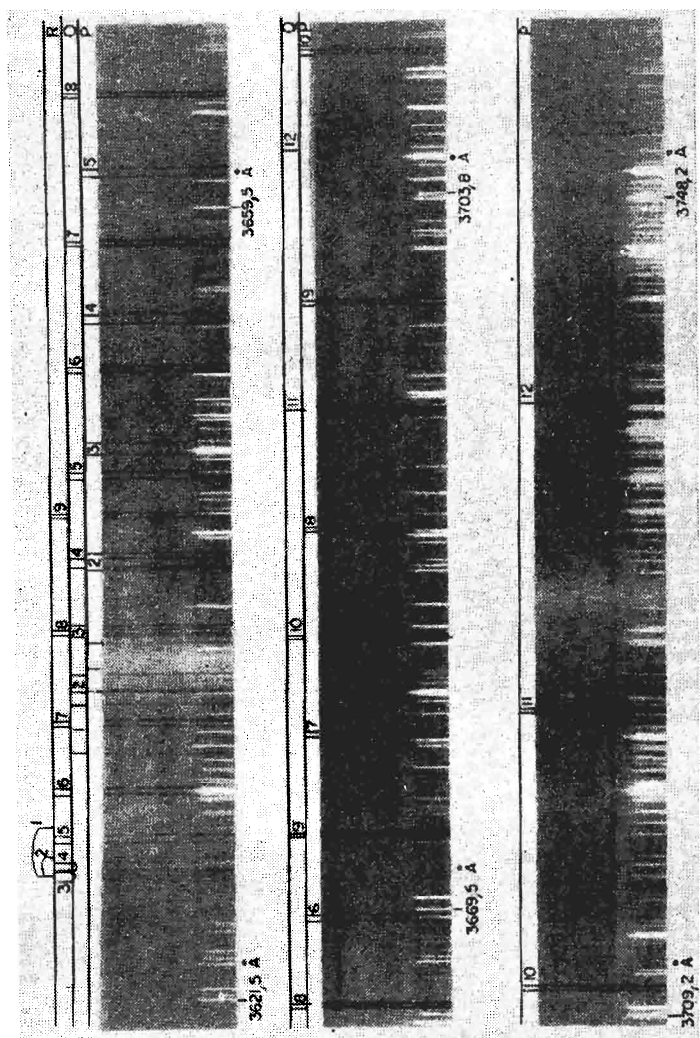
Рис. 48. Тонкая структура полосы CN при 5473 Å (полоса 9—3 красной системы ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$) [77].
Вверху спектрограммы отмечены только линии ветви R_2 , внизу—четыре канта полосы.

а известным примером перехода ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ с тремя подполосами — ближняя ультрафиолетовая полоса свободного радикала NH.

Переходы $\Sigma \rightarrow \Pi$ совершенно аналогичны переходам $\Pi \rightarrow \Sigma$. Как следствие перемены местами верхнего и нижнего состояний в полосах ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ отсутствуют линия $R(0)$, а в полосах ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ — линия $P(1)$. Многие переходы $\Sigma \rightarrow \Pi$ свободных радикалов известны. В качестве примера на рис. 49 приведена ближняя ультрафиолетовая полоса поглощения CH, принадлежащая переходу ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$. В полосе видны только шесть ветвей, так как состояние ${}^2\Pi$ относится к случаю связи b по Гунду.

Для переходов $\Pi \rightarrow \Delta$ и $\Delta \rightarrow \Pi$ структура полос аналогична структуре полос, принадлежащих переходам $\Sigma \rightarrow \Pi$ и $\Pi \rightarrow \Sigma$, за исключением того, что в начале всех ветвей содержится одной линией меньше и что, кроме того, Δ -удвоение, так как оно встречается как в верхнем, так и в нижнем состояниях, приводит теперь к удвоению линий во всех ветвях, помимо возможного спинowego удвоения или утроения. Известная полоса CH при 4315 Å, встречающаяся в спектре любого бунзеновского пламени, является примером перехода ${}^2\Delta \rightarrow {}^2\Pi$. Для переходов $\Pi \rightarrow \Pi$ и $\Delta \rightarrow \Delta$ структура полос идентична структуре полос, характерной для перехода $\Pi \rightarrow \Delta$, с той лишь разницей, что в этих полосах Q-ветвь слабая и ее интенсивность быстро падает с увеличением J . Примером электронного перехода типа ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ служат полосы Свана радикала C_2 в видимой области спектра, которые встречаются в спектре угольной дуги (рис. 1).

Анализ колебательной и вращательной структуры наблюдаемой системы полос данного свободного радикала позволяет установить различные электронные состояния радикала. В случаях, когда в спектре обнаруживаются серии Ридберга, может быть определен потенциал ионизации. Это сделано, например, для радикала CH, для которого в табл. 2 приведены ридберговские состояния, предсказанные на основе теории молекулярных орбиталей. На диаграмме уровней энергии на рис. 50 изображены наблюдаемые электронные



состояния CN , включая серию Ридберга. Потенциал ионизации, найденный из серии Ридберга, составляет 10,64 эВ. В табл. 8 даны молекулярные постоянные для различных электронных состояний CN , вычисленные из данных изучения ее полосатого спектра [65]. В качестве второго примера на рис. 51 приведена диаграмма уровней энергии всех наблюдаемых электронных состояний BH [7, 80].

Другой путь представления результатов, полученных при исследовании спектра данного свободного радикала, — определение по молекулярным постоянным потенциальных функций каждого состояния и изображение их на диаграмме. Это сделано для свободного радикала C_2 Балликом и Рамзеем [4]; полученные ими потенциальные функции воспроизведены на рис. 52. Недавно были найдены еще три электронных состояния C_2 [67], которые не приведены на рис. 52.

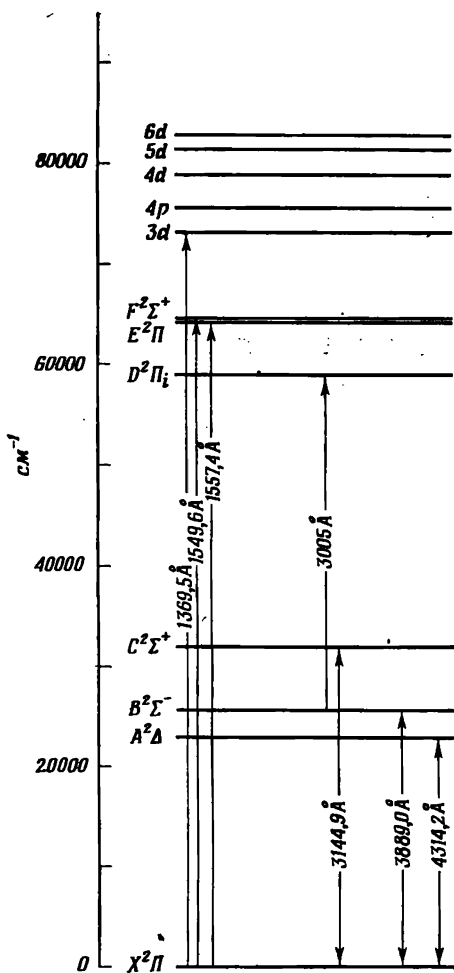


Рис. 50. Диаграмма уровней энергии наблюдаемых электронных состояний свободного радикала CN . Наблюдаемые переходы указаны вертикальными стрелками.

В проведенном выше рассмотрении ничего не сказано о различных методах определения наилучших значений вращательных и колебательных постоянных. Подробное изложение этих вопросов можно найти в [1], стр. 135—144.

Таблица 8

Молекулярные постоянные для различных электронных состояний СН

Состояние	T_0	$\Delta G(\frac{1}{2})$	B_0	r_0
na^2)	82788			
$6d$	82726			
na	81545			
$5d$	81271			
na	81006			
$4d$	78660			
$4p$	75550			
$3d(^2\Sigma, ^2\Pi, ^2\Delta)$	72960			
$F^2\Sigma^+$	64531,5		12,17	1,221
$E^2\Pi$	64211,7		12,6	1,20
$D^2\Pi$	58981,0		13,7	1,12
$C^2\Sigma^+$	31778,1	2612,5	14,2466	
$B^2\Sigma^-$	25698,2	1794,9	12,645	
$A^2\Delta$	23217,5	2737,4	14,577	
$X^2\Pi_r$	0	2732,50	14,190	

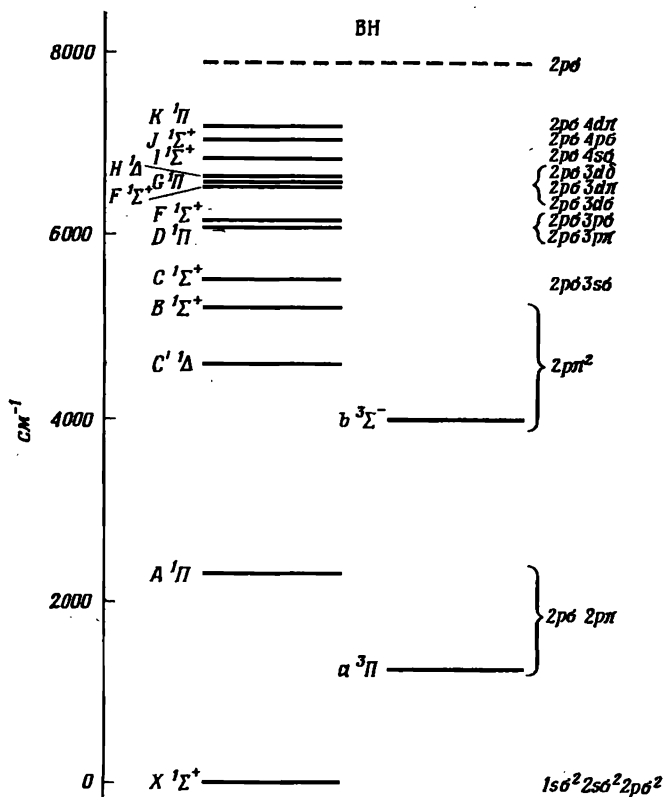
а) Состояния, обозначенные na , не отождествлены.

Рис. 51. Диаграмма уровней энергии наблюдаемых электронных состояний свободного радикала СН.

Относительные положения синглетных и триплетных состояний не известны. Справа указаны электронные конфигурации.

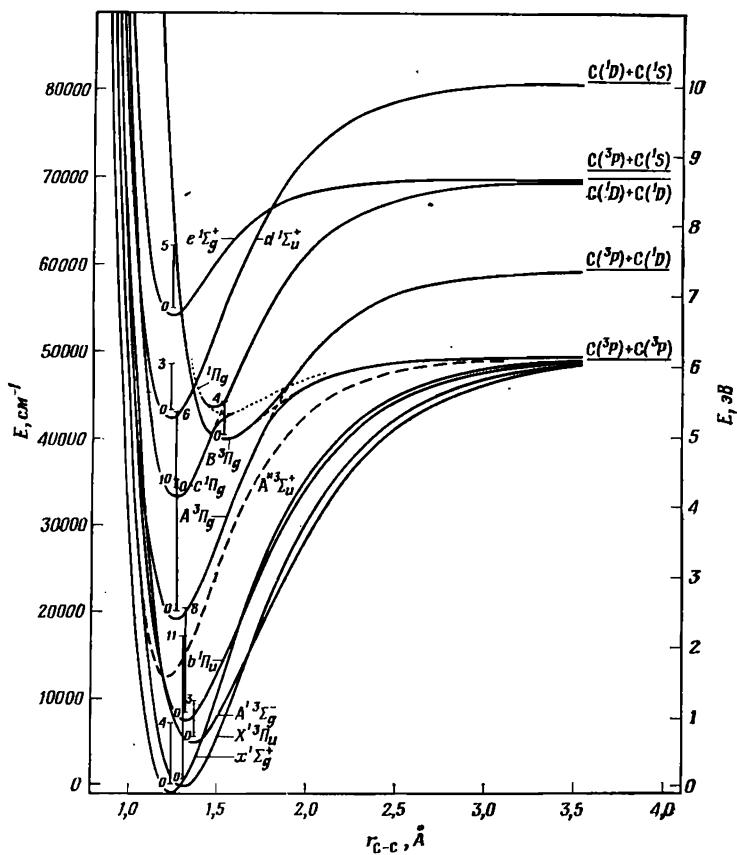


Рис. 52. Потенциальные функции наблюдаемых электронных состояний свободного радикала C_2 [4].

Не указаны еще три недавно обнаруженных электронных состояния [67].

Глава 3

ЛИНЕЙНЫЕ МНОГОАТОМНЫЕ РАДИКАЛЫ И ИОНЫ

А. КОЛЕБАНИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ

В многоатомных молекулах колебательное движение имеет гораздо более сложный характер, чем в двухатомных молекулах. Однако в случае небольших амплитуд колебаний любое колебательное движение можно представить как результат наложения так называемых *нормальных колебаний* с характерными частотами, оп-

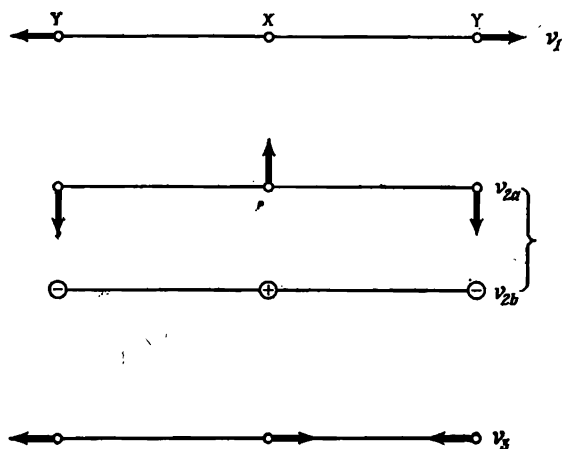


Рис. 53. Нормальные колебания линейной молекулы типа XY_2 .

Направления смещения ядер во время колебаний показаны стрелками (масштаб отсутствует).

ределяемыми силовыми постоянными молекулы. Для линейной трехатомной молекулы типа XY_2 существуют три нормальных колебания (рис. 53). При валентных колебаниях ν_1 и ν_3 атомы движутся вдоль линии, соединяющей ядра; при деформационном колебании ν_2 ядра колеблются в направлениях, перпендикулярных этой линии. Колебание ν_2 имеет две степени свободы. Оно дважды вырождено, так как может происходить в плоскости рис. 53 или в плоскости, перпендикулярной ей, или (что то же самое) в любой дру-

гой плоскости, проходящей через линию, соединяющую ядра. Все такие колебания в различных плоскостях могут быть представлены как результат наложения колебаний в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Колебания ν_1 и ν_3 в линейной симметричной молекуле XY_2 обладают различной симметрией. Первое колебание полносимметрично, т. е. направления и величины смещений атомов во время колебаний остаются неизменными при любых операциях симметрии, возможных для данной точечной группы. Тип симметрии колебания ν_1 обозначается Σ_g^+ . Валентное колебание ν_3 антисимметрично по отношению к центру симметрии, и его тип симметрии обозначается Σ_u^+ . Деформационное колебание ν_2 дважды вырождено и относится к типу симметрии Π_u . По аналогии с тем, как это делается в случае электронных орбиталей и электронных состояний, обозначим строчными буквами отдельные нормальные колебания [например, $\nu_1(\sigma_g^+)$, $\nu_2(\pi_u)$, $\nu_3(\sigma_u^+)$], а прописными буквами результирующие колебательные состояния (например, если однократно возбуждены колебания ν_1 и ν_3 , то колебательное состояние относится к типу Σ_u^+).

Несимметричная линейная трехатомная молекула типа XYZ также характеризуется тремя нормальными колебаниями, однако оба валентных колебания ν_1 и ν_3 уже не различаются по симметрии, так как теперь нет больше центра симметрии; оба колебания относятся к типу Σ^+ . Четырехатомная линейная молекула должна характеризоваться тремя валентными и двумя деформационными колебаниями (см. [11], стр 198). Вообще для N -атомной линейной молекулы должны существовать $N - 1$ валентных и $N - 2$ деформационных колебаний, причем все деформационные колебания дважды вырождены.

Уровни колебательной энергии в первом приближении такие же, как у группы независимых гармонических осцилляторов, т. е. выражение для колебательных термов записывается в виде

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right), \quad (103)$$

где ω_i — колебательная частота (в см^{-1}) нормального колебания ν_i , v_i — соответствующее колебательное квантовое число, d_i равно 1 или 2 в зависимости от того, не вырождено или дважды вырождено данное колебание.

Для учета взаимодействия колебаний и их ангармоничности необходимо перейти к следующему более высокому приближению. Тогда для колебательных термов получим выражение [ср. с соответствующим уравнением (18) для двухатомных молекул]

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{k>i} x_{ik} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \dots + \sum_i \sum_{k>i} g_{ik} l_i l_k, \quad (104)$$

в котором x_{ik} и g_{ik} — постоянные ангармоничности. Последний член в уравнении (104) появляется только при возбуждении вырожденных колебаний и обусловлен тем, что с вырожденными колебаниями связан (колебательный) момент количества движения $l_i \hbar / 2\pi$, где

$$l_i = v_i, \quad v_i = 2, \dots, 1 \text{ или } 0. \quad (105)$$

То, что момент количества движения может появиться для вырожденного колебания, легко видеть из рис. 53, рассматривая с классической точки зрения одновременное возбуждение двух компонент колебания v_2 с одинаковыми амплитудами, но с разностью фаз 90° . В результате каждое ядро будет совершать вращательное движение вокруг межъядерной оси в перпендикулярных ей плоскостях. Все ядра будут вращаться в одну

сторону, а это означает, что возникает момент количества движения относительно межъядерной оси. Для всех невырожденных колебаний момент l_i равен нулю. Поэтому последний член в уравнении (104) может быть опущен, если не возбуждены вырожденные колебания ($v_i = 0$, $l_i = 0$).

Следует отметить, что выражение (104) не дает правильного представления об энергии колебательных уровней, если два уровня одинакового типа симметрии оказываются близкими друг к другу. В этом случае возникают *возмущения* — небольшие сдвиги этих уровней, — которые не описываются уравнением (104). Впервые такое возмущение было установлено Ферми для молекулы CO_2 , для которой

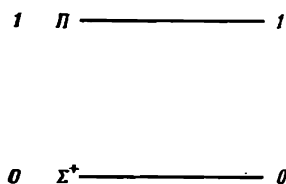


Рис. 54. Расщепление верхних колебательных уровней деформационного колебания (типа π) линейной молекулы.

В случае симметричных молекул (точечная группа $D_{\infty h}$) уровни попеременно четные (g) и нечетные (u) для четных и нечетных (или нечетных и четных) значений v .

$\nu_1 \approx 2\nu_2$; возмущение такого типа обычно называют *резонансом Ферми*.

Момент l вырожденного колебания является моментом относительно оси симметрии точно так же, как орбитальный момент λ_i электрона. Такая аналогия полезна для понимания типов симметрии колебательных волновых функций при возбуждении деформационных колебаний. Эти типы симметрии приводятся на рис. 54 для $\nu_2 = 0, 1, 2, 3, 4$. Первый колебательный уровень с $\nu_2 = 1$ относится к тому же типу (Π), что и нормальное колебание. В этом случае имеется колебательный момент, равный единице; в таком колебательном состоянии колебательный момент никогда не может быть равным нулю. Во втором колебательном состоянии ($\nu_2 = 2$), согласно уравнению (105), возникают два подуровня с $l_2 = 2$ и 0 симметрии Δ и Σ^+ . Они соответствуют параллельной и антипараллельной ориентациям двух векторов с $l_2 = 1$ точно так же, как у двух π -электронов векторы с $l_i = 1$ могут быть только параллельны или антипараллельны. Оба подуровня Δ и Σ^+ совпадали бы, если бы колебания были строго гармоничными. Однако последний член в уравнении (104), обусловленный ангармоничностью, вызывает появление небольшой разницы в энергии. В третьем колебательном состоянии ($\nu_2 = 3$) квантовое число l_2 равно 3 или 1, тогда соответствующими подуровнями будут Φ и Π и т. д.

В молекуле с центром симметрии, в частности в линейной молекуле типа XY_2 , колебательные уровни с четными значениями ν_2 симметричны по отношению к инверсии (g), а уровни с нечетными ν_2 — антисимметричны (u). Таково, например, основное состояние молекулы C_3 , в котором она линейна и для которого наблюдались колебательные уровни вплоть до $\nu_2 = 6$.

Если возбуждено два или более деформационных колебаний, что возможно только для четырех- (или более) атомных линейных молекул, то необходимо из отдельных моментов l_i образовать результирующий момент L . Рассмотрим только один пример: Предположим, что в линейной четырехатомной молекуле $\nu_4 = 1$ и $\nu_5 = 1$, т. е. $l_4 = 1$ и $l_5 = 1$. Результирующим из этих двух значений l_i может быть либо 2, либо 0⁺ или 0⁻, а соответствующие колебательные состояния будут Δ , Σ^+ или Σ^- . Детали см. в [11], стр. 230.

Б. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВРАЩЕНИЯ И КОЛЕБАНИЯ

1. Невырожденные колебательные уровни

Вращательное движение линейной многоатомной молекулы, по существу, такое же, как и двухатомной молекулы, если колебательные уровни невырождены. Иными словами, формула вращательной энергии дается выражением (24), в котором индекс ν означает теперь *набор* квантовых чисел $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$. Вращательная

постоянная B_v записывается в форме

$$B_v = B_e - \sum \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \dots, \quad (106)$$

где, как и прежде, $d_i = 1$ или 2 соответственно для невырожденных или дважды вырожденных колебаний. Существует столько вращательных постоянных α_i , сколько имеется нормальных колебаний [ср. с выражением (21)]. Выражение для равновесной постоянной B_e имеет вид

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e}, \quad (107)$$

где I_e — момент инерции молекулы в ее равновесной конфигурации. Вращательная постоянная B_0 на самом низком колебательном уровне дается выражением

$$B_0 = B_e - \frac{1}{2} \sum d_i \alpha_i + \dots \quad (106a)$$

Вклад каждого вырожденного колебания в разность $B_e - B_0$ равен α_i , а каждого невырожденного колебания составляет $\frac{1}{2}\alpha_i$, как для двухатомных молекул. Это объясняется тем, что в нулевой колебательной энергии вырожденное колебание представлено целым квантом $\hbar\nu_{\text{колеб}}$, а невырожденное колебание — только половиной соответствующего кванта.

Влияние электронного спина на вращательные уровни (*спиновое расщепление*) совершенно такое же, как и для двухатомных молекул (стр. 45 и сл.); то же самое относится и к взаимодействию электронного орбитального момента Λ с вращением, что приводит, как и прежде, к *удвоению Λ -типа*.

2. Вырожденные колебательные уровни

В случае вырожденных колебательных состояний типа П, Δ , ... следует пользоваться формулой, аналогичной выражению (44) для вращательной энергии, в котором квантовое число Λ заменено на l_i [или на $L = \sum (\pm l_i)$, если возбуждено несколько вырожденных колебаний], т. е.

$$F_v(J) = B_v [J(J+1) - l_i^2]. \quad (108)$$

Поскольку член $-B_v l_i^2$ постоянен для данного колебательного состояния, его очень часто объединяют с колебательной энергией. Поэтому для описания вращательной энергии вырожденного состояния можно пользоваться той же формулой, что и для невырожденного колебательного состояния. Однако нередко бывает необходимым несколько видоизменить эту формулу, особенно для колебательных П-состояний, и учесть *удвоение l -типа* (аналог уд-

воения Λ -типа, стр. 45). Это удвоение возникает из-за взаимодействия колебательного момента l с вращением молекулы. В колебательных Π -состояниях величина l -удвоения точно так же, как и для Λ -удвоения, дается выражением

$$\Delta\nu = q_i J(J+1), \quad (109)$$

где постоянная расщепления q_i может быть довольно легко получена из вращательных и колебательных постоянных рассматриваемого электронного состояния.

Для симметричной линейной трехатомной молекулы постоянная расщепления q_2 равна (см. [III], стр. 73)

$$q_2 = \frac{B_e^2}{\omega_2} \left(1 + \frac{4\omega_2^2}{\omega_3^2 - \omega_2^2} \right) (v_2 + 1). \quad (110)$$

По этой формуле, если известны вращательная постоянная B_e , нулевые частоты ω_2 и ω_3 двух нормальных колебаний ν_2 и ν_3 , может быть вычислена постоянная расщепления. В большинстве случаев наблюдалось согласие между вычисленными и экспериментальными значениями. В выражении для постоянной расщепления первый член (B_e^2/ω_2) является гармоническим членом, а второй обусловлен кориолисовым взаимодействием между колебаниями ν_2 и ν_3 . Постоянная q_2 , в общем, существенно больше, чем постоянная q для Λ -удвоения. Таким образом, в изучении линейных многоатомных радикалов l -удвоение играет весьма важную роль.

Если имеется несколько колебаний, с которыми данное деформационное колебание может взаимодействовать, как в случае несимметричных линейных трехатомных молекул и линейных четырех- или пятиатомных молекул, то уравнение (110) должно быть заменено на выражение

$$q_i = \frac{B_e^2}{\omega_i} \left(1 + 4 \sum_k \frac{\zeta_{ik}^2 \omega_i^2}{\omega_k^2 - \omega_i^2} \right) (v_i + 1), \quad (111)$$

где ζ_{ik} — кориолисовы коэффициенты, зависящие весьма сложным образом от масс и потенциальных констант. Суммирование проводится по всем колебаниям ν_k , с которыми происходит кориолисово взаимодействие.

Величина l -удвоения в колебательных Δ -состояниях чрезвычайно мала, за исключением тех случаев, когда вблизи находится колебательное Σ -состояние. Как видно из рис. 54, так обычно бывает для $v_2 = 2$, если постоянная g_{23} не слишком велика. В таком случае одна из компонент Δ -состояния взаимодействует с Σ -состоянием. Появляется расщепление, пропорциональное $J^2(J+1)^2$, и в то же время у Σ -состояния значение D_v становится необычайно большим. Это явление, называемое *резонансом l -типа*, сыграло определенную роль при изучении основного состояния свободного радикала C_3 . [43].

В. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО ДВИЖЕНИЯ (ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ)

1. Невырожденные электронные состояния

В невырожденных электронных состояниях взаимодействие колебательного движения с электронным совершенно такое же, как в двухатомных молекулах. В выражении (104) это взаимодействие учтено, так как постоянные ω_i и x_{ih} относятся к потенциальной функции рассматриваемого электронного состояния, т. е. для данного электронного состояния существует определенное потенциальное поле, в котором ядра совершают колебательное движение. При этом предполагается, что справедливо приближение Борна—Оппенгеймера. В этом случае электронно-колебательная энергия в хорошем приближении равна просто сумме электронной и колебательной энергий:

$$E_{ev} = E_e + E_v \quad (112)$$

или, через термы,

$$T_{ev} = T_e + G(v_1, v_2, v_3, \dots). \quad (113)$$

Соответствующие электронно-колебательные волновые функции записываются в виде

$$\psi_{ev} = \psi_e(q, 0) \psi_v(Q), \quad (114)$$

где q — совокупность всех координат электронов, а Q — совокупность всех координат ядер. В общем случае электронная волновая функция $\psi_e(q, Q)$ зависит от координат ядер как от параметров, однако в приближении Борна—Оппенгеймера мы используем функцию $\psi_e(q, 0)$ для равновесного расположения ядер ($Q = 0$). Типы симметрии электронно-колебательных волновых функций ψ_{ev} являются просто «произведениями» электронных и колебательных типов. Например, если колебательный тип симметрии есть Σ_u^+ , а электронный — Σ_g^- , то электронно-колебательный тип симметрии будет Σ_u^- ; если колебательный тип есть Π_u , а электронный — снова Σ_g^- , то электронно-колебательный тип симметрии также будет Π_u .

2. Вырожденные электронные состояния. Синглетные состояния

Вообще в вырожденном электронном состоянии для данного колебательного уровня существует несколько электронно-колебательных типов. Иными словами, для данной комбинации электронного и колебательного состояний имеется несколько электронно-

колебательных уровней. На рис. 55 эти подуровни показаны для различных колебательных уровней колебания ν_2 линейной трехатомной молекулы в электронном состоянии Π_g . Электронный и

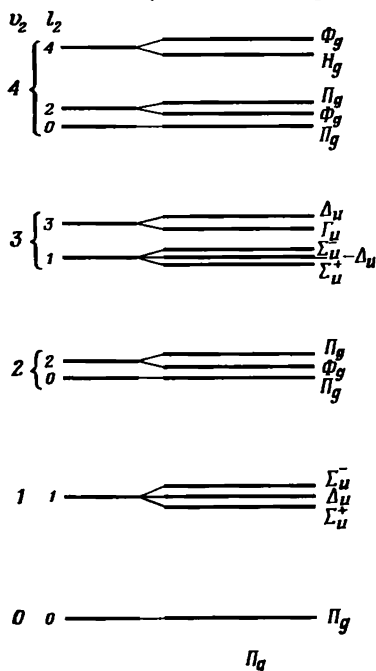


Рис. 55. Расщепление электронно-колебательных уровней электронного состояния Π_g молекулы XY_2 при возбуждении деформационного колебания ν_2 .

Слева приведены уровни энергии в отсутствие электронно-колебательного взаимодействия, как на рис. 54. Расщепление, связанное с агармоничностью, сильно преувеличено. Электронно-колебательное расщепление показано справа без соблюдения масштаба. На самом деле оно часто бывает еще большим.

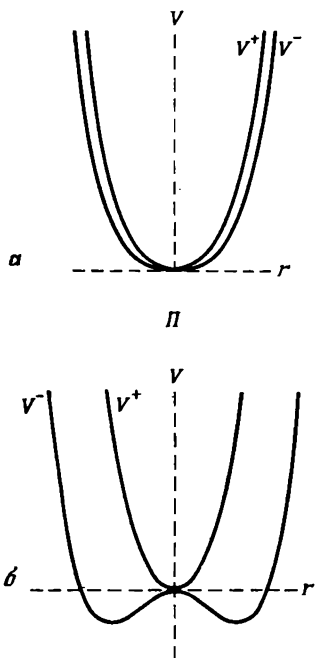


Рис. 56. Потенциальные функции для деформационного колебания в электронных Π -состояниях линейных молекул.

а—для слабого электронно-колебательного взаимодействия; б—для сильного электронно-колебательного взаимодействия. По оси абсцисс отложена деформационная координата.

колебательный моменты образуют результирующий момент K , который можно назвать *электронно-колебательным моментом* (без учета электронного спина). Соответствующее квантовое число, которое определяет электронно-колебательный тип симметрии подуровня, дается выражением

$$K = |\pm \Lambda \pm l|. \quad (115)$$

По этой простой формуле легко найти значения K , приведенные на рис. 55. Следует отметить, что значение $K = 0$ получается всегда двумя путями, и две соответствующие волновые функции яв-

ляются суммой и разностью «первоначальных» функций, а соответствующие электронно-колебательные уровни — уровнями Σ^+ и Σ^- .

Предполагая, что произведение (114) есть решение волнового уравнения, пренебрежем членами, относящимися к электронно-колебательному взаимодействию. Если в уравнение Шредингера ввести эти члены, т. е. если учесть такое взаимодействие, то получим электронно-колебательные уровни с данными v_2 , l_2 , различающиеся по энергии (как это показано справа на рис. 55), но совпадающие без учета этого взаимодействия (слева на рис. 55).

Чтобы рассчитать величину электронно-колебательного расщепления, необходимо рассмотреть изменение потенциальной энергии с изменением деформационной координаты. Как было впервые установлено Теллером [69] и детально разработано Реннером [120], потенциальная функция в вырожденном электронном состоянии при изгибе молекулы расщепляется на две (рис. 56, а). В этом расщеплении и состоит существо эффекта, который мы здесь будем называть эффектом Реннера—Теллера. В нулевом приближении (т. е. без учета электронно-колебательных взаимодействий) потенциальная функция, которая по соображениям симметрии является четной функцией деформационной координаты r , может быть записана в виде

$$V^0 = ar^2 + br^4 + \dots, \quad (116)$$

где a и b — постоянные. Расщепление на две функции V^+ и V^- , обусловленное электронно-колебательным взаимодействием, можно представить аналогичным уравнением

$$V^+ - V^- = \alpha r^2 + \beta r^4 + \dots, \quad (117)$$

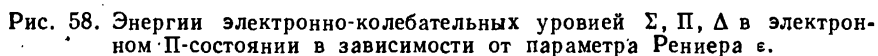
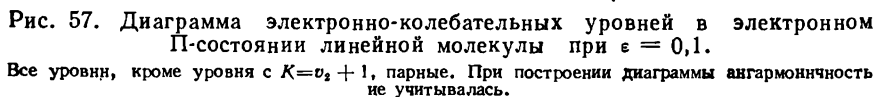
где в общем случае постоянные α и β малы по сравнению с a и b . Однако если взаимодействие настолько велико, что $\frac{1}{2}\alpha > a$, то потенциальные кривые будут такими, как на рис. 56, б; нижняя потенциальная кривая соответствует нелинейной молекуле, так как потенциальные минимумы возникают только для ненулевых значений r .

Для слабого электронно-колебательного взаимодействия (рис. 56, а) Реннер [120] нашел точные выражения для электронно-колебательных уровней энергии, используя формулы (116) и (117). Для $K = 0$, т. е. для электронно-колебательных состояний типа Σ , он получил

$$G^\pm(v_2, 0) = \omega_2 \sqrt{1 \pm \epsilon}(v_2 + 1), \quad v_2 = 1, 3, 5, \dots, \quad (118)$$

где знаки $\pm$ относятся к компонентам Σ^+ и Σ^- . В этом выражении колебательное квантовое число v_2 принимает значения 1, 3, 5... согласно рис. 55.

Для $K \neq 0$ имеются две формулы: одна для случая $v_2 = K - 1$;



Частота деформационных колебаний принимается равной 500 см^{-1} . Самый низкий уровень с $v = 0$ имеет значение $K = 1$ (это уровень II) и при $v = 0$ расположен при 500 см^{-1} . Корреляции, показанные пунктирными линиями, соответствуют тому приближению, в котором справедливо уравнение (120).

т. е. для самого низкого одиночного электронно-колебательного уровня типа Π , Δ , ... (рис. 55):

$$G(v_2, K) = \omega_2 \left[(v_2 + 1) - \frac{1}{8} \varepsilon^2 K(K+1) \right], \quad v_2 = K - 1; \quad (119)$$

другая для случая $v_2 > K - 1$, т. е. когда имеется по два уровня для каждого значения v_2 :

$$G^\pm(v_2, K) = \omega_2 \left(1 - \frac{1}{8} \varepsilon^2 \right) (v_2 + 1) \pm \frac{1}{2} \omega_2 \varepsilon \sqrt{(v_2 + 1)^2 - K^2}. \quad (120)$$

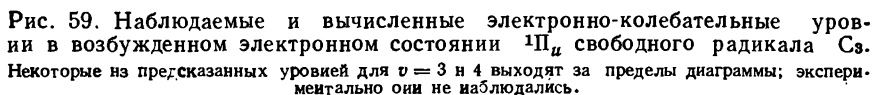
В этих формулах $\varepsilon = a/2a$ — так называемый *параметр Реннера*, который является мерой электронно-колебательного взаимодействия. Величины $G(v_2, K)$ из уравнений (118) — (120) необходимо подставить вместо членов

$$\omega_2(v_2 + 1) + g_{22} l_2^2$$

в выражение (104) для энергии колебательных уровней невырожденного электронного состояния. На рис. 57 изображена диаграмма электронно-колебательных уровней в электронном Π -состоянии, рассчитанная по приведенным выше формулам. Расщепление электронно-колебательных уровней с данными значениями v_2 и l называется *расщеплением Реннера—Теллера*.

С ростом параметра ε происходит пересечение кривых для электронно-колебательных уровней Σ^+ и Σ^- при различных значениях v_2 ; как это показано слева на рис. 58. Аналогично происходит пересечение для двух Π -и двух Δ -состояний, которые описываются уравнением (120). Однако если кривые для состояний Σ^+ и Σ^- действительно пересекаются в соответствии с их свойствами симметрии, то для состояний типа Π и Δ ($K=1$, $K=2$) пересечения отсутствуют, как это показано в центре и справа на рис. 58. Верхние уровни (из каждой пары) принадлежат верхней потенциальной кривой на рис. 56, нижние уровни — нижней, но такая корреляция правильна только для состояний Σ^+ и Σ^- . Для электронно-колебательных уровней Π , Δ , ... это справедливо только при малых значениях ε .

В качестве примера на рис. 59 приведены наблюдаемые электронно-колебательные уровни в возбужденном электронном состоянии ${}^1\Pi_u$ свободного радикала C_3 [43] и проведено сравнение с расчетами по уравнениям (118) — (120) с использованием подходящего значения ε . Некоторые электронно-колебательные уровни экспериментально не наблюдались, однако в тех случаях, когда они были обнаружены, имело место довольно хорошее совпадение. Здесь не рассматриваются формулы, которые справедливы при сильном электронно-колебательном взаимодействии (см. [III], стр. 37).



Дублетные состояния

В мультиплетных П- и Δ-состояниях влияние электронно-колебательного взаимодействия сложнее. Рассмотрим кратко только случай состояний типа $^2\Pi$. При слабой спин-орбитальной связи (случай связи b по Гунду) все остается, по существу, таким же, как в случае синглетных состояний. Это показано справа на рис. 60 в колонке с $A = 0$. В левой части рисунка в колонке с $\epsilon = 0$ приводятся электронно-колебательные уровни, обусловленные лишь спин-орбитальным взаимодействием в предположении, что оно довольно сильное. Если же как спин-орбитальное, так и электронно-колебательное взаимодействия сравнимы по величине, т. е. когда A и ω_2 являются величинами одного порядка, то результат не будет просто наложением этих двух эффектов; возникающая картина значительно сложнее, как это показано в центре рис. 60. Например, в некоторых случаях дублетное расщепление будет больше, чем при одном только спин-орбитальном взаимодействии. Подробные формулы, полученные Поплом [111] и Хоугеном [73], можно найти в [III], стр. 42.

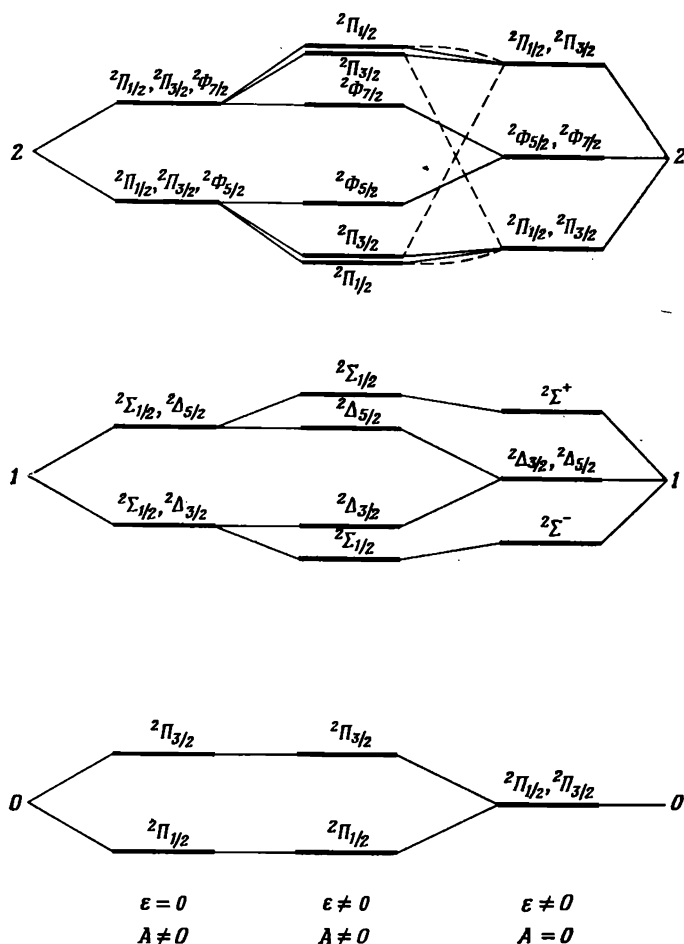


Рис. 60. Корреляция электронно-колебательных уровней электронного состояния 2Π при нулевом электронно-колебательном (слева) и нулевом спин-орбитальном (справа) взаимодействиях с уровнями, для которых оба взаимодействия не равны нулю (в центре).

Уровни энергии, совпадающие в данном приближении, показаны как один уровень с указанием их символов.

При возрастании постоянной спин-орбитального взаимодействия (на рис. 60 справа налево) у электронно-колебательных состояний $2\Sigma^+$ и $2\Sigma^-$ увеличивается спиновое расщепление и они ведут себя скорее как состояния $\frac{1}{2}$ (случай связи с по Гунду; см. [1a], стр. 236). На рис. 60 они обозначены $2\Sigma_{1/2}$, так как свойство сим-

метрии, передаваемое записью Σ^+ или Σ^- , теряет свой смысл. Одновременно в этих состояниях изменяются вращательные постоянные B . Подробные формулы имеются в [III], стр. 80 и сл. Большое спиновое расщепление в электронно-колебательных состояниях типа ${}^2\Sigma$ электронных состояний ${}^2\Pi$ наблюдалось для NCO , VO_2 и подобных им свободных радикалов, для которых расщепление Реннера—Теллера было действительно обнаружено гораздо раньше, чем для синглетных состояний.

Для электронных состояний ${}^3\Pi$ существуют соотношения, аналогичные соотношениям для состояний ${}^2\Pi$, однако здесь они рассматриваться не будут (см. [III], стр. 44 и 84).

Г. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ УРОВНЯМИ ЭНЕРГИИ. ПРИМЕРЫ

1. Вращательные и колебательно-вращательные спектры

Вращательные спектры линейных многоатомных радикалов совершенно аналогичны спектрам двухатомных молекул (стр. 56 и сл.), поэтому нет необходимости останавливаться на них подробно. Эти спектры проявляются в микроволновой области, но до сих пор наблюдался только один такой спектр для свободного радикала — для NCO [121]. Спектр комбинационного рассеяния для какого-либо радикала не наблюдался, однако были получены спектры электронного спинового резонанса. Для линейных многоатомных молекул не было обнаружено ни одного спектра переориентации спина.

Колебательно-вращательные спектры линейных многоатомных радикалов очень похожи, конечно, на спектры стабильных линейных молекул (см. [II], гл. IV), если их основные электронные состояния относятся к типу Σ . В этом случае вращательная структура колебательных переходов $\Sigma_u - \Sigma_g$ и $\Pi_u - \Sigma_g$ для симметричных молекул должна быть в инфракрасной области совершенно такой же, как у электронных полос $\Sigma - \Sigma$ и $\Pi - \Sigma$ двухатомных радикалов. Для симметричных линейных молекул типа XU_2 только колебания ν_2 и ν_3 активны в инфракрасной области (рис. 53). Для несимметричных молекул все колебания активны в инфракрасной области (индексы g и u должны быть опущены). У радикалов такие спектры в газовой фазе еще не найдены, однако в твердой матрице при очень низкой температуре фундаментальные частоты в инфракрасной области были получены для ряда свободных радикалов, особенно Миллиганом и Джекоксом. Естественно, при этих условиях вращательная структура не наблюдается.

Можно полагать, что для линейных многоатомных радикалов, находящихся в основном электронном состоянии Π , в инфракрас-

ных спектрах будут обнаружены некоторые особенности, которые не проявлялись в спектрах стабильных молекул. Вследствие электронно-колебательного взаимодействия происходит расщепление уровня энергии вырожденного состояния, в котором однократно возбуждено деформационное колебание, на три подуровня Σ^+ , Δ , Σ^- (рис. 55). Инфракрасная полоса, соответствующая этому колебанию, будет расщеплена на три подполосы, ибо все три подуровня могут комбинировать с основным состоянием П. Расщепление зависит от значения параметра Реннера и может быть довольно большим, порядка 100 см^{-1} . Поскольку инфракрасные спектры свободных радикалов в газовой фазе до сих пор не найдены, для подтверждения этого предсказания приходится использовать спектры радикалов, изолированных в матрице. В единственном случае, когда было проведено детальное исследование (NCO) [95], обнаружена только одна из трех подполос: ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi$. Это вызывает некоторое недоумение, так как в нулевом приближении все три подполосы должны иметь одинаковую интенсивность.

2. Электронные переходы. Правила отбора

Правила отбора для электронных переходов линейных многоатомных молекул такие же, как для двухатомных молекул (стр. 52). Однако в этом случае правила отбора могут нарушаться, т. е. могут происходить запрещенные переходы дополнительно еще по двум причинам:

а. Если молекула нелинейна в возбужденном состоянии, то некоторые квантовые числа или операции симметрии не применимы к молекуле в этом состоянии и некоторые правила отбора не будут выполняться. Этот случай обсуждается в гл. 4.

б. Если в одном или обоих электронных состояниях, между которыми запрещен электрический дипольный переход, происходит сильное электронно-колебательное взаимодействие, то оно может вызвать определенные электронно-колебательные переходы (но не переход $0 \rightarrow 0$) с электрическим дипольным излучением.

Чтобы понять вторую причину, достаточно вернуться к рассмотрению моментов перехода в двухатомных молекулах, которое применимо и к линейным многоатомным молекулам, если считать, что функция ψ_v зависит теперь от всех $3N - 5$ нормальных координат. Получить выражение для момента перехода (99) из более общего выражения (96) можно только в том случае, когда волновая функция ψ_{ev} может быть представлена в виде произведения (114). Если электронно-колебательным взаимодействием пренебречь нельзя, то этого сделать невозможно, и для вычисления момента перехода следует пользоваться общей формулой (96), а не формулой (99). В таком случае, даже если $R_{e'e''} = 0$ (т. е. если электронный переход запрещен), электронно-колебательный момент перехода

$R_{e'e''}$ может отличаться от нуля. Так будет, если тип симметрии волновой функции ψ_{ev} отличается от типа симметрии волновой функции ψ_e . Таким образом, для определенных колебательных переходов появится ненулевой дипольный момент перехода. Например, электронный переход ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ запрещен для электрического дипольного излучения ($R_{e'e''} = 0$). Если же в верхнем или нижнем состоянии (но не в обоих) однократно возбуждено колебание типа $\sigma_u^+(\nu_3$ в XY_2), то результирующий электронно-колебательный переход будет типа $\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$ и будет разрешен для электрического дипольного излучения в соответствии с уравнением (96). Для линейных многоатомных радикалов до сих пор не обнаружены запрещенные переходы, которые стали бы возможными из-за электронно-колебательных взаимодействий. Для стабильных молекул известно несколько таких случаев, например для дицианоацетилена [93].

3. Колебательная структура электронных переходов

Как впервые установил Теллер [69], для колебательных переходов многоатомной молекулы в отличие от двухатомной (стр. 54) существуют особые правила отбора, если только молекула обладает симметрией. Точно так же, как и для двухатомных молекул, при разрешенном электронном переходе (т. е. когда $R_{e'e''} \neq 0$) возможность колебательных переходов определяется значением интеграла перекрывания

$$\int \psi_v^* \psi_{v'} d\tau_v, \quad (121)$$

где $\psi_{v'}$ и ψ_v — колебательные волновые функции соответственно верхнего и нижнего состояний. Чтобы интеграл (121) отличался от нуля, т. е. чтобы данный колебательный переход был разрешен, произведение

$$\psi_v^* \psi_{v'} \quad (122)$$

должно быть полносимметричным. Полносимметричное произведение означает, что оно симметрично по отношению ко всем операциям симметрии, допускаемым точечной группой, к которой относится молекула. Если бы произведение $\psi_v^* \psi_{v'}$ было антисимметричным по отношению к какой-нибудь операции симметрии, то интеграл (121) изменил бы знак на обратный при простом преобразовании координат. С другой стороны, значение определенного интеграла не может зависеть от какого-либо преобразования координат, и поэтому интеграл (121) в данном случае должен быть равен нулю. Лишь в отсутствие таких операций симметрии, по отношению к которым произведение $\psi_v^* \psi_{v'}$ антисимметрично, т. е. только

когда оно полносимметрично, значение интеграла (121) может отличаться от нуля.

Для вырожденного колебательного уровня нужно пользоваться соответствующей линейной комбинацией взаимно вырожденных волновых функций. В любом случае для соблюдения условия (122) оба колебательных уровня должны быть одного и того же колебательного типа. Поскольку самый низкий колебательный уровень

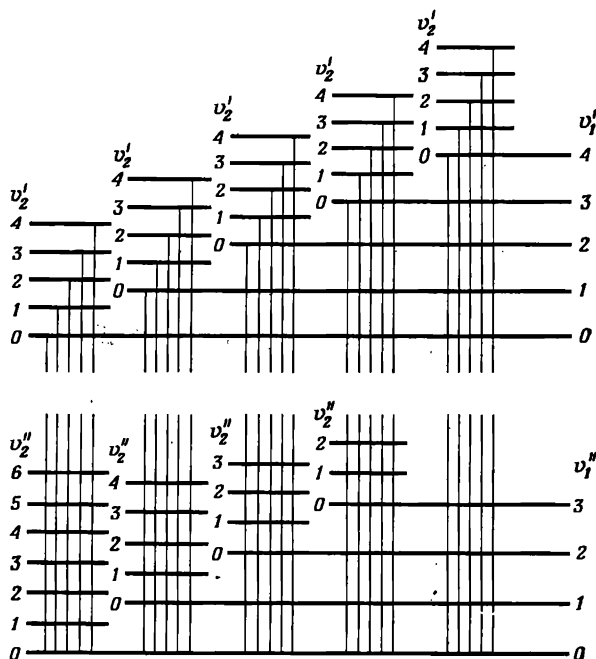


Рис. 61. Диаграмма уровней энергии, показывающая возникновение прогрессий в спектре поглощения при низкой температуре для молекулы с двумя полносимметричными колебаниями ν_1 и ν_2 .

Показаны только переходы с самого низкого колебательного уровня основного состояния. Полносимметричные уровни, соответствующие неполносимметричным колебаниям, не показаны.

основного состояния молекулы всегда полносимметричен, из этого правила следует, что при поглощении при низкой температуре молекула может перейти только на полносимметричные колебательные уровни возбужденного состояния.

Если в молекуле возможно только одно полносимметричное колебание, как это имеет место в линейных симметричных трехатомных молекулах или радикалах, например C_3 , NCN или BO_2 , то в спектре можно ожидать появления одиночной прогрессии полос по этому колебанию, во всех отношениях схожей с колеба-

тельной прогрессией двухатомных молекул (стр. 67). Однако если существуют два или больше полносимметричных колебаний, то в спектре будут обнаружены не только две или больше прогрессий

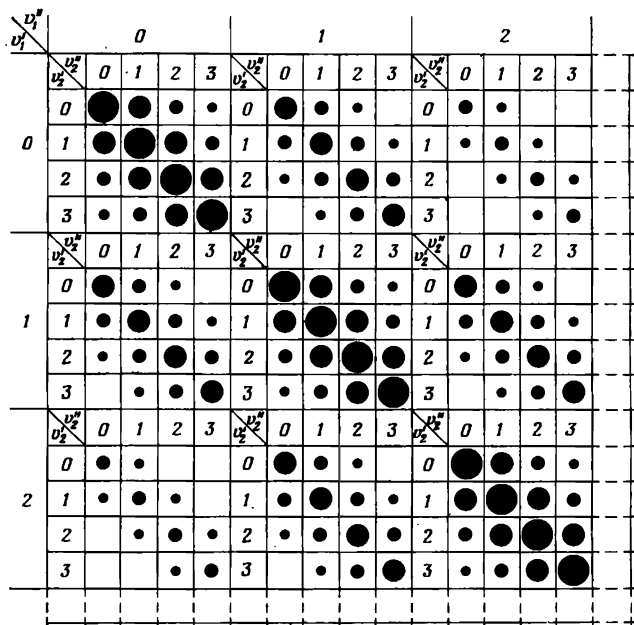


Рис. 62. «Двойная» таблица Деландра для системы полос многоатомной молекулы, составленная для двух колебаний.

Размеры черных кружков должны дать представление об интенсивности отдельных переходов; принято допущение, что размеры молекулы при переходе изменяются мало и что в начальном состоянии колебательные уровни заселены почти одинаково.

по этим колебаниям, но и все их комбинации. На рис. 61 приводится диаграмма уровней энергии для двух полносимметричных колебаний, иллюстрирующая это положение. Показаны только переходы с самого низкого колебательного уровня основного состояния, что соответствует поглощению излучения при низкой температуре. Ясно, что колебательная структура спектра даже в таком простом случае, как линейная несимметричная трехатомная молекула типа XYZ, значительно сложнее, чем у двухатомной молекулы, для которой должна наблюдаться только первая прогрессия, изображенная на рисунке слева. При поглощении излучения при более высокой температуре будут происходить аналогичные переходы со многих других колебательных уровней основного состояния.

Очевидно, для графического представления результатов колебательного анализа такого спектра недостаточно пользоваться прос-

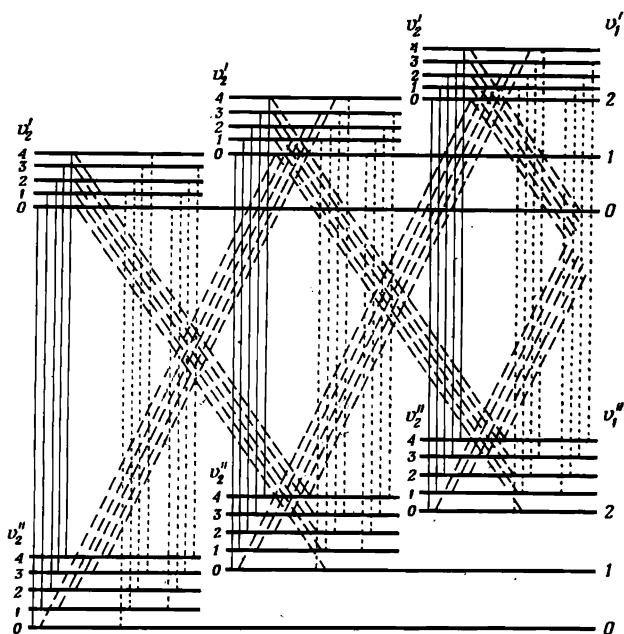


Рис. 63. Диаграмма уровней энергии, показывающая возникновение секвенций в системе полос, в предположении, что проявляются только два колебания.

Сплошными линиями показаны переходы с $\Delta\nu_1 = 0$, $\Delta\nu_2 = 0$; пунктирными—переходы с $\Delta\nu_1 = \pm 1$, $\Delta\nu_2 = 0$; точечными—переходы с $\Delta\nu_1 = 0$, $\Delta\nu_2 = \pm 1$.

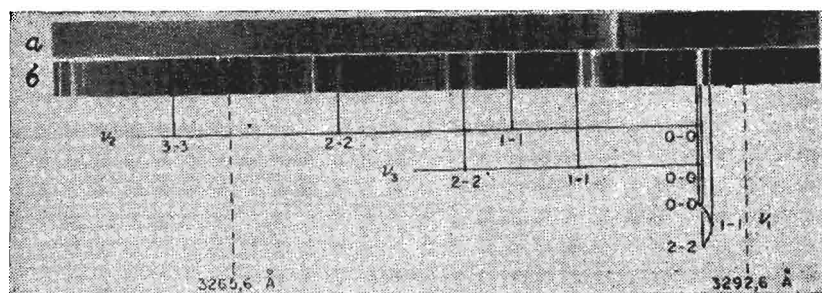


Рис. 64. Спектр поглощения (а) и испускания (б) свободного радикала $\text{NCN}[70]$.

Три секвенции с $\Delta\nu_i = 0$ для трех нормальных колебаний помечены в нижней части рисунка. В спектре испускания они видны более четко, чем в спектре поглощения.

той таблицей Деландра, как в случае двухатомных молекул (табл. 7). Следует применять *двойную таблицу Деландра*, которая схематически изображена на рис. 62. Для каждой комбинации колебательных квантовых чисел v_1' и v_1'' имеется таблица Деландра для квантовых чисел v_2' и v_2'' . Распределение интенсивности в каждой малой таблице Деландра определяется *принципом Франка—Кондона* точ-

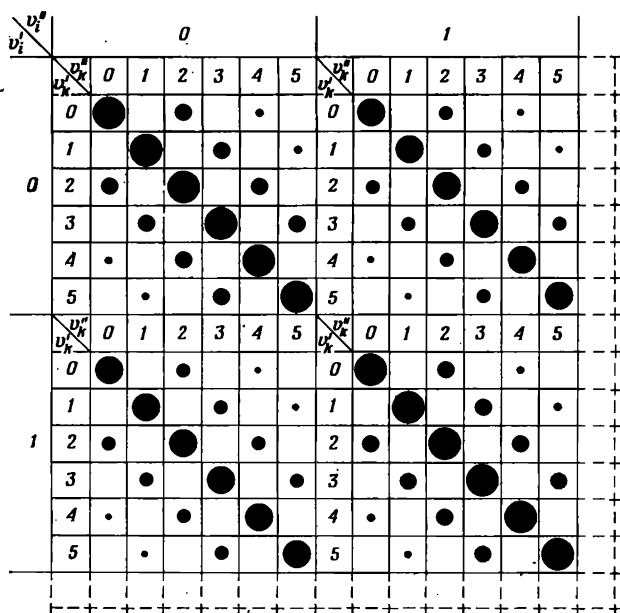


Рис. 65. Вид «двойной» таблицы Деландра для одного симметричного (v_i) и одного антисимметричного (v_k) колебаний.

Сравните с рис. 62. Следует отметить отсутствие нечетных секвенций по v_k .

но так же, как для двухатомных молекул (стр. 71 и сл.). То же относится и к большой таблице Деландра.

Если две колебательные частоты в верхнем состоянии очень близки по величине к соответствующим частотам в нижнем состоянии, то, как и для двухатомных молекул, образуются *секвенции*, т. е. группы полос, имеющих одинаковое значение Δv_1 и Δv_2 . В этом случае наиболее интенсивные полосы располагаются по диагоналям в каждой малой таблице Деландра, а также по диагонали большой таблицы Деландра. На рис. 62 интенсивности отдельных переходов качественно передаются размерами черных кружков. Как в малых таблицах, так и в большой таблице интенсивности

полос быстро уменьшаются при удалении от диагонали. На диаграмме уровней энергии на рис. 63 показаны переходы, приводящие к появлению секвенций, для двух полносимметричных колебаний. Интересным примером может служить спектр поглощения и испускания свободного радикала NCN (рис. 64). В спектре наблюдаются только секвенции с $\Delta v_i = 0$, причем для всех трех колебаний.

Из общего правила отбора (122) следует, что в прогрессии по неполносимметричному колебанию v_k могут наблюдаться полосы только с четными значениями Δv_k , так как колебательная волновая функция верхнего состояния полносимметрична только для $v_k = 0, 2, 4 \dots$. То же самое относится и к вырожденным деформационным колебаниям линейных молекул. Как видно из рис. 54, лишь для четных значений v_k имеются колебательные уровни типа Σ^+ (т. е. полносимметричного типа). Вырожденные деформационные колебания линейных молекул характеризуются квантовым числом l_k и в соответствии с правилом отбора (122) для этого квантового числа должно соблюдаться правило отбора

$$\Delta l_k = 0. \quad (123)$$

На рис. 65 приводится «двойная» таблица Деландра для случая, когда возбуждены одно полносимметричное и одно неполносимметричное колебания. По сравнению с рис. 62 половина всех квадратов таблицы не заполнена из-за ограничения четными значениями Δv_k .

Существует еще одно важное различие в распределении интенсивности в прогрессиях по неполносимметричным колебаниям по сравнению с прогрессиями по полносимметричным колебаниям. В первых интенсивность полос всегда очень быстро уменьшается начиная с первой полосы (с $\Delta v_k = 0$). На рис. 65 это показано размерами кружков, хотя практически падение интенсивности часто происходит быстрее, чем показано на диаграмме. Причина быстрого уменьшения интенсивности полос заключается в том, что потенциальные функции неполносимметричных колебаний всегда являются четными функциями нормальных координат ξ_k и имеют минимумы при одном и том же значении этих координат: при $\xi_k = 0$. Иначе говоря, возбуждение неполносимметричного колебания аналогично возбуждению колебания в двухатомной молекуле в случае, когда у верхнего и нижнего состояний минимумы потенциальных функций находятся друг под другом. Поэтому только в случае, когда колебательная частота в верхнем состоянии значительно отличается от частоты в нижнем состоянии, переходы с $\Delta v_k \neq 0$ будут происходить с заметными интенсивностями. Отношение интенсивности полосы $0 \rightarrow 0$ к сумме интенсивностей всех

полос $\nu_k - 0$ выражается формулой

$$\frac{I_{0-0}}{\sum_{\nu_k} I_{\nu_k-0}} = \frac{\sqrt{\omega_k' \omega_k''}}{\frac{1}{2} (\omega_k' + \omega_k'')} \quad (124)$$

Из формулы сразу же видно, что при $\omega_k' = \omega_k''$ отношение интенсивностей равно единице. Другими словами, все полосы прогрессии, за исключением полосы $0-0$, имеют нулевую интенсивность.

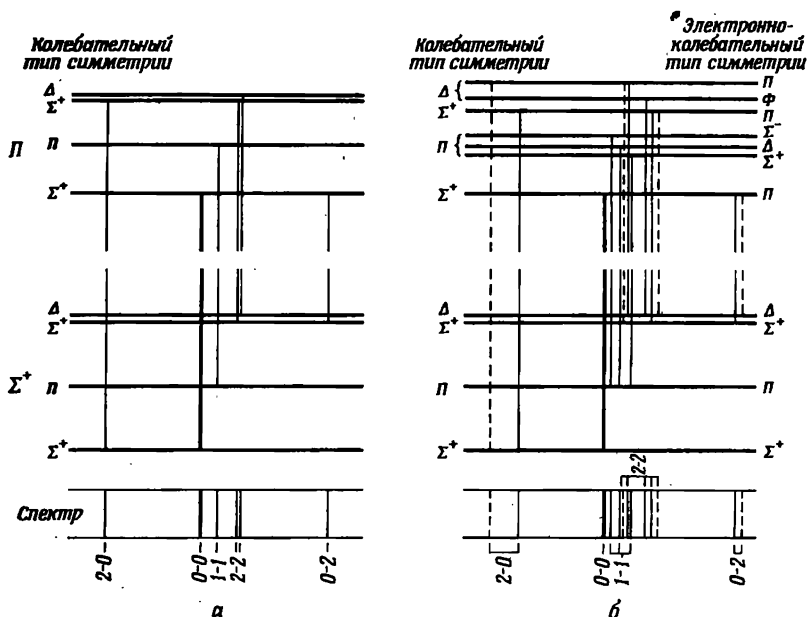


Рис. 66. Переходы между колебательными уровнями деформационного колебания для электронного перехода $1\Pi - 1\Sigma$ линейной (трехатомной) молекулы в отсутствие (а) и при наличии (б) электронно-колебательного расщепления (типа Реннера — Теллера).

Спектры схематически показаны в нижней части рисунка. Относительная интенсивность переходов передается толщиной соответствующих линий. Переходы, возможные лишь в результате электронно-колебательного взаимодействия, обозначены пунктирными линиями.

Интересный пример прогрессии по неполносимметричному колебанию (деформационному колебанию ν_2) найден в спектре радикала C_3 , в котором обнаружены полосы $0-0$, $0-2$, $0-4$ и $0-6$ с быстро убывающей интенсивностью, в то время как полосы $0-1$, $0-3$ и $0-5$ отсутствуют. Причиной, почему в этом случае наблюдаются довольно высокие значения $\Delta\nu_k$, является очень большое изменение частоты колебания: в верхнем состоянии $\omega_2 = 308 \text{ см}^{-1}$, в нижнем состоянии $\omega_2 = 63 \text{ см}^{-1}$.

Если в прогрессии по неполносимметричному колебанию интенсивность быстро уменьшается, то в секвенции по такому колебанию ($\Delta\nu_k = 0$) интенсивность меняется так же, как для полносимметричных колебаний. Если колебательная частота мала или высока температура (т. е. достаточно велик фактор Больцмана), то интенсивность полос секвенции 1—1, 2—2, ... может быть значительной. И на самом деле, для вырожденных колебаний такие «горячие» полосы более интенсивны, чем для невырожденных колебаний из-за больших статистических весов.

Далее, следует особо рассматривать случаи, когда одно или оба электронных состояния вырождены и когда электронно-колебательное взаимодействие не очень слабое. На рис. 66 приводятся колебательные переходы, связанные с деформационным колебанием, для электронного перехода ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ линейной трехатомной молекулы в отсутствие (а) и при наличии (б) электронно-колебательного взаимодействия. Основное различие между этими двумя случаями заключается в том, что переходы 1—1 и 2—2 состоят во втором случае соответственно из трех и пяти компонент вследствие электронно-колебательного расщепления состояния ${}^1\Pi$. Если параметр Реннера ϵ в верхнем состоянии велик, то расстояния между этими тремя или пятью компонентами будут большими. Такое расщепление иногда затрудняет колебательный анализ переходов ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ в линейных многоатомных радикалах. Прекрасным примером подобного расщепления снова может служить свободный радикал C_3 (рис. 59). Из наблюдаемого расщепления компонент полос непосредственно определяется величина $\epsilon\omega_2$.

Естественно, при переходе ${}^1\Sigma - {}^1\Pi$ возникает очень похожая ситуация, но такие случаи пока еще не наблюдались. При электронном переходе ${}^1\Pi - {}^1\Pi$ также происходит расщепление полосы 1—1 на три компоненты, однако подобные случаи обнаружены только для дублетных и триплетных переходов, где появляются дополнительные осложнения из-за спинowego расщепления (см. ниже).

4. Вращательная структура электронных переходов

В отсутствие электронно-колебательного взаимодействия вращательная структура электронных полос линейных многоатомных молекул совершенно аналогична структуре полос двухатомных молекул. Для полос 0—0 это остается справедливым, даже если происходит сильное электронно-колебательное взаимодействие.

Синглетные полосы. Для линейных многоатомных радикалов не известно ни одного электронного перехода ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$. Хорошим примером электронного перехода ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ может служить спектр свободного радикала C_3 , так называемая группа полос 4050 Å.

В то время как полоса* 0—0 этой системы полос имеет совершенно нормальную структуру, в полосах 0—2 и 0—4 по деформационному колебанию появляются явные признаки наличия резонанса *l*-типа (стр. 91). В отсутствие электронно-колебательного взаимодействия можно ожидать, что полоса 0—2 по своей структуре будет точно такой же, как полоса 0—0 (поскольку только компонента Σ^+ колебательного уровня $v_2'' = 2$ может комбинировать с верхним уровнем $v_2' = 0$). В действительности же, эта полоса состоит из двух подполос: одна подполоса соответствует электронно-колебательным переходам $\Pi - \Sigma$, а другая подполоса — половине перехода $\Pi - \Delta$, которая из-за резонанса *l*-типа почти так же интенсивна, как первая подполоса.

В подполосах переходов 2—0 и 4—0, у которых верхние состояния относятся к электронно-колебательному типу Π , одновременное наличие λ - и *l*-удвоений проявляется в больших значениях коэффициентов *q* (стр. 91). Как показал Джонс [79], можно ожидать, что значение *q* в таком случае будет просто суммой значений *q* для λ - и *l*-удвоений ($q_\lambda + q_l$). Приблизительно так оно и оказалось на самом деле.

Другим примером синглетного перехода может служить переход ${}^1\Pi - {}^1\Delta$ в свободном радикале NCN [84]. И здесь полоса 000—000 имеет нормальную структуру, а полоса 010—010 состоит из четырех довольно далеко отстоящих одна от другой электронно-колебательных подполос ${}^1\Sigma_g^+ - {}^1\Pi_u$, ${}^1\Delta_g - {}^1\Phi_u$, ${}^1\Delta_g - {}^1\Pi_u$, ${}^1\Sigma_g^- - {}^1\Pi_u$, из которых только подполоса ${}^1\Delta_g - {}^1\Pi_u$ не была обнаружена.

Дублетные полосы. Подобно синглетным переходам для дублетных переходов полосы 0—0 имеет такую же структуру, как в двухатомных молекулах. Наблюдалось большое число электронных переходов ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$, например у NCO, N₃, VO₂, CO₂⁺ и CNC (см. [III], стр. 510 и сл; стр. 605 и сл.). Было установлено, что во всех случаях полосы 1—1 состоят из трех подполос, довольно далеко отстоящих одна от другой, в соответствии с наличием трех электронно-колебательных подуровней колебательного уровня $v_2 = 1$ в основном состоянии. На рис. 67 в качестве примера приводится часть спектра поглощения радикала NCO, в котором легко можно обнаружить три компоненты полосы 1—1. Структура электронно-колебательной компоненты полосы 1—1 типа ${}^2\Pi - {}^2\Delta$ аналогична структуре полосы 0—0, за исключением удвоения всех ветвей вследствие *l*-удвоения в верхнем состоянии и *K*-удвоения в нижнем состоянии. Однако по своей структуре компоненты полосы 1—1 типов ${}^2\Pi - {}^2\Sigma^\pm$ сильно отличаются от полосы 0—0, так как в элек-

* В соответствии с укоренившейся практикой здесь применяется краткая форма записи вместо полной (для этой полосы 000—000). С ростом числа нормальных колебаний полная запись быстро становится громоздкой и неудобной. Так, например, полосы 0—2 и 0—4 в полной записи должны быть обозначены соответственно 000—020 и 000—040.

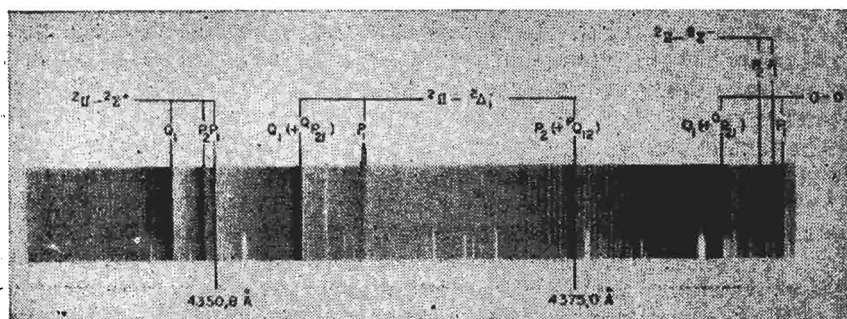


Рис. 67. Спектр поглощения радикала NCO, на котором видны три компоненты полос 010—010 электронного перехода ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ [31].

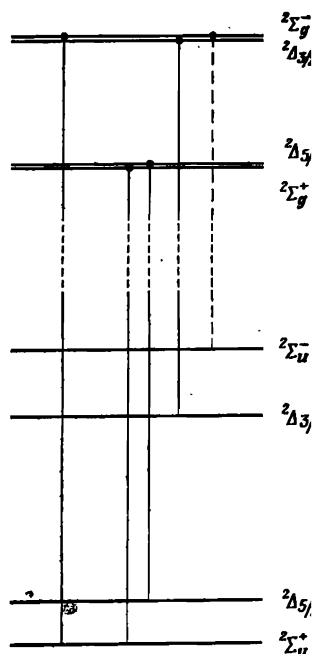
Символы в верхней части обозначают электронно-колебательные типы симметрии (рис. 66). Подполоса ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma^-$ очень слабая. Два интенсивных кайта справа относятся к полосе 0—0.

тронно-колебательном верхнем состоянии ${}^2\Pi$ дублетное расщепление весьма мало (поскольку электронное состояние относится к типу ${}^2\Sigma$), тогда как оно довольно велико в нижних электронно-колебательных подуровнях ${}^2\Sigma^+$ и ${}^2\Sigma^-$ (поскольку электронное состояние относится к типу ${}^2\Pi$). Расщепление в этих электронно-колебательных состояниях ${}^2\Sigma$, как и в случае электронных состояний ${}^2\Sigma$, линейно изменяется с ростом N [уравнение (51a)]; однако, как было установлено, постоянная расщепления γ довольно большая — того же порядка, что и вращательная постоянная B (стр. 99).

Электронные переходы ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ наблюдались в спектрах ряда трехатомных свободных радикалов, таких, как NCO, VO_2 , CCN и CNC (см. [III], стр. 509 и сл.; стр. 604 и сл.). Здесь полосы 1—1 по деформационному колебанию состоят из пяти подполос: ${}^2\Delta \rightarrow {}^2\Delta$, ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^+$, ${}^2\Sigma^- \rightarrow {}^2\Sigma^-$, ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^-$ и ${}^2\Sigma^- \rightarrow {}^2\Sigma^+$, как это показано на диаграмме уровней энергии на рис. 68. Только первая из этих электронно-колебательных подполос (${}^2\Delta \rightarrow {}^2\Delta$) имеет нормальную (квазидвухатомную) структуру с довольно далеко отстоящими одна от другой подполосами, что обусловлено спиновым расщеплением, подобно двум подполосам ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ в полосе 0—0. Спиновое расщепление в подполосах ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^+$ и ${}^2\Sigma^- \rightarrow {}^2\Sigma^-$ быстро увеличивается с ростом N , что связано с высоким значением постоянной γ и совершенно не характерно для обычных переходов ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ в двухатомных молекулах. Электронно-колебательные переходы ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^-$ и ${}^2\Sigma^- \rightarrow {}^2\Sigma^+$, которые должны были быть запрещены правилом отбора (60), в данном случае происходят, так как имеется большое дублетное расщепление, и поэтому свойства Σ^+ и Σ^- больше уже не являются хорошо определенными (см. [Ia], стр. 237). Структура этих подполос необычна в том отношении, что они содержат только ветви S^- , Q^- и O^- форм ($\Delta N = +2, 0, -2$). Это несколько напоминает полосы ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^3\Sigma^-$ радикалов NF и SO, обсуждавшиеся ранее.

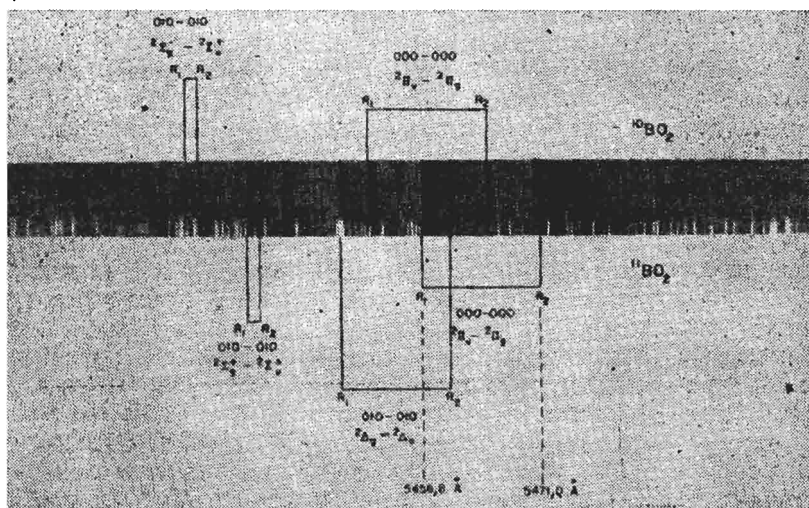
а рис. 69 приведена спектрограмма системы полос ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ радикала VO_2 , в которой видны две подполосы перехода 1—1.

Триплетные полосы. Электронные переходы ${}^3\Sigma - {}^3\Sigma$ в линейных многоатомных радикалах совершенно гомогичны соответствующим переходам в двухатомных молекулах. Обычно триплетное расщепление в верхнем и нижнем состояниях невелико и в спектрах не разрешается, исключением тех случаев, когда



с. 68. Диаграмма уровней энергии для подполос $010-010$ электронного перехода ${}^2\Pi_u - {}^2\Pi_g$ линейных молекул типа XY_2 .

с. 68. Диаграмма уровней энергии для подполос $010-010$ электронного перехода ${}^2\Pi_u - {}^2\Pi_g$ линейных молекул типа XY_2 . Следует отметить, что электронно-колебательная подполоса ${}^2\Delta - {}^2\Delta$ состоит из двух спиновых компонент ${}^2\Delta_{3/2} - {}^2\Delta_{3/2}$ и ${}^2\Delta_{5/2} - {}^2\Delta_{5/2}$, довольно далеко отстоящих одна от другой.



с. 69. Спектр поглощения радикала VO_2 , на котором видны подполосы $000-000$ и $010-010$ электронного перехода ${}^2\Pi_u - {}^2\Pi_g$ [78].

в подполосах указаны их электронно-колебательные типы симметрии. На спектрограмме видны лишь две компоненты полосы $010-010$ радикала ${}^{51}\text{VO}_2$.

исследование ведется с очень высоким разрешением. Примером может служить полоса радикала CD_2 при 1410Å (рис. 9). В спектре CD_2 более интенсивны нечетные линии, а в спектре CH_2 — четные. Это прямо противоположно ситуации, возникающей в полосах поглощения молекул H_2 и D_2 ($^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$, полосы Лаймана), и указывает на то, что нижнее состояние радикала CD_2 не относится к типу Σ_g^+ , а должно быть либо Σ_g^- , либо Σ_u^+ . Поскольку за основное состояние линейной молекулы CH_2 по теоретическим соображениям (см. ниже) принимают $^3\Sigma_g^-$, можно сделать вывод, что наблюдаемый переход принадлежит типу $^3\Sigma_u^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$, хотя до сих пор триплетное расщепление не было разрешено. Полосы 1—1 электронных переходов $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ должны относиться к электронно-колебательному типу $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi$, но такие переходы не были обнаружены.

Полоса 0—0 электронного перехода $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$ состоит из трех подполос: $^3\Pi_2 \rightarrow ^3\Sigma$, $^3\Pi_1 \rightarrow ^3\Sigma$ и $^3\Pi_0 \rightarrow ^3\Sigma$. Если состояние $^3\Pi$ относится к случаю связи a по Гунду, т. е. если велико спиновое расщепление, то каждая из трех подполос должна иметь 9 ветвей при условии, что не разрешается триплетное расщепление в (нижнем) состоянии $^3\Sigma$. Большинство из этих 27 ветвей наблюдалось [70] для перехода $^3\Pi_u \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ свободного радикала NCN около 3290 Å (рис. 64). Соответствующий переход свободного радикала CCO недавно обнаружен и проанализирован Девиллерсом и Рамзеем [28]. Поэтому триплетный характер основного состояния этих радикалов может считаться прямо и надежно установленным.

Полоса 1—1 по деформационному колебанию при электронном переходе $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$ состоит из трех электронно-колебательных подполос: $^3\Delta \rightarrow ^3\Pi$, $^3\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$ и $^3\Sigma^- \rightarrow ^3\Pi$. Как для NCN , так и для CCO было найдено, что эти подполосы находятся на больших расстояниях одна от другой, что говорит о сильном электронно-колебательном взаимодействии в электронном состоянии $^3\Pi$. Структура первой из трех подполос очень похожа на структуру полосы 0—0, за исключением того, что все линии в ветвях удвоены из-за l -удвоения в нижнем состоянии. Для NCN или CCO было разрешено лишь очень небольшое число из всех 54 ветвей. В двух других подполосах наблюдается триплетное расщепление, которое быстро увеличивается с ростом N . Оно не может быть связано с расщеплением в нижнем электронно-колебательном состоянии $^3\Pi$, так как это состояние относится к электронному типу $^3\Sigma$, в котором спиновое расщепление мало; скорее это расщепление обусловлено электронно-колебательным взаимодействием в верхнем электронном состоянии $^3\Pi$. Как уже говорилось, постоянные спинового расщепления λ и γ в таких электронно-колебательных состояниях $^3\Sigma$ весьма велики, и в результате появляется по две подполосы как для перехода $^3\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$, так и для перехода $^3\Sigma^- \rightarrow ^3\Pi$. Первые из этих подполос связаны с верхними состояниями $^3\Sigma_1$, а вторые — с состояниями $^3\Sigma_2^-$ и $^3\Sigma_2^+$ соответственно.

Ни триплетные переходы другого типа, ни вообще какие-либо квартетные переходы не наблюдались.

Д. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ

Дигидриды. Как и в случае двухатомных гидридов, электронные конфигурации трехатомных дигидридов можно получить, используя объединенный атом. Принято пользоваться упрощенными обозначениями орбиталей: $1\sigma_g$ означает самую низкую, а $2\sigma_g$ — следующую за ней орбиталь типа σ_g ; $1\sigma_u$ означает самую низкую орбиталь типа σ_u и т. д. В этих обозначениях в табл. 9 даны электронные конфигурации основных и первых возбужденных состояний дигидридов элементов первого периода в предположении, что они линейны. И действительно, из перечисленных в таблице дигидридов только о CH_2 известно, что он линейен в своем основном состоянии; возможно, что радикал BeH_2 также имеет линейную структуру, но его спектр пока еще не обнаружен. Для других дигидридов, о которых известно, что они нелинейны в своих основных состояниях, электронные конфигурации приводятся в предположении, что они линейны, с целью последующего сравнения с электронными конфигурациями нелинейных форм. У дигидрида CH_2 , поскольку он содержит два π -электрона, существуют три низкорасположенных состояния $^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$, из которых первое состояние, по-видимому, должно быть самым низким.

Ридберговская серия полос наблюдалась для CH_2 в области вакуумного ультрафиолета [56]. Верхние состояния соответствуют, вероятно, конфигурациям

$$\begin{aligned} \dots (1\sigma_u)^2 (1\pi_u) (nd\pi_g) \quad & ^3\Sigma_u^+, ^3\Sigma_u^-, ^3\Delta_u, \\ & ^1\Sigma_u^+, ^1\Sigma_u^-, ^1\Delta_u. \end{aligned} \quad (125)$$

Конечно, существует много других ридберговских конфигураций, однако соответствующие состояния либо вообще не комбинируют с основным состоянием, либо комбинируют очень слабо, поэтому переходы не наблюдались. Предел ридберговских серий у CH_2 соответствует энергии 10,396 эВ, что было бы потенциалом ионизации CH_2 , если бы в основном состоянии ион CH_2^+ был линейным. Между тем изучение спектра BH_2 , имеющего одинаковое число электронов с ионом CH_2^+ , позволяет сделать вывод о нелинейности BH_2 в основном состоянии. Это наводит на мысль, что ион CH_2^+ в основном состоянии также должен быть нелинейным. Поэтому приведенное выше значение энергии является только верхним пределом для потенциала ионизации CH_2 .

Моногидриды. Электронная конфигурация трехатомных моногидридов NH_2 аналогична конфигурации *объединенной молекулы*,

Основные и первые возбужденные состояния линейных молекул типа XH_2 , полученные из электронных конфигураций

Молекула	Электронная конфигурация с низкой энергией и тип основного состояния	Электронная конфигурация и результирующий тип первых возбужденных состояний
BeH_2	$(1 \sigma_g)^2 (2 \sigma_g)^2 (1 \sigma_u)^2$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots (1 \sigma_u) (1 \pi_u) \\ \dots (1 \sigma_u) (3 \sigma_g) \end{array} \right\}$ ${}^3\Pi_g, {}^1\Pi_g$ ${}^3\Sigma_u^+, {}^1\Sigma_u^+$
$\text{BH}_2, \text{CH}_2^+$	$(1 \sigma_g)^2 (2 \sigma_g)^2 (1 \sigma_u)^2 (1 \pi_u)$	${}^2\Pi_u$ $\left\{ \begin{array}{l} \dots (1 \sigma_u)^2 (3 \sigma_g) \\ \dots (1 \sigma_u) (1 \pi_u)^2 \end{array} \right\}$ ${}^2\Sigma_g^+$ ${}^4\Sigma_u^-, {}^2\Sigma_u^-, {}^2\Delta_u, {}^2\Sigma_u^+$
$\text{CH}_2, \text{NH}_2^+$	$(1 \sigma_g)^2 (2 \sigma_g)^2 (1 \sigma_u)^2 (1 \pi_u)^2$	${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Delta_g, {}^1\Sigma_g^+$ $\left\{ \begin{array}{l} \dots (1 \sigma_u)^2 (1 \pi_u) (3 \sigma_g) \\ \dots (1 \sigma_u) (1 \pi_u)^3 \end{array} \right\}$ ${}^3\Pi_u, {}^1\Pi_u$ ${}^3\Pi_g, {}^1\Pi_g$
$\text{NH}_2, \text{H}_2\text{O}^+$	$(1 \sigma_g)^2 (2 \sigma_g)^2 (1 \sigma_u)^2 (1 \pi_u)^3$	${}^2\Pi_u$ $\left\{ \begin{array}{l} \dots (1 \sigma_u)^2 (1 \pi_u)^2 (3 \sigma_g) \\ \dots (1 \sigma_u) (1 \pi_u)^4 \end{array} \right\}$ ${}^4\Sigma_g^-, {}^2\Sigma_g^-, {}^2\Delta_g, {}^2\Sigma_g^+$ ${}^2\Sigma_u^+$
H_2O	$(1 \sigma_g)^2 (2 \sigma_g)^2 (1 \sigma_u)^2 (1 \pi_u)^4$	${}^1\Sigma_g^+$ $\dots (1 \sigma_u)^2 (1 \pi_u)^3 (3 \sigma_g)$ ${}^3\Pi_u, {}^1\Pi_u$

которая получается при замещении группы НХ соответствующим объединенным атомом. Табл. 10 содержит самые низкие по энергии электронные конфигурации некоторых моногидридов в предположении, что они линейны. Можно ожидать, что основное состояние молекулы НСС относится к типу $^2\Pi$ в соответствии с типом первого возбужденного состояния объединенной молекулы CN.

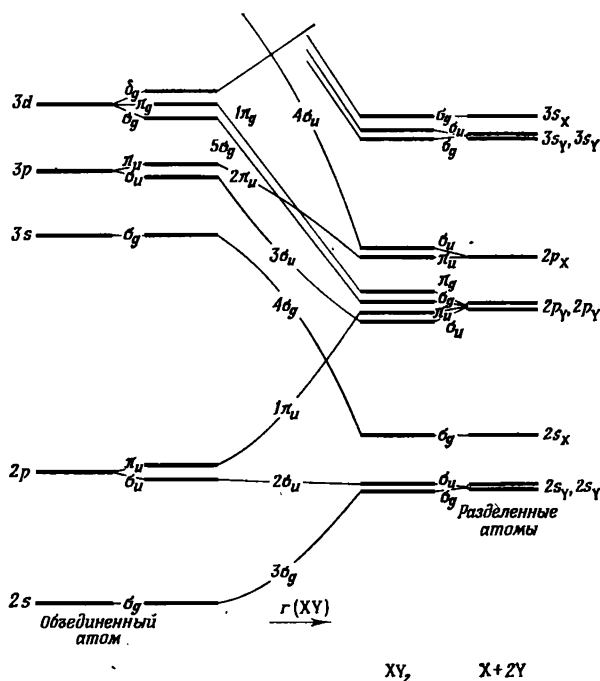


Рис. 70. Корреляция молекулярных орбиталей при больших и малых межъядерных расстояниях в линейных молекулах типа XY_2 .

Слева приведены энергии орбиталей объединенного атома, справа — раздельных атомов. При этом предполагается, что энергии $2p$ - и $2s$ -орбиталей атома X больше, чем атома Y , т. е. соответствующие потенциалы ионизации меньше.

Различие обусловлено обратным расположением самых внешних σ - и π -орбиталей (поскольку σ -электроны, несвязывающие в CN, являются связывающими для связи C—N в молекуле HCC). В самых низких по энергии электронных конфигурациях радикалов HCF или HNO, точно так же, как в конфигурациях соответствующих объединенных молекул NF или O₂, имеется по два эквивалентных π -электрона, что приводит к состояниям типа $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$ и $^1\Sigma^+$. Первое из этих состояний обладает, по-видимому, низкой энергией. Хотя спектры радикалов HNO и HCF были получены [5, 26, 92],

ни для одного из них пока еще не установлено, что основное состояние относится к типу $^3\Sigma^-$ (или его аналогу в случае изогнутой конфигурации).

Таблица 10

Электронные конфигурации с низшей энергией линейных молекул типа HXY и соответствующие электронные состояния^{а)}

Молекула	Электронная конфигурация с низшей энергией	Результирующее состояние
HCC	. . . $\sigma^2 \sigma^2 \pi^3$	$^2\Pi$
HCN	. . . $\sigma^2 \sigma^2 \pi^4$	$1\Sigma^+$
HCO, HN_2	. . . $\sigma^2 \sigma^2 \pi^4 \pi$	$^2\Pi$
HCF, HNO	. . . $\sigma^2 \sigma^2 \pi^4 \pi^2$	$^3\Sigma^-, 1\Delta, 1\Sigma^+$
HNH	. . . $\sigma^2 \sigma^2 \pi^4 \pi^3$	$^2\Pi$
HOH	. . . $\sigma^2 \sigma^2 \pi^4 \pi^4$	$1\Sigma^+$

а) Из перечисленных молекул только о HCN известно, что она линейна в своем основном состоянии.

Негидриды. Чтобы вывести электронные конфигурации линейных трехатомных молекул или радикалов, не содержащих атомов водорода, следует рассмотреть корреляцию с разделенными атомами подобно тому, как это делалось для двухатомных молекул (рис. 16 и 17). На рис. 70 изображена корреляционная диаграмма орбитальных энергий для линейных молекул типа XY_2 , показывающая изменение энергии при переходе от больших межъядерных расстояний к малым. Действительному расположению орбиталей, которым следует пользоваться при определении электронных конфигураций этих молекул, соответствует примерно середина диаграммы. В табл. 11 даны электронные конфигурации основных и первых возбужденных состояний ряда важных линейных трехатомных свободных радикалов, а также соответствующие типы симметрии. Наблюдавшиеся состояния подчеркнуты. Из таблицы видно, что обнаружены многие из предсказанных состояний и что наблюдавшиеся основные состояния находятся в согласии с предсказанными. В табл. 12 приведены вращательные постоянные B_0 и частоты деформационных колебаний в основных состояниях указанных радикалов. В тех случаях, где это возможно, приводятся также межъядерные расстояния. Интересно отметить, что частота деформационного колебания возрастает от крайне низкого значения 63 см^{-1} для основного состояния радикала C_3 до значения 667 см^{-1} для молекулы CO_2 . По-видимому, это возрастание связано с заполнением орбитали $1\pi_g$.

Таблица 12

**Вращательные и колебательные постоянные основных состояний
линейных трехатомных молекул-негидридов**

Молекула	Состояние	ΔG , см ⁻¹	B_0 , см ⁻¹	r_0 , Å	$N^a)$
C ₃	$1\Sigma_g^+$	63,1	0,4305	1,277	12
CCN	2Π	(325)	0,3981	1,245	13
CNC	$2\Pi_g$	321	0,4535		
NCN	$3\Sigma_g^-$	(423)	0,3968	1,232	14
NCO	2Π	(539)	0,3894	$\left\{ \begin{array}{l} 1,155 \\ 1,185 \end{array} \right\}$ 1,182 1,265 1,177	15
N ₂ O ⁺	2Π	461,2	0,4116		
N ₃	$2\Pi_g$		0,4312		
BO ₂	$2\Pi_g$	464	0,3292		
CO ₂ ⁺	$2\Pi_g$		0,3804	1,162	16
CO ₂	$1\Sigma_g^+$	667,4	0,3902		

a) N — число валентных электронов.

Глава 4

НЕЛИНЕЙНЫЕ МНОГОАТОМНЫЕ РАДИКАЛЫ И ИОНЫ

А. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

1. Классификация

Подобно любой системе материальных точек молекула может иметь один или несколько *элементов симметрии*: плоскость симметрии, центр симметрии, ось симметрии порядка p . Каждому элементу симметрии соответствует *операция симметрии*: отражение в плоскости симметрии или в центре симметрии либо вращение на угол $360^\circ/p$ вокруг оси симметрии. Линейная молекула имеет бесконечное число элементов симметрии (любая плоскость, проходящая через межъядерную ось, является плоскостью симметрии) и, следовательно, бесконечное число типов симметрии молекулярных волновых функций (Σ^+ , Σ^- , Π , Δ , ...). Нелинейная молекула обладает конечным, обычно небольшим, числом элементов симметрии и, как следствие, конечным числом типов симметрии.

В системе жестко связанных (материальных) точек возможны лишь определенные комбинации элементов симметрии. Они называются *точечными группами*. Система точек только с одной плоскостью симметрии (другие элементы симметрии отсутствуют) принадлежит точечной группе, обозначаемой C_s . Такой симметрией обладает несимметричная нелинейная трехатомная молекула типа XYZ. Поскольку потенциальная энергия как электронов, так и ядер в такой системе остается неизменной при отражении в плоскости симметрии (обычно обозначаемой буквой σ), все молекулярные волновые функции должны быть либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к этой плоскости. Таким образом, существуют только два типа симметрии, т. е. два типа электронных состояний, которые обозначаются A' и A'' .

Симметричная нелинейная молекула типа XY_2 имеет две плоскости* симметрии σ_v и, как следствие, также ось симметрии второго порядка C_2 . Такая молекула принадлежит точечной группе C_{2v} . Эта точечная группа включает четыре различных типа симметрии в соответствии с четырьмя способами приписывания знаков плюс

* Существует договоренность располагать ось симметрии вертикально, поэтому плоскости симметрии называют *вертикальными плоскостями* и обозначают σ_v .

и минус двум отражениям в двух плоскостях симметрии. Эти типы, обозначаемые A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , определяются через *характеры*, приведенные в табл. 13, а.

Таблица 13

Типы симметрии и характеры точечных групп
 C_{2v} и C_{2h}

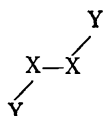
а					б				
C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	C_{2h}	I	$C_2(z)$	$\sigma_h(xy)$	i
A_1	+1	+1	+1	+1	A_g	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1	-1	A_u	+1	+1	-1	-1
B_1	+1	-1	+1	-1	B_g	+1	-1	-1	+1
B_2	+1	-1	-1	+1	B_u	+1	-1	+1	-1

В четырех столбцах в каждом случае показано поведение при четырех операциях симметрии; I — операция идентичности; $C_2(z)$ — поворот на 180° вокруг оси второго порядка, совпадающей с осью z ; $\sigma_v(xz)$ и $\sigma_v(yz)$ — отражения в «вертикальных» плоскостях xz и yz , $\sigma_h(xy)$ — отражение в «горизонтальной» плоскости xy ; i — инверсия (отражение в центре симметрии). Для точечной группы C_{2v} поведение по отношению к операции $C_2(z)$ можно определить из операций $\sigma_v(xz)$ и $\sigma_v(yz)$ простым перемножением соответствующих характеров. Аналогично для точечной группы C_{2h} характеры для операции $C_2(z)$ могут быть получены из характеров для операций $\sigma_h(xy)$ и i .

Нелинейная четырехатомная молекула типа X_2Y_2 может иметь плоскую *цис*-структуру



или плоскую *транс*-структуру



В первом случае она относится к только что рассмотренной точечной группе C_{2v} с электронными состояниями типов A_1 , A_2 , B_1 , B_2 . Во втором случае ось второго порядка перпендикулярна плоскости молекулы, которая теперь является единственной плоскостью симметрии σ_h («горизонтальная» плоскость). Наличие оси C_2 и плоскости σ_h означает, что существует также центр симметрии i . Такая комбинация элементов симметрии обозначается C_{2h} . В точечной группе C_{2h} , как и в C_{2v} , имеется четыре типа симметрии, обоз-

начаются они A_g, A_u, B_g, B_u . Индексы g и u указывают соответственно на симметрию или антисимметрию по отношению к центру симметрии, а A и B , как и прежде, — на симметрию или антисимметрию по отношению к операции C_2 . Характеристики четырех типов симметрии по отношению ко всем элементам симметрии приведены в табл. 13, б.

Если молекула типа X_2Y_2 неплоская, то точечная группа будет C_2 , в которой есть только два типа A и B в соответствии с симметрией и антисимметрией по отношению к повороту на 180° вокруг оси симметрии C_2 .

Для неплоской симметричной молекулы типа XY_3 точечная группа будет C_{3v} . Здесь имеется ось симметрии третьего порядка C_3 и три («вертикальные») плоскости симметрии σ_v , проходящие через эту ось. Из-за наличия оси третьего порядка существует один дважды вырожденный тип симметрии E , который в некоторых отношениях подобен типу Π линейных молекул. При выполнении операции симметрии C_3 волновая функция ψ не просто остается без изменения или меняет знак, а переходит в другую функцию. Однако все функции, полученные различными операциями симметрии, могут быть представлены в виде линейной комбинации двух функций; иными словами, имеет место двукратное вырождение. Два других типа симметрии точечной группы C_{3v} не вырождены, их свойства симметрии (характеры), как и для типа E , показаны в табл. 14. Для вырожденных типов симметрии характеры являются суммами диагональных членов в матрице, описывающей преобразования, которые соответствуют операциям симметрии.

Таблица 14

Типы симметрии и характеры
точечной группы C_{3v}

	I	$2 C_3 (z)$	$3 \sigma_v$
A_1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1
E	+2	-1	0

В плоских молекулах XY_3 существует дополнительная плоскость симметрии σ_h , перпендикулярная оси симметрии, с которой связано наличие некоторых других элементов симметрии. Волновые функции могут быть либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к плоскости σ_h , и это их поведение отмечается одним или двумя штрихами, добавляемыми к обозначениям типов симметрии точечной группы C_{3v} (табл. 14). Таким образом, в

этой точечной группе, обозначаемой D_{3h} , имеются типы симметрии $A_1', A_1'', A_2', A_2'', E', E''$.

При увеличении порядка осей симметрии появляется все больше и больше вырожденных типов симметрий ($E_1, E_2, E_3, \dots$), во многих отношениях аналогичных типам $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$ линейных молекул. Однако в отличие от последних число вырожденных типов симметрии у нелинейных молекул конечно (только E_1 и E_2 для осей пятого и шестого порядков, E_1, E_2, E_3 для осей седьмого и восьмого порядков и т. д.).

Электронный спин обуславливает *мультиплетность* электронных состояний, равную $2S + 1$. Если спин-орбитальное взаимодействие мало, то влияние спина можно учесть почти таким же образом, как это делалось в случае связи b по Гунду для двухатомных и линейных многоатомных молекул (стр. 47 и сл.). Так обычно можно поступать в случае нелинейных молекул, состоящих только из легких атомов. При сильном спин-орбитальном взаимодействии рассмотрение оказывается значительно более сложным. В частности, при четной мультиплетности необходимо пользоваться так называемыми двойными группами. Более подробное обсуждение таких случаев можно найти в [III].

2. Электронные конфигурации

Точно так же, как у двухатомных и линейных многоатомных молекул, для каждого электрона существуют орбитальные волновые функции (или, сокращенно, орбитали), описывающие движение электрона в поле фиксированных ядер и в усредненном поле других электронов. Как в случае линейных молекул, для обозначения орбиталей используются те же (только строчные) буквы, что и для обозначения типов симметрии. Другими словами, для молекул точечной группы C_s различают орбитали a' и a'' , для молекул точечной группы C_{2v} — орбитали a_1, a_2, b_1, b_2 , а для молекул точечной группы C_{3h} — орбитали a_g, a_u, b_g, b_u и т. д.

Приблизительное расположение орбиталей по энергии. В грубом приближении можно получить приблизительное расположение различных орбиталей по энергии из корреляции между объединенным атомом или молекулой и разделенными атомами почти таким же способом, как это было ранее описано для двухатомных и линейных многоатомных молекул. Следует, однако, иметь в виду, что для каждого типа молекул корреляция будет иной. Рассмотрим в качестве примера нелинейную молекулу типа XH_2 . На рис. 71 в крайней левой части схематически показаны энергии орбиталей объединенного атома, а в крайней правой части — разделенных атомов. Для такой молекулы из s -орбиталей объединенного атома или разделенных атомов образуются орбитали a_1 ; p -орбитали расщепляются на три орбитали: a_1, b_1 и b_2 , а d -орбитали — на пять

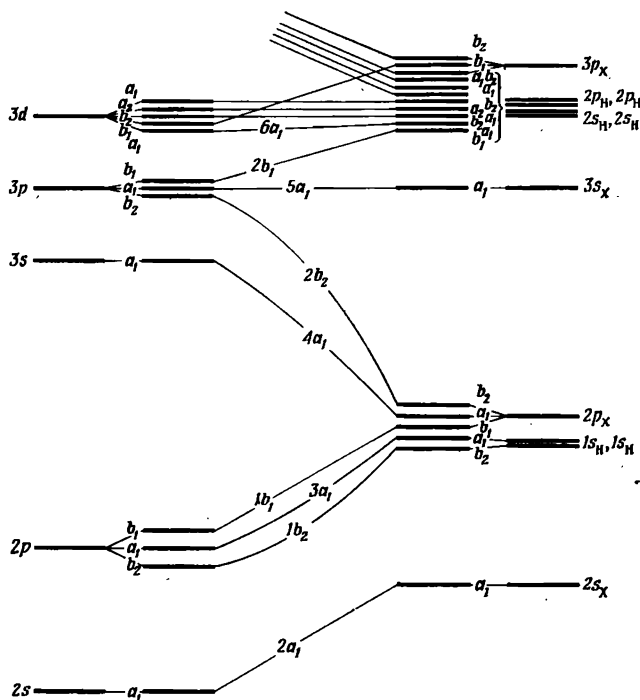
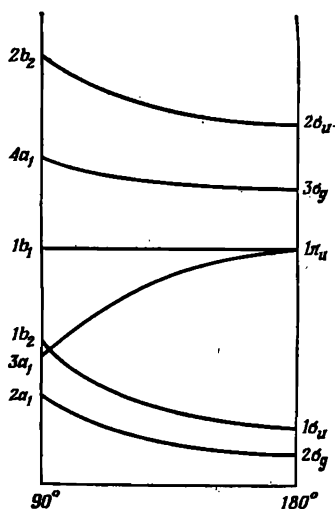


Рис. 71. Корреляция молекулярных орбиталей при больших и малых межъядерных расстояниях в изогнутых молекулах типа XH_2 (см. подпись к рис. 70).

орбиталей: a_1 , a_1 , a_2 , b_1 , b_2 . Поскольку молекула содержит два водородных атома, существуют две орбитали с одинаковой энергией, обозначенные $1s_H$ справа на рис. 71. При уменьшении межъядерного расстояния эти две орбитали дают две молекулярные орбитали с различными энергиями: одна из них симметрична, а другая антисимметрична по отношению к плоскости симметрии, перпендикуляр-

Рис. 72. Диаграмма Уолша для молекул типа XH_2 .

Показано изменение орбитальных энергий при переходе от изогнутой конфигурации (90°) к линейной. Орбиталь $1s$ атома X не приводится.



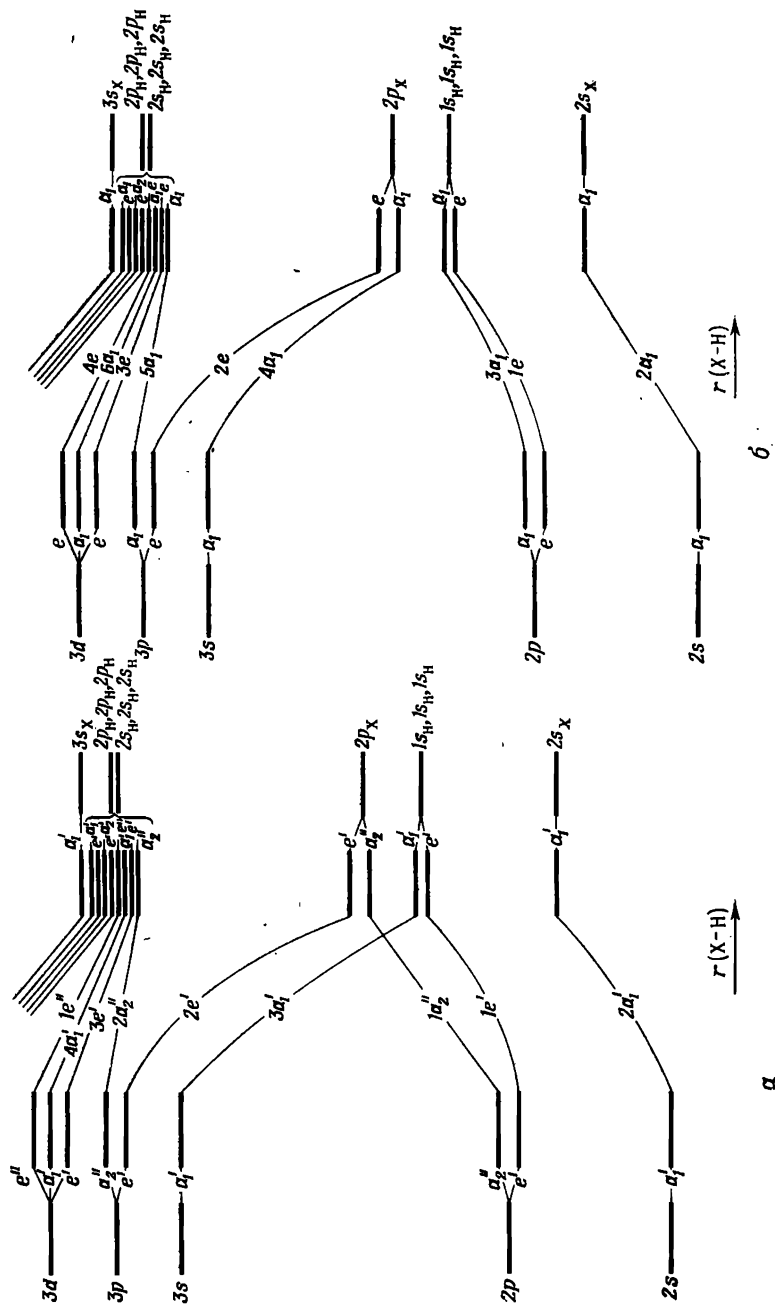


Рис. 73. Корреляция молекулярных орбиталей при больших и малых межъядерных расстояниях в плоских молекулах CH_3 (точечная группа D_{3h}) (а) и в неплоских молекулах CH_3 (точечная группа C_{3v}) (б).

ной плоскости молекулы, т. е. образуются орбитали a_1 и b_2 . При корреляции левой и правой частей рис. 71 следует соединять самую низкую орбиталь a_1 справа с самой низкой орбиталью a_1 слева, самую низкую орбиталь b_1 справа с самой низкой орбиталью b_1 слева и т. д. Таким образом, в центральной части рисунка в

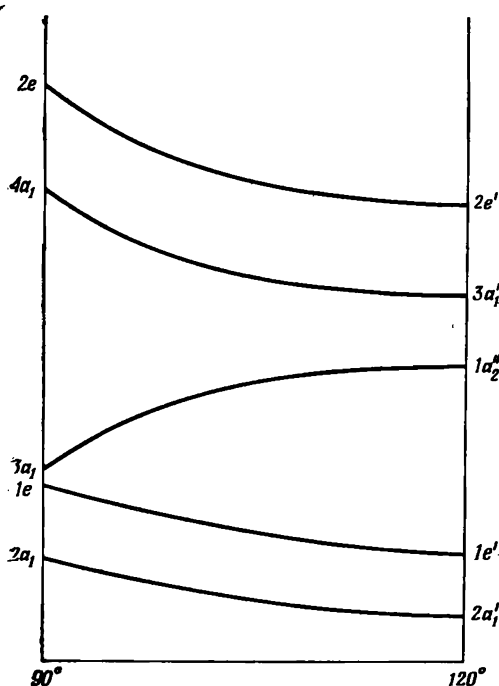


Рис. 74. Диаграмма Уолша для корреляции орбиталей неплоской и плоской молекул типа XH_3 .

На оси абсцисс отложен угол HXH . Орбиталь $1s$ атома X не приводится.

очень грубом приближении мы получим расположение молекулярных орбиталей для нелинейной молекулы XH_2 .

Если сравнить относительное расположение орбиталей на рис. 71 с ранее приводившимся расположением орбиталей для линейных молекул XH_2 , то можно построить диаграмму корреляции между линейными и нелинейными молекулами XH_2 . Такая диаграмма, впервые предложенная Уолшем [135] и поэтому часто называемая *диаграммой Уолша*, представлена на рис. 72. На этой диаграмме орбиталь σ_g линейной молекулы XH_2 коррелирует с орбиталью a_1 нелинейной молекулы XH_2 , а орбиталь σ_u — с орбиталью b_2 ; каждая π -орбиталь расщепляется на две: одну симметричную и другую антисимметричную по отношению к плоскости

молекулы. Для орбиталей π_u это приводит к корреляции с орбиталями $a_1 + b_1$, а для орбиталей π_g — с орбиталями $a_2 + b_2$.

В качестве второго примера рассмотрим корреляцию между плоскими и неплоскими молекулами XH_3 . На рис. 73 показана корреляция орбиталей при изменении межъядерных расстояний для каждого из этих двух случаев (подобно диаграмме на рис. 71). Здесь можно отметить, что каждая p -орбиталь объединенного атома или разделенных атомов расщепляется на орбитали a_1 и e в молекуле точечной группы C_{3v} и на орбитали a_2' и e' в молекуле точечной группы D_{3h} . Три эквивалентные орбитали $1s_H$ при увеличении межъядерных расстояний образуют орбитали a_1 и e (или a_1' и e'). В середине рис. 73,а и 73,б в грубом приближении дано относительное расположение орбиталей в плоских и неплоских молекулах XH_3 . Соединяя эти две диаграммы, мы получим диаграмму Уолша (рис. 74), на которой показана корреляция между плоскими и неплоскими молекулами. Аналогичные диаграммы могут быть построены и для других случаев, но здесь они подробно обсуждаться не будут (см. [III], стр. 325).

Молекулярные волновые функции и принцип Паули. Электронные молекулярные волновые функции ψ_e молекулы в очень грубом приближении могут быть представлены в виде произведения орбитальных функций φ_i отдельных электронов:

$$\psi_e = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \quad (126)$$

Тип симметрии этой электронной волновой функции может быть определен из так называемого *прямого произведения* типов симметрии отдельных орбитальных функций (что соответствует векторному методу определения типов состояний, образующихся из данной электронной конфигурации двухатомных молекул; стр. 33 и сл.). Однако при образовании прямого произведения, если имеются *эквивалентные* электроны, следует учитывать ограничения, вводимые принципом Паули. Для определения типа результирующих синглетных состояний большое значение имеет так называемое *симметричное произведение* типов симметрии, а для триплетных состояний — *антисимметричное произведение* (объяснение этих терминов можно найти в [III], стр. 25 и в элементарных курсах по теории групп).

Полный спин молекулы получается точно так же, как для двухатомных молекул, — он представляет собой сумму спиновых векторов отдельных электронов:

$$S = \sum s_i. \quad (127)$$

При нахождении результирующего спина также следует принимать во внимание принцип Паули. На невырожденной орбитали может находиться не более двух электронов, причем только с антипарал-

тельными спинами, так что в этом случае полный спин равен нулю. На дважды вырожденной орбитали может быть не более четырех электронов, и здесь полный спин равен нулю. Вообще полный спин всегда равен нулю для *замкнутых оболочек*, т. е. когда орбиталь содержит максимальное число электронов, допускаемое принципом Паули.

Типы состояний для различных электронных конфигураций с неэквивалентными электронами приведены в табл. 15 для некото-

Таблица 15

Электронные состояния для неэквивалентных электронов

Точечная группа	Электронная конфигурация	Результирующее состояние
C_{2v}	a_1	2A_1
	a_1a_1	$^1A_1, ^3A_1$
	a_1a_2	$^1A_2, ^3A_2$
	b_1b_2	$^1A_2, ^3A_2$
C_{3v}	e	2E
	a_1e	$^1E, ^3E$
	ee	$^1A_1, ^1A_2, ^1E, ^3A_1, ^3A_2, ^3E$
D_{3h}	$a_2'' e'$	$^1E'', ^3E''$
	$e'e''$	$^1A_1'', ^1A_2'', ^3E'', ^3A_1'', ^3A_2'', ^3E''$
	$a_1' e'e''$	$^2A_1'(2), ^2A_2'(2), ^2E'(2), ^4A_1', ^4A_2', ^4E'$

рых точечных групп и для ряда конфигураций с эквивалентными электронами в табл. 16. Как в случае двухатомных и линейных многоатомных молекул, замкнутые оболочки всегда приводят к полносимметричному типу и к суммарному спину $S = 0$, т. е. к синглетному состоянию. Для одиночного электрона на орбитали, расположенной вне замкнутой оболочки, образуется состояние того же типа, что и при наличии вообще только одного электрона на орбитали. Такое состояние будет дублетным. Для дважды вырожденных орбиталей, каждая из которых может содержать до четырех электронов, конфигурация из трех электронов приведет к состоянию того же типа, что и конфигурация из одного-единственного электрона на этой орбитали. Как показано в табл. 16, для двух электронов на дважды вырожденной орбитали возникают три состояния, аналогичные трем состояниям конфигурации π^2 линейных молекул.

Система термов, стабильность состояний и геометрическое строение. Система термов нелинейных молекул может быть полу-

Таблица 16

Состояния для эквивалентных электронов

Точечная группа	Электронная конфигурация	Результирующее состояние
C_{3v}	a_2	2A_2
	a_2^2	1A_1
	e	2E
	e^2	${}^1A_1, {}^1E, {}^3A_2$
	e^3	2E
	e^4	1A_1
D_{3h}	e'	${}^2E'$
	e'^2	${}^1A'_1, {}^1E', {}^3A'_2$
	e'^3	${}^2E'$
	e'^4	${}^1A'_1$
	e''	${}^2E''$
	e''^2	${}^1A'_1, {}^1E', {}^3A'_2$
	e''^3	${}^2E''$
	e''^4	${}^1A'_1$
C_{4v}	e	2E
	e^2	${}^1A_1, {}^1B_1, {}^1B_2, {}^3A_2$
	e^3	2E
	e^4	1A_1
C_6	e_1	2E_1
	e_1^2	${}^1A_1, {}^1E_2, {}^3A_2$
	e_1^3	2E_1
	e_1^4	1A_1
	e_2	2E_2
	e_2^2	${}^1A_1, {}^1E_2, {}^3A_2$
	e_2^3	2E_2
	e_2^4	1A_1
T_d	f_1	2F_1
	f_1^2	${}^1A_1, {}^1E, {}^1F_2, {}^3F_1$
	f_1^3	${}^2E, {}^2F_1, {}^2F_2, {}^4A_1$
	f_1^4	${}^1A_1, {}^1E, {}^1F_2, {}^3F_1$
	f_1^5	2F_1
	f_1^6	1A_1
	f_2	2F_2

Продолжение табл. 16

Точечная группа	Электронная конфигурация	Результирующее состояние
	f_2^2	$^1A_1, ^1E, ^1F_2, ^3F_1$
	f_2^3	$^2E, ^2F_1, ^2F_2, ^4A_2$
	f_2^4	$^1A_1, ^1E, ^1F_2, ^3F_1$
	f_2^5	2F_2
	f_2^6	1A_1

цена точно так же, как это ранее было сделано для двухатомных молекул. Сначала электроны разносятся по орбиталям с возможно более низкими энергиями и с учетом принципа Паули. Это дает основное состояние молекулы. Возбужденные состояния получаются при переводе самого внешнего электрона на все более высокие орбитали или при переводе электрона с одной из внутренних орбиталей на различные незанятые. В качестве примера в табл. 17 приводятся электронные конфигурации с низшей энергией и ближайшие к ним возбужденные конфигурации вместе с соответствующими электронными состояниями для тех же самых молекул XH_2 , для которых в табл. 9 были даны конфигурации в предположении линейности этих молекул; правда, теперь они считаются нелинейными. Известно, что из перечисленных молекул BH_2 , NH_2 и H_2O действительно нелинейны в своих основных состояниях, а молекула CH_2 линейна. Однако самое низкое предсказанное состояние нелинейной молекулы CH_2 (табл. 17) было обнаружено экспериментально и оказалось очень низко расположенным возбужденным состоянием. Вместе с состоянием 1B_1 (возбужденное состояние, табл. 17) это состояние получается из состояния $^1\Delta$, предсказанного для линейной молекулы CH_2 (табл. 9) (при переходе от линейной к нелинейной молекуле).

Стабильность различных электронных состояний молекулы, как и в случае двухатомных молекул (стр. 43), определяется числом связывающих электронов, т. е. электронов на орбиталях, энергия которых уменьшается при переходе от больших межъядерных расстояний к малым (ср. с корреляционными диаграммами на рис. 71 и 73). Подробнее этот вопрос обсужден в [III], гл. III, разд. 3(б).

Геометрическую конфигурацию молекул можно грубо предсказать на основании диаграмм Уолша. Например, как видно из рис. 72, молекула BeH_2 с четырьмя электронами вне K -оболочки должна быть линейной в основном состоянии, так как кривые энергии двух орбиталей этих четырех электронов имеют минимум при угле 180° . Дополнительный электрон в BH_2 должен занять орбиталь $3a_1$, для которой (рис. 72) при угле 90° имеется глубокий минимум.

Основные и первые возбужденные состояния некоторых нелинейных молекул типа XH_2 , полученные из электронных конфигураций

Молекула	Электронная конфигурация с низшей энергией и тип основного состояния	Электронная конфигурация и тип возбужденных состояний
BeH_2 BH_2	$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2$ $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)$	$1A_1$ $2A_1$ $\left\{ \begin{array}{l} \dots(1b_2)(3a_1) \\ \dots(1b_2)^2(1b_1) \\ \dots(1b_2)(3a_1)^2 \\ \dots(1b_2)^2(3a_1)(1b_1) \\ \dots(1b_2)^2(3a_1)(1b_1)^2 \\ \dots(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)(4a_1) \end{array} \right.$ $3B_2, 1B_2$ $2B_1$ $2B_2$ $3B_1, 1B_1$ $2A_1$ $3B_1, 1B_1$
CH_2 NH_2 H_2O	$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2$ $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)$ $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$	$1A_1$ $2B_1$ $1A_1$ $3B_1, 1B_1$ $2A_1$ $3B_1, 1B_1$

Основные и первые возбужденные состояния плоских молекул типа XH_3 , полученные из электронных конфигураций

Молекула	Электронная конфигурация с низшей энергией и тип основного состояния	Электронная конфигурация и тип возбужденных состояний
BH_3 CH_3 NH_3	$(1a_1')^2(2a_1')^2(1e')^4$ $(1a_1')^3(2a_1')^2(1e')^4(1a_2'')$ $(1a_1')^3(2a_1')^2(1e')^4(1a_2')^2$	$3E'', 1E''$ $2E'$ $2A_1'$ $3A_2', 1A_2'$ $\left\{ \begin{array}{l} \dots(2a_1')^2(1e')^3(1a_2'') \\ \dots(2a_1')^2(1e')^3(1a_2')^2 \\ \dots(2a_1')^2(1e')^4(3a_1') \\ \dots(2a_1')^2(1e')^4(1a_2')^2(3a_1') \end{array} \right.$

Это, скорее всего, приведет к перекомпенсации влияния двух других орбиталей с минимумами при 180° и к нелинейной конфигурации. В согласии с этими соображениями было найдено, что в основном состоянии молекулы ВН_2 угол между связями равен 131° [64].

На том же основании можно ожидать, что у молекулы СН_2 , имеющей на два электрона больше по сравнению с ВН_2 , угол между связями будет даже еще меньше, чем у ВН_2 . И действительно, было установлено, что в самом низком синглетном состоянии (табл. 17) угол между связями равен $102,4^\circ$ [63]. Однако один из двух электронов может быть также помещен на другую орбиталь ($1b_1$), коррелирующую с орбиталью $1\pi_u$ линейных молекул ХН_2 (рис. 72). Орбиталь $1b_1$ не оказывает никакого влияния на угол между связями. Конфигурация $3a_1 1b_1$ приводит к двум состояниям: 1B_1 и 3B_1 (табл. 17); в соответствии с правилом Гунда можно ожидать, что состояние 3B_1 будет обладать меньшей энергией. На основе диаграммы Уолша можно предположить, что в этом состоянии угол между связями должен быть приблизительно таким же, как у молекулы ВН_2 в ее основном состоянии, так как в обоих случаях на «связывающих» орбиталях $3a_1$ имеется только по одному электрону. На самом деле было найдено, что основным является состояние 3B_1 и что угол между связями очень близок к 180° ; следовательно, правильнее это состояние обозначить $^3\Sigma_g^-$.

В основном состоянии у молекулы NH_2 имеется на три электрона больше, чем у молекулы ВН_2 ; два из них должны занимать орбиталь $3a_1$, а третий — орбиталь $1b_1$. Поэтому на основе диаграммы Уолша можно ожидать, что молекула будет сильно изогнутой (подобно СН_2 в состоянии 1A_1) в согласии с экспериментальным значением угла $103,4^\circ$ [38].

На рис. 75 показано строение только что рассмотренных радикалов в основных и первых возбужденных состояниях по экспериментальным данным, а также строение дигидридов элементов — аналогов из следующего периода периодической системы.

Подобным образом можно рассматривать молекулы типа ХН_3 и на основе диаграммы Уолша (рис. 74) попытаться предсказать, какие молекулы будут плоскими и какие — неплоскими. В табл. 18 приведены электронные конфигурации основных и первых возбужденных состояний молекул ВН_3 , СН_3 и NH_3 в предположении, что они плоские. Из диаграммы Уолша видно, что только в случае ВН_3 можно сразу же сделать вывод, что молекула должна быть плоской в основном состоянии, так как все электроны заполняют орбитали с минимумами энергии при плоской конфигурации. Однако спектр молекулы ВН_3 пока еще не наблюдался. В основном состоянии молекулы NH_3 имеются два электрона на орбитали ($1a_2''$), которая стремится сделать молекулу неплоской. И действительно, хорошо известно, что молекула NH_3 в основном состоянии не-

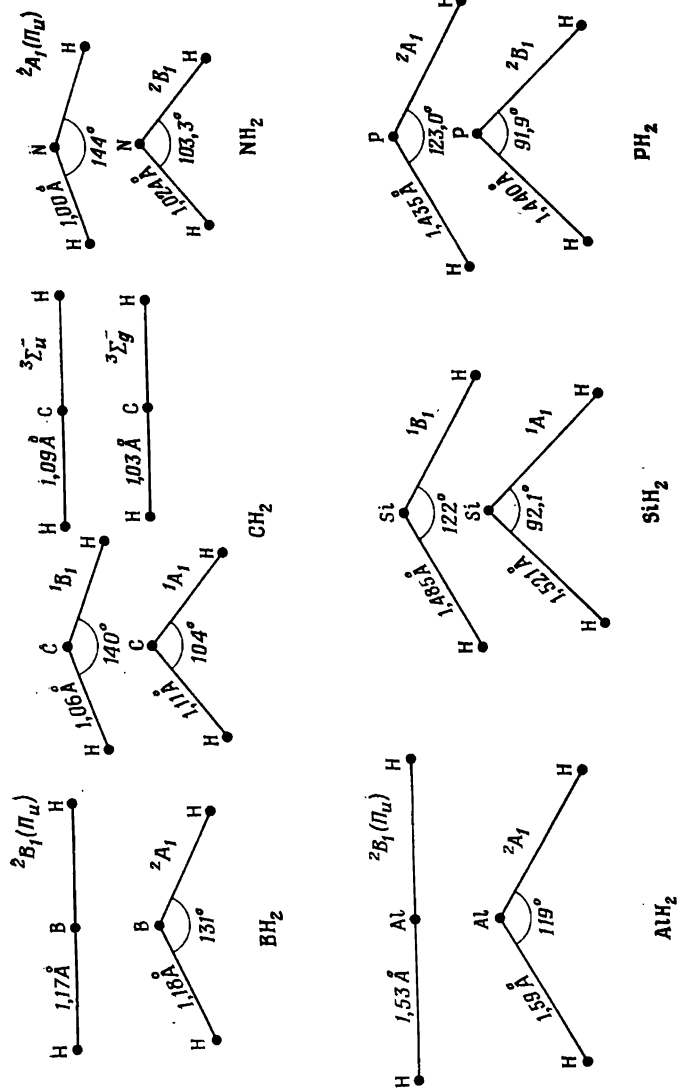


Рис. 75. Строение радикалов-дигидридов в их основных и первых возбужденных состояниях (экспериментальные данные).

Для CH_2 приведено строение как в синглетных, так и в триплетных состояниях; в действительности основное состояние относится к типу $^3\Sigma^-$. Для SiH_2 до сих пор наблюдались только синглетные состояния.

плоская. У радикала CH_3 , у которого на орбитали $1a_2''$ находится лишь один электрон, стремление стать неплоским сильно ослаблено. К настоящему времени собрано значительное число фактов, говорящих о плоском строении CH_3 в его основном состоянии, по крайней мере если учитывать нулевую энергию [57, 82]. Соответственно было установлено, что молекула NH_3 плоская в тех возбужденных состояниях, в которых с орбитали $1a_2''$ удален один электрон и когда на ней остается только один электрон [33].

По-видимому, небезынтересно рассмотреть электронную конфигурацию основного состояния радикала BH_4 и изоэлектронного с ним иона CH_4^+ . Предположив тетраэдрическое строение, получим конфигурацию

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1f_2)^5 {}^2F_2.$$

Однако вследствие эффекта Яна—Теллера (стр. 137 и сл.) результирующее состояние типа 2F_2 должно расщепиться на два состояния (2A_1 и 2E), если симметрия молекулы станет теперь C_{3v} . К этим двум состояниям можно прийти, если с самого начала считать, что указанные радикалы относятся к точечной группе* C_{3v} . До сих пор в лабораторных условиях не были получены спектры ни BH_4 , ни CH_4^+ , несмотря на многочисленные попытки. Оба радикала весьма интересны с химической точки зрения. Кроме того, были предположения, что ионы CH_4^+ существуют в межзвездной среде и что именно эти ионы обуславливают появление диффузных линий в спектре межзвездного пространства [58, 59].

Б. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ.

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

1. Невырожденные электронные состояния

Точно так же, как у линейных многоатомных молекул, колебательное движение нелинейной молекулы может быть представлено как результат наложения *нормальных колебаний*. В качестве иллюстрации на рис. 76 показаны нормальные колебания нелинейной молекулы XY_2 (точечная группа C_{2v}) и треугольной молекулы X_3 (точечная группа D_{3h}). Примером молекул первого типа может служить радикал BH_2 , уже упоминавшийся ранее (рис. 76, а). Ион H_3^+ служит примером молекул второго типа (рис. 76, б). В треугольных молекулах колебания, аналогичные колебаниям ν_2 и ν_3 в молекулах первого типа, являются взаимно вырожденными:

* Не исключено, что симметрия молекулы станет D_{2d} . Тогда в результате расщепления должны появиться состояния 2B_2 и 2E . Недавно Диксон [32а] показал расчетами *ab initio*, что так, вероятно, обстоит дело в случае иона CH_4^+ .

они могут быть преобразованы друг в друга вращением в одном и том же направлении всех векторов смещения атомов на 90° и поэтому происходят с одинаковой частотой $\nu_2(e')$ (подобно деформационному колебанию линейной молекулы типа XY_2). Вырожденные колебания существуют у всех молекул, имеющих оси симметрии

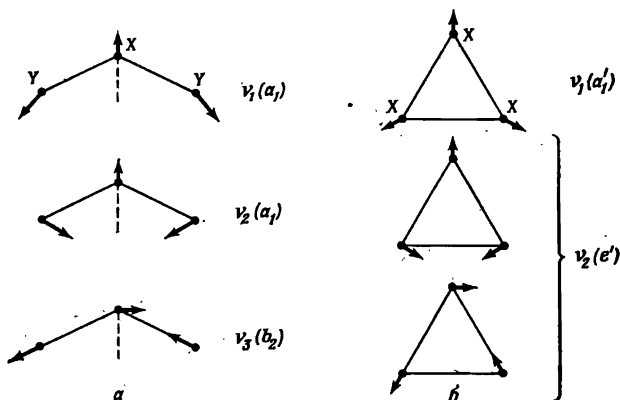


Рис. 76. Нормальные колебания нелинейных молекул типа XY_2 (а) и треугольных молекул типа X_3 (б).

выше второго порядка, и отсутствуют у молекул, не имеющих таких осей симметрии. У последних молекул может быть только случайное совпадение частот каких-либо колебаний.

Колебательные уровни нелинейной многоатомной молекулы в невырожденном электронном состоянии описываются выражением

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{k \geq i} \sum_i x_{ik} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \times \\ \times \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \dots + \sum_{k \geq i} \sum_i g_{ik} l_i l_k, \quad (128)$$

в котором $l_i = 0$ для невырожденных колебаний ($d_i = 1$). При возбуждении вырожденных колебаний* ($d_i = 2$)

$$l_i = v_i, \quad v_i - 2, \quad v_i - 4, \quad \dots, \quad 1 \quad \text{или} \quad 0. \quad (129)$$

Это квантовое число l_i аналогично квантовому числу l_i колебательного момента количества движения в линейных молекулах, но

* Здесь мы ограничиваемся рассмотрением только дважды вырожденных колебаний. Трижды вырожденные колебания происходят лишь в молекулах с кубической симметрией. До сих пор, однако, спектры радикалов с такой симметрией не наблюдались.

теперь колебательный момент количества движения относительно оси симметрии не просто равен $l_i \hbar / 2\pi$, а дается выражением

$$l_i \zeta_i \frac{\hbar}{2\pi}, \quad (130)$$

где ζ_i — параметр, зависящий от геометрии молекулы и силовых постоянных. Его значение находится всегда между -1 и $+1$.

Как и прежде, колебательная волновая функция в первом приближении записывается в виде

$$\psi_v = \psi_{v_1} \psi_{v_2} \dots \psi_{v_n}, \quad (131)$$

где ψ_{v_i} — волновые функции, соответствующие различным нормальным колебаниям. Поэтому колебательный тип симметрии получают как произведение типов симметрии волновых функций ψ_{v_i} . Для полносимметричного колебания (например, v_1 на рис. 76, а или 76, б) функции ψ_{v_i} полносимметричны для всех значений v_i . Однако для неполносимметричных невырожденных колебаний (например, v_3 на рис. 76, а) функции ψ_{v_i} полносимметричны для четных значений v_i и обладают тем же типом симметрии, что и нормальное колебание для нечетных значений v_i . Так, в случае нелинейной молекулы XY_2 колебательные уровни колебания $v_3(b_2)$ с $v_3 = 0, 1, 2, 3, \dots$ имеют соответственно типы симметрии

$$A_1, B_2, A_1, B_2, \dots$$

Аналогичная картина наблюдается и в других случаях.

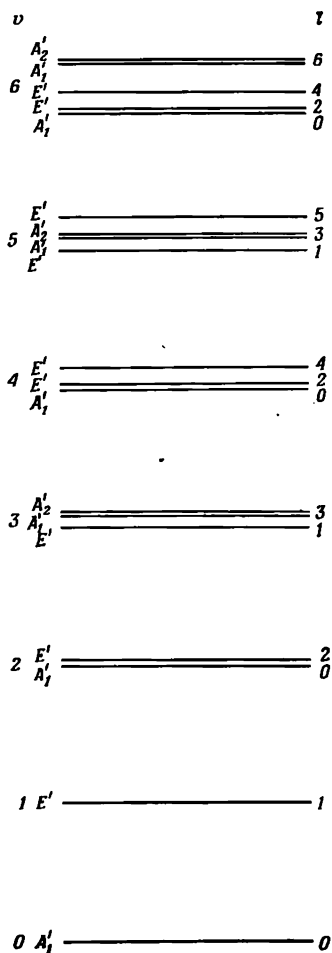


Рис. 77. Расщепление верхних колебательных уровней вырожденного колебания (типа e') молекулы точечной группы D_{3h} .

Эту схему уровней можно использовать и для дважды вырожденных колебаний в молекулах других точечных групп при внесении соответствующих изменений в обозначения типов симметрии; например, для точечной группы C_{3v} следует везде опустить штрихи.

При возбуждении вырожденных колебаний ситуация несколько сложнее (как и у линейных молекул) в том отношении, что при $v_i > 1$ появляется несколько компонент колебательного уровня. Для колебания типа e' молекулы точечной группы D_{3h} они показаны на рис. 77. Эта схема может относиться, например, к колебанию ν_2 на рис. 76, б. Ею можно также пользоваться для вырожденных колебаний молекул точечной группы C_{3v} , но при этом следует опустить штрихи в обозначениях типов симметрии. Подробнее эти вопросы рассматриваются в [III], стр. 141 и сл.

Как и прежде, электронно-колебательная волновая функция в первом приближении дается выражением

$$\psi_{ev} = \psi_e(q, 0) \psi_v(Q), \quad (132)$$

где $\psi_e(q, 0)$ — электронная волновая функция для равновесной конфигурации ($Q = 0$). В соответствии с выражением (132) электронно-колебательный тип симметрии есть прямое произведение электронного и колебательного типов симметрии. Это прямое произведение образуется тем же способом, что и раньше. Так, в электронном состоянии B_1 молекулы точечной группы C_{2v} , если однократно возбуждено колебание типа B_2 (например, ν_3 на рис. 76, а), электронно-колебательный тип симметрии будет $B_1 \times B_2 = A_2$.

2. Вырожденные электронные состояния

Электронно-колебательные типы симметрии. В вырожденном электронном состоянии при возбуждении вырожденных колебаний у каждого колебательного уровня появляется несколько подуровней. Например, для молекулы точечной группы D_{3h} в электронном состоянии E'' при возбуждении вырожденного колебания $\nu_2(e')$ (рис. 76, б) существуют следующие подуровни:

для $v_2 = 0$: E'' ,

$$v_2 = 1: A_1' + A_2' + E'',$$

$$v_2 = 2: E'' + A_1' + A_2' + E'',$$

$$v_2 = 3: A_1' + A_2' + E'' + 2E''. \quad (133)$$

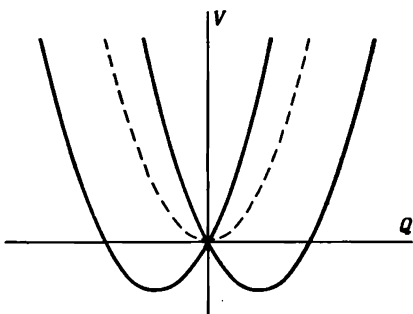
Таким образом, если принять во внимание электронно-колебательное взаимодействие, то будет столько подуровней, сколько существует электронно-колебательных типов симметрии для каждого колебательного уровня. Следует, однако, подчеркнуть, что электронно-колебательное взаимодействие не может вызвать дальнейшего расщепления вырожденных электронно-колебательных уровней; в частности, самый низкий колебательный уровень всегда остается одиночным с той же степенью вырождения, что и электронное состояние, независимо от величины электронно-колебательного взаимодействия. Лишь взаимодействие с вращением (электронно-

колебательно-вращательное взаимодействие) может снять это вырождение. Такое электронно-колебательно-вращательное расщепление аналогично Λ -удвоению линейных молекул.

Теорема Яна—Теллера. Чтобы получить величину электронно-колебательного расщепления, следует рассмотреть расщепление потенциальной функции для неполносимметричных смещений ядер. При некоторых смещениях такого типа происходит то же самое, что и в линейных молекулах (стр. 94 и сл.), и, как показали

Рис. 78. Поперечное сечение потенциальной поверхности нелинейной молекулы в вырожденном электронном состоянии при сильном электронно-колебательном взаимодействии.

Q представляет собой неполносимметричную (обычно вырожденную) нормальную координату, с которой связано сильное взаимодействие типа Яна—Теллера. Потенциальная функция в отсутствие электронно-колебательного взаимодействия изображена пунктирной кривой.



Ян и Теллер [75], всегда имеется по крайней мере одна неполносимметричная нормальная координата, для которой расщепление потенциальной функции таково, что вместо двух совпадающих минимумов существует два отдельных минимума при ненулевом значении этой нормальной координаты. Другими словами, если представить графически потенциальную энергию как функцию такой нормальной координаты, то две результирующие потенциальные кривые пересекаются под некоторым углом в точке, соответствующей первоначальному равновесному положению (рис. 78).

На рис. 78 потенциальная поверхность изображена только в одной проекции. Действительно, для молекулы с осью симметрии третьего порядка (например, молекулы CH_3I) у потенциальной функции должно быть три минимума в плоскости, перпендикулярной оси симметрии. Это показано на контурной диаграмме на рис. 79. Как видно из рисунка, в случае молекулы CH_3I в вырожденном электронном состоянии атом иода при равновесной конфигурации молекулы не будет находиться на оси симметрии; скорее всего, будет три эквивалентных равновесных положения, несколько удаленных от оси. При этом потенциальная функция как целое все еще сохраняет симметрию C_{3v} . Если минимумы глубокие, т. е. если очень велика энергия, необходимая для перевода молекулы из одного минимума в другой, то молекулу в большинстве случаев можно считать асимметричной, т. е. принадлежащей точечной группе C_s . Если же электронно-колебательное взаимодействие слабое, то для перевода молекулы из одного миниму-

ма в другой требуется небольшая энергия, как и для того, чтобы фигуративная точка совершала движение по всей симметричной потенциальной поверхности. В этом случае лучше считать молекулу симметричной и рассматривать изменения уровней энергии

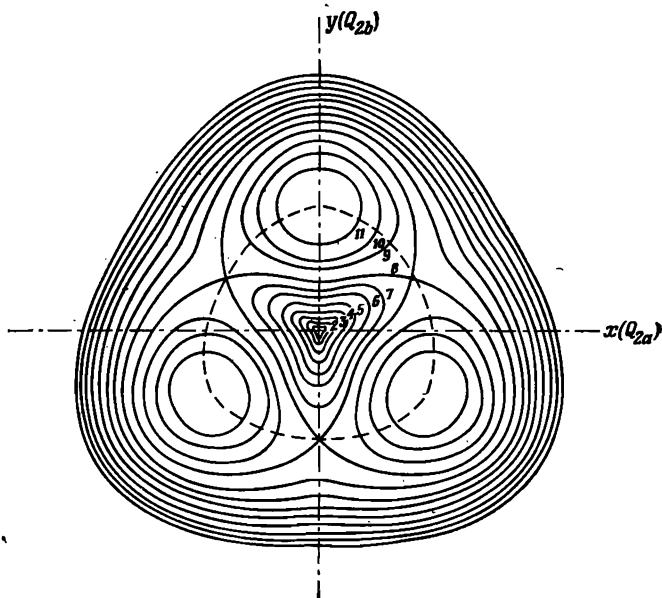


Рис. 79. Контурная диаграмма нижней части потенциальной поверхности молекулы точечной группы C_{3v} (или D_{3h}) в вырожденном электронном состоянии.

Q_{2a} и Q_{2b} —две взаимно перпендикулярные компоненты вырожденной нормальной координаты.

такой симметричной системы как возмущения, обусловленные электронно-колебательным взаимодействием.

Электронно-колебательные уровни энергии. Расщепление потенциальной поверхности в вырожденном электронном состоянии носит название *статического эффекта Яна—Теллера*. Расщепление колебательных уровней, вызванное этим эффектом, называется *динамическим эффектом Яна—Теллера*. Чтобы определить эти электронно-колебательные уровни энергии, необходимо решить уравнение Шредингера с потенциальной функцией типа, изображенного на рис. 79. Это было выполнено рядом авторов (см. [III], стр. 49 и сл.). Было установлено, что происходит расщепление на столько электронно-колебательных уровней, сколько типов симметрии имеется в группах (133) и в аналогичных группах для других случаев. Часто делается упрощающее предположение, что можно пренебречь максимумами между минимумами, расположенными

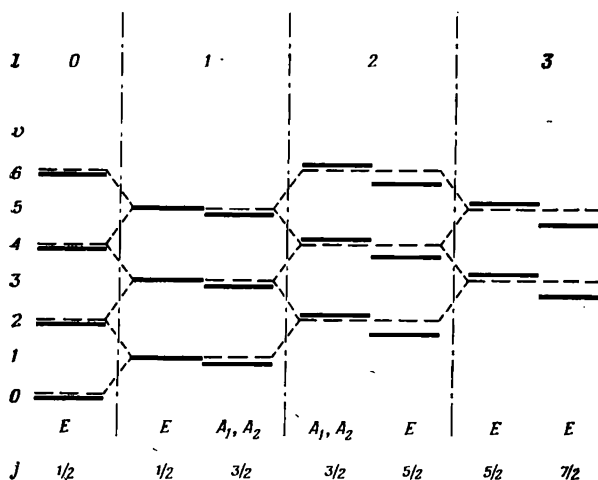


Рис. 80. Уровни энергии вырожденного колебания в вырожденном электронном состоянии молекулы точечной группы C_{3v} (или D_{3h}) при слабом электронно-колебательном взаимодействии.

Сплошные линии обозначают уровни электронно-колебательной энергии. Для сравнения пунктирными линиями показаны соответствующие уровни, если не учитывается электронно-колебательное взаимодействие. Пairs уровней A_1 , A_2 в этом приближении не расщеплены.

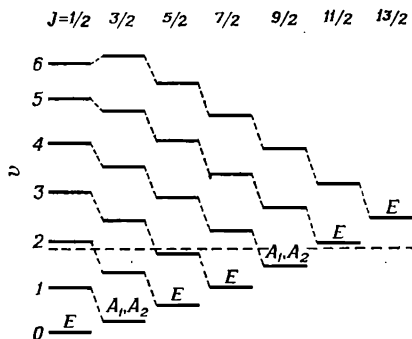


Рис. 81. Уровни энергии вырожденного колебания в вырожденном электронном состоянии молекулы точечной группы C_{3v} (или D_{3h}) при сильном электронно-колебательном взаимодействии.

Уровни с одинаковыми значениями ν соединены наклонными пунктирными линиями. Горизонтальная пунктирная линия обозначает энергию потенциального минимума в отсутствие электронно-колебательного взаимодействия. Тип электронно-колебательных состояний один и тот же для всех уровней одного столбца.

на пунктирной линии на рис. 79, и что существует почти круговой «желоб», в котором движется фигуративная точка при колебаниях атомов в молекуле. При этом упрощающем предположении электронно-колебательные уровни A_1 и A_2 , которые должны были появиться в соответствии с выражениями (133), оказываются нерасщепленными. Расщепление же других уровней из-за электронно-колебательных взаимодействий происходит нормально.

Для молекулы типа X_3 в электронном состоянии E' и при очень слабом электронно-колебательном взаимодействии Чайлд [17] вывел следующую формулу для энергии электронно-колебательных уровней при возбуждении вырожденного колебания ν_2 :

$$G(\nu_2, l) = \omega_2(\nu_2 + 1) \mp 2D\omega_2(l \pm 1). \quad (134)$$

В этой формуле величина $D\omega_2$ представляет собой глубину «рва» («желоба») по отношению к максимуму в центре (рис. 79). Согласно формуле (134), для каждого значения l существует по два уровня, которые можно отличить друг от друга по значению квантового числа $j = l \pm 1/2$ [при $l = 0$ имеется только один уровень, соответствующий верхним знакам в формуле (134)]. На рис. 80 показаны результирующие уровни, полученные по этой формуле при $D = 0,04$.

Формула (134) справедлива только для значений $D < 0,05$. Точной формулы для больших значений D не существует, однако Лонге-Хиггинс, Эпик, Прайс и Зак [86] провели численные расчеты уровней энергии для ряда значений D . На рис. 81 приведены их результаты для $D = 2,5$. Можно видеть, что электронно-колебательная структура довольно сложная. Группы уровней, связанных с различными колебательными квантовыми числами ν (соединенные наклонными пунктирными линиями), накладываются друг на друга. В отсутствие электронно-колебательного взаимодействия и в гармоническом приближении такие группы сливаются в одиночные уровни. Заметим, однако, что вырожденные электронно-колебательные уровни и, в частности, уровень $\nu = 0$ не расщеплены. При этом не имеет значения, велико или мало электронно-колебательное взаимодействие.

В. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ. ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В нелинейной молекуле в отличие от линейной нет оси, относительно которой момент инерции был бы исчезающе малым. Всегда имеется три взаимно перпендикулярных направления, относительно которых моменты инерции принимают максимальное или минимальное значение. Эти направления называются *главными осями*. Соответствующие моменты инерции (именуемые главными

моментами инерции) обозначаются I_A , I_B , I_C , где I_A — наименьший, а I_C — наибольший момент инерции. Если молекула имеет ось симметрии, то она является главной осью. Если в молекуле существует плоскость симметрии, то должна быть главная ось, перпендикулярная этой плоскости.

Если два главных момента инерции равны между собой, то система материальных точек называется *симметричным волчком* — *вытянутым* симметричным волчком при $I_B = I_C$ и *сплюснутым* симметричным волчком при $I_A = I_B$. Если равны между собой все три главных момента инерции, то получаем *сферический* волчок. В наиболее общем случае ($I_A \neq I_B \neq I_C$) волчок называется *асимметричным*.

Если в молекуле имеется ось симметрии выше второго порядка, то молекула обязательно будет симметричным волчком. Однако молекулы с более низкой симметрией могут быть симметричными волчками из-за случайного совпадения двух главных моментов инерции. Примером может служить молекула H_2S_2 [139].

При дальнейшем обсуждении вращательных уровней нелинейных молекул будут рассмотрены молекулы типа только симметричного и асимметричного волчков, так как спектры свободных радикалов, относящихся к сферическим волчкам, пока еще не наблюдались.

1. Молекулы типа симметричного волчка

Невырожденные колебательные уровни в невырожденных синглетных электронных состояниях. В синглетных электронных состояниях выражение для вращательной энергии молекул типа симметричного волчка с учетом центробежного искажения имеет вид

$$F_v(J, K) = B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 - D_K K^4 - \\ - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_J J^2(J+1)^2. \quad (135)$$

Здесь, как обычно, J — квантовое число полного момента количества движения J , а K — квантовое число составляющей вектора J в направлении оси волчка. На рис. 82 приведена соответствующая векторная диаграмма. Если в случае линейных и двухатомных молекул момент количества движения относительно оси волчка (Λ) обусловлен только движением электронов, то теперь он обусловлен движением тяжелых ядер. За исключением этого различия и присутствия членов, учитывающих центробежное искажение, уравнение (135) идентично уравнению (42) для линейных молекул.

Вращательные постоянные B_v и A_v в выражении (135) записываются в виде

$$B_v = B_e - \sum \alpha_i^B \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \dots, \quad (136)$$

$$A_v = A_e - \sum \alpha_i^A \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \dots, \quad (137)$$

где

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_B^e}, \quad A_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_A^e} \quad (138)$$

— равновесные вращательные постоянные, а I_A^e и I_B^e — значения моментов инерции для равновесной конфигурации. Соотношение

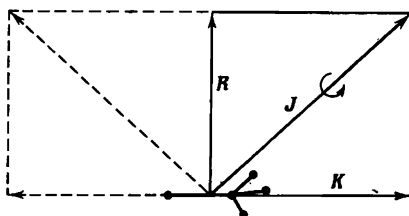


Рис. 82. Векторная диаграмма молекулы типа симметричного волчка. Изображенная пунктирными линиями векторная диаграмма соответствует движению с точно той же энергией, что и диаграмма, изображенная сплошными линиями.

(136) то же самое, что и приводившееся ранее для линейных многоатомных молекул соотношение (106), а выражение (137) аналогично выражению для вращательной постоянной A_v , которая соответствует моменту инерции относительно оси волчка. Квантовое число K может принимать значения 0, 1, 2, ..., а квантовое число J принимает значения

$$J = K, K + 1, K + 2, \dots \quad (139)$$

Члены, учитывающие центробежное искажение [$-D_K K^2 - D_J K J(J+1)K^2 - D_J J^2(J+1)^2$], в уравнении (135) обычно очень малы по сравнению с членами с B_v и A_v , и в дальнейшем мы будем ими пренебрегать. На рис. 83 приводится диаграмма уровней энергии в соответствии с уравнением (135) для вытянутого и сплюснутого симметричных волчков. У вытянутого волчка $B = C$, как это и предполагалось в формуле (135), а у сплюснутого волчка $A = B$, и в формуле (135) постоянную A следует заменить на C .

Вырожденные колебательные уровни в невырожденных синглетных электронных состояниях. При вращении молекулы вокруг оси симметрии с ростом квантового числа K происходит расщепление вырожденных колебательных уровней из-за кориолисовых сил, возникающих во вращающейся молекуле, и наличия колебательного момента. Момент количества движения относитель-

но оси симметрии состоит теперь из двух компонент: колебательной части, равной $\zeta_v (h/2\pi)$, и вращательной части, равной $K_r (h/2\pi)$. Таким образом, имеем

$$K = K_r \pm \zeta_v. \quad (140)$$

Вклад во вращательную энергию, обусловленный вращением вокруг оси симметрии, равен $A_v K_r^2$ или

$$A_v (K \mp \zeta_v)^2 = A_v K^2 \mp 2A_v \zeta_v K + A_v \zeta_v^2. \quad (141)$$

Это выражение следует подставить вместо члена $A_v K^2$ в формулу (135). Обобщая на случай возбуждения нескольких вырожденных нормальных колебаний и пренебрегая последним членом $A_v \zeta_v^2$ в

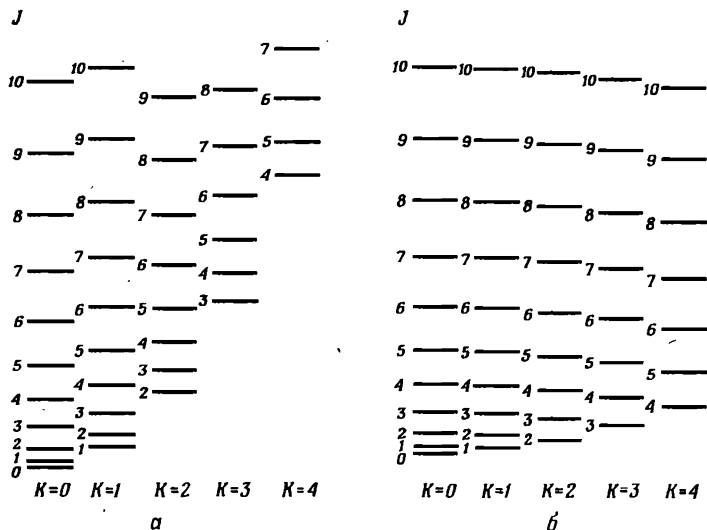


Рис. 83. Вращательные уровни энергии вытянутого (а) и сплюснутого (б) симметричных волчков в невырожденном электронно-колебательном состоянии.

Уровни объединены по столбцам в соответствии с их значениями K .

формуле (141), который постоянен для данного колебательного уровня, можно вместо выражения (135) получить формулу (если опустить члены, учитывающие центробежное искажение)

$$F_v(J, K) = B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 - 2A_v \sum (\pm l_i \zeta_i) K. \quad (142)$$

Согласно уравнению (130), здесь каждое вырожденное колебание вносит свой вклад в значение ζ_v , равный $l_i \zeta_i$. На рис. 84 изображены вращательные уровни энергии, вычисленные по формуле

(142) для значения $\sum(\pm l_i \zeta_i) = 0,4$. Отличие от рис. 83 заключается в том, что все вращательные уровни с $K \neq 0$ расщеплены на два. При этом величина расщепления постоянна для данного значения K (в принятом приближении) и линейно возрастает с ростом K . Уровни, соответствующие положительному знаку в формуле (142),

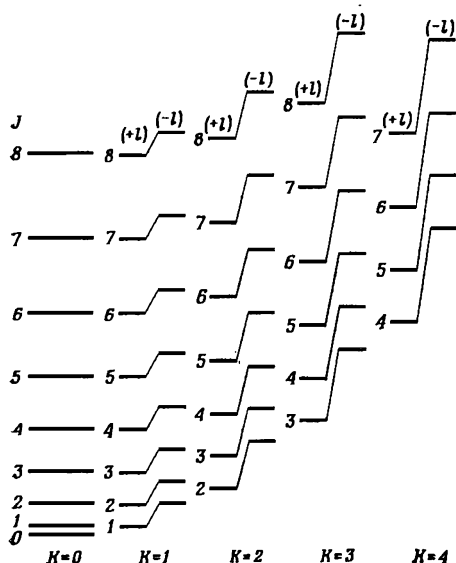


Рис. 84. Вращательные уровни энергии вытянутого симметричного волчка в вырожденном электронно-колебательном состоянии с $\zeta_v = 0,4$. Вместо каждого одиночного уровня с $K \neq 0$ (рис. 83) теперь имеются по два уровня, обозначенные $(+l)$ и $(-l)$, расщепление ко. орых линейно увеличивается с ростом K .

называются $(+l)$ -уровнями, а соответствующие отрицательному знаку — $(-l)$ -уровнями.

Вырожденные электронные состояния. В вырожденном электронном состоянии электронный момент относительно оси симметрии имеет значение $\zeta_e(h/2\pi)$. Во вращающейся молекуле этот момент взаимодействует с моментом K . Следовательно, в формулу (135) необходимо включить член, аналогичный последнему члену в формуле (142). При $v = 0$ этот член имеет вид

$$\mp 2A_v \zeta_e K. \quad (143)$$

Если в вырожденном электронном состоянии возбуждаются вырожденные колебания, то следует учитывать *полный электронно-колебательный момент*, который в первом приближении может быть записан в виде

$$\zeta_t = \zeta_e \pm \zeta_v. \quad (144)$$

Поэтому в каждом вырожденном электронно-колебательном состоянии имеет место кориолисово расщепление первого порядка, но причина этого расщепления носит отчасти электронный, а от-

части колебательный характер. Соотношение (144) применимо только при очень слабом электронно-колебательном взаимодействии. В случае сильного взаимодействия должны применяться гораздо более сложные выражения, которые для молекул типа X_3 были рассмотрены Чайлдом и Лонге-Хиггинсом [18] (см. также [III], стр. 67).

Мультиплетные электронные состояния. Для невырожденных электронных состояний вообще существует связь, аналогичная случаю связи b по Гунду. Иными словами, полный момент количества движения J является суммой вращательного момента без учета спина N и спина S , т. е.

$$J = N + S,$$

а соответствующие квантовые числа связаны между собой соотношением

$$J = N + S, \quad N + S - 1, \quad \dots, \quad |N - S|. \quad (145)$$

Формулы, описывающие расщепления, в этом случае несколько сложнее, чем для двухатомных и линейных многоатомных молекул, и здесь обсуждаться не будут (см. [III], стр. 88 и 90). В вырожденных электронных состояниях мультиплетное расщепление еще никем подробно не рассматривалось.

Свойства симметрии вращательных уровней. Как и в случае двухатомных и линейных многоатомных молекул, различают *положительные* (+) и *отрицательные* (—) вращательные уровни в зависимости от того, остается ли без изменения полная волновая функция или она меняет знак на обратный при отражении в начале координат. Однако у неплоских молекул такая инверсия приводит к различным геометрическим конфигурациям. Поэтому как сумма, так и разность волновых функций, соответствующих двум конфигурациям, являются решениями уравнения Шредингера, и имеет место двукратное вырождение: один из уровней «положительный», другой — «отрицательный». Только когда потенциальный барьер между двумя конфигурациями невелик (как в NH_3), происходит снятие вырождения и расщепление уровней. В этом случае становится важным *свойство симметрии* (+ или —). У плоских молекул вращательные уровни также обладают либо свойством +, либо свойством —, но это различие несущественно, так как обычно имеются другие свойства симметрии, эквивалентные свойству симметрии (+ или —).

Тип симметрии электронно-колебательно-вращательной волновой функции ψ_{evr} должен быть одним из типов, содержащихся в точечной группе, к которой относится молекула. Иными словами, у молекулы точечной группы C_{3v} электронно-колебательно-вращательные типы симметрии могут быть только A_1 , A_2 или E ; аналогично у молекулы точечной группы D_{3h} типы могут быть только

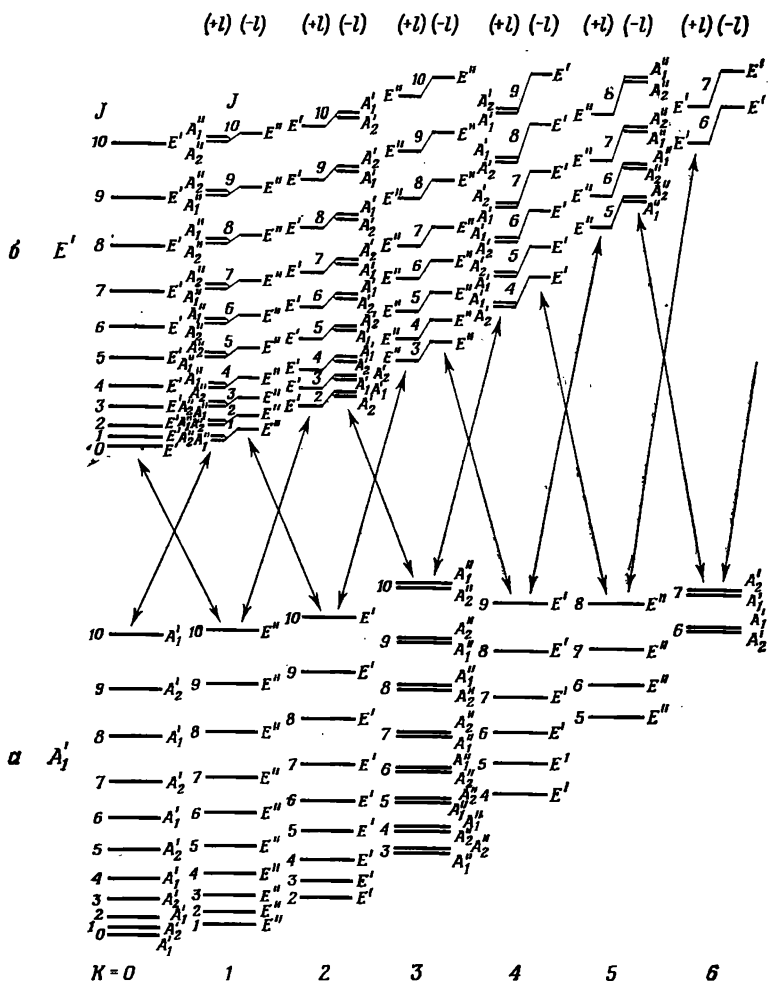


Рис. 85. Вращательные уровни энергии для электронно-колебательных состояний A_1' и E' молекул точечной группы D_{3h} с обозначением электронно-колебательно-вращательных типов.

Наклонные стрелки показывают переходы для перпендикулярных полос (стр. 166). Если отбросить все штрихи в индексах, то можно получить соответствующую диаграмму для молекул точечных групп C_{3v} или D_3 .

$A_1', A_2', A_1'', A_2'', E'$ или E'' . На рис. 85 приводятся свойства симметрии вращательных уровней молекулы точечной группы D_{3h} в электронно-колебательных состояниях A_1' и E' . Если спин одинаковых ядер равен нулю, то появятся вращательные уровни только типа A_1' (типа A_1 для точечной группы C_{3v}), все остальные будут отсутствовать. Это аналогично тому, что в гомоядерной двухатомной молекуле с ядерным спином $I = 0$ существуют лишь симметричные (s) уровни. Если же спин одинаковых ядер $I = 1/2$, то будут также присутствовать уровни как типа A_2 , так и типа E с отношением статистических весов 2 : 1. То же самое относится и к точечной группе D_{3h} , причем не имеет значения, один или два штриха содержатся в обозначении типа симметрии. При $I = 1$ будут существовать все три типа вращательных уровней с отношением статистических весов 10 : 1 : 8 соответственно для типов A_1 , A_2 и E . Таким образом, наблюдается очень заметное и характерное чередование статистических весов вращательных уровней, отличающееся от чередования у двухатомных и линейных многоатомных молекул.

Удвоение l -типа. Как можно видеть из рис. 85, при $K = 3, 6, 9, \dots$ в полносимметричном электронно-колебательном состоянии (типа A_1'), а также у $(+l)$ -уровней при $K = 1, 4, 7, \dots$ и $(-l)$ -уровней при $K = 2, 5, 8, \dots$ в вырожденном состоянии (типа E') всегда имеется по два вращательных уровня для данного значения J : один уровень типа A_1 , другой — типа A_2 . В принципе расщепление на такие пары уровней происходит всегда, однако достаточно большим и легко наблюдаемым расщепление бывает только для уровней с $K = 1$ в электронно-колебательном состоянии E (рис. 85, б). В данном случае расщепление описывается выражением

$$\Delta\nu = q_J J(J+1). \quad (146)$$

Это удвоение совершенно аналогично l -удвоению в линейных многоатомных молекулах. В обоих случаях расщепление обусловлено взаимодействием колебательного момента (l) с полным вращательным моментом количества движения (J).

В вырожденном электронном состоянии подобное расщепление происходит, даже если не возбуждены вырожденные колебания. Оно связано с наличием электронного момента количества движения (ζ_e) и называется *удвоением j -типа*

2. Молекулы типа асимметричного волчка

Общие формулы вращательной энергии. Для асимметричного волчка ($I_A \neq I_B \neq I_C$) уровни вращательной энергии (без учета членов центробежного искажения) могут быть представлены в виде

$$F_v(J_\tau) = \frac{1}{2} (B_v + C_v) J(J+1) + \left[A_v - \frac{1}{2} (B_v + C_v) \right] W_{J_\tau}^v. \quad (147)$$

В этой формуле A_v , B_v и C_v — вращательные постоянные, соответствующие моментам инерции I_A , I_B и I_C в определенном колебательном состоянии v . Подобно выражениям (136) и (137) можно записать

$$\begin{aligned}
 A_v &= A_e - \sum \alpha_i^A \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \dots, \\
 B_v &= B_e - \sum \alpha_i^B \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \dots, \\
 C_v &= C_e - \sum \alpha_i^C \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \dots, \\
 A_e &= \frac{h}{8\pi^2 c I_A^e}, \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_B^e}, \quad C_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_C^e}.
 \end{aligned} \tag{148}$$

Величина $W_{J_\tau}^v$ соответствует K^2 в случае симметричного волчка; она принимает $2J + 1$ различных значений для каждого значения J . Таким образом, имеется $2J + 1$ подуровней для каждого значения J , а не $J + 1$ подуровней, как в случае симметричного волчка. Другими словами, каждый уровень симметричного волчка с данными значениями J и K расщепляется на два, за исключением уровней с $K = 0$. Расчет величины $W_{J_\tau}^v$ производится с помощью довольно сложных алгебраических уравнений J -го порядка, зависящих от параметра асимметрии

$$b = \frac{C_v - B_v}{2 \left[A_v - \frac{1}{2} (B_v + C_v) \right]}. \tag{149}$$

Отметим, что $b = 0$ для вытянутого симметричного волчка ($B = C$) и $b = -1$ для сплюснутого симметричного волчка ($A = B$).

Чтобы различать между собой $2J + 1$ подуровней для данного значения J , используется число

$$\tau = J, \quad J - 1, \quad J - 2, \quad \dots, \quad -J, \tag{150}$$

приписываемое всем подуровням в порядке убывания их энергии. Так, J_{+J} обозначает самый высокий подуровень, J_{+J-1} — следующий за ним, ..., J_{-J} — самый низкий из всех подуровней.

Вращательную энергию можно представить и другой формулой:

$$F_v(J_\tau) = \frac{1}{2} (A_v + C_v) J(J + 1) + \frac{1}{2} (A_v - C_v) E_{J_\tau}^v, \tag{151}$$

где величина $E_{J_\tau}^v$ также может быть выражена через параметр b , но обычно ее записывают через параметр x :

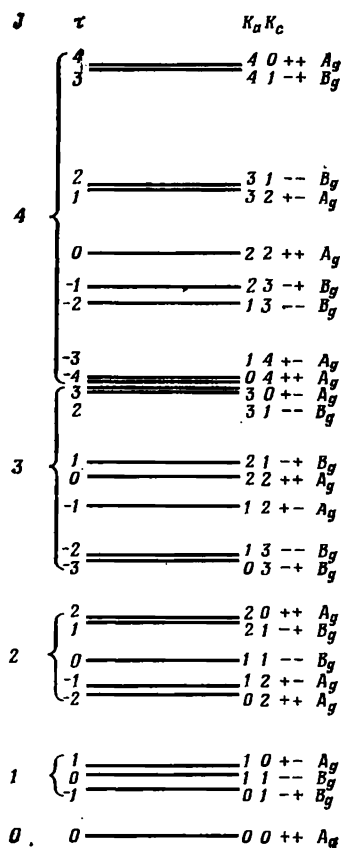
$$x = \frac{2 \left[B_v - \frac{1}{2} (A_v + C_v) \right]}{A_v - C_v} = -\frac{1 + 3b}{1 - b}. \tag{152}$$

Он принимает значение -1 для вытянутого симметричного волчка и $+1$ для сплюснутого.

Вместо числа τ многие авторы пользуются двойным индексом (у квантового числа J). Первый индекс является значением квантового числа K для соответствующего уровня в предельном случае вытянутого симметричного волчка, а второй — значением K для сплюснутого симметричного волчка. Эти значения K обозначаются соответственно K_a и K_c , хотя многие авторы обозначают их как K_{-1} и K_{+1} (+1 и -1 представляют собой значения параметра κ соответственно для вытянутого и сплюснутого симметричных волчков). Итак, существуют обозначения вида $J_{K_a K_c}$ или $J_{K_{-1} K_{+1}}$. На рис. 86 схематически показаны уровни энергии асимметричного волчка с использованием обеих возможных систем обозначения уровней.

Рис. 86. Вращательные уровни энергии молекулы типа асимметричного волчка при $\kappa = -0,2$.

Значения τ показаны слева, значения $K_a K_c$ — справа. Обозначены также свойства симметрии ++, +—, —+, — — и полные типы симметрии в случае полносимметричного состояния молекулы точечной группы C_{2h} .



Если параметр асимметрии b очень мал, то формула для энергии асимметричного волчка (147) переходит в формулу для энергии симметричного волчка (135). Причина этого в том, что при малом b значение W_{τ}^v приближается к K^2 . Если это значение подставить в выражение (147) и сравнить полученное выражение с формулой (135), то можно видеть, что эффективное значение B для слегка асимметричного волчка равно $1/2(B_v + C_v)$. Однако даже при весьма малой асимметрии будет происходить расщепление (асимметрическое удвоение) всех уровней с $K \neq 0$ (удвоение K -типа). Наибольшим расщепление будет для $K = 1$ (подробнее этот вопрос рассмотрен в [III], стр. 108). Эффективные значения B для двух подуровней с $K = 1$ равны:

$$B_{\text{эфф}}^{1d} = \frac{1}{4} (B_v + 3C_v), \quad B_{\text{эфф}}^{1c} = \frac{1}{4} (3B_v + C_v), \quad (153)$$

и поэтому выражение для величины асимметрического удвоения при $K = 1$ имеет вид

$$\Delta v_{cd}^{K=1} = \frac{1}{2} (B_v - C_v) J(J+1). \quad (153a)$$

Иначе говоря, удвоение пропорционально разности $B_v - C_v$ (которая равна нулю для симметричного волчка) и с ростом J увеличивается пропорционально $J(J+1)$.

Свойства симметрии вращательных уровней. Волновые функции φ , асимметричного ротатора симметричны или антисимметричны по отношению к повороту на 180° вокруг какой-либо главной оси a , b или c . Эти операции обозначаются C_2^a , C_2^b и C_2^c . Поскольку каждая из операций может быть заменена двумя другими, проведенными одна за другой, для характеристики свойств симметрии волновых функций асимметричного ротатора достаточно указать их поведение при операциях C_2^c и C_2^a . Таким образом, существует четыре типа вращательных уровней в соответствии с четырьмя возможностями поведения волновых функций при этих операциях симметрии: $++$, $+-$, $-+$, $--$. Эти обозначения также приводятся на рис. 86. Правила, по которым производится отнесение данного уровня к тому или иному типу, можно найти в [II], стр. 65.

Если молекула обладает симметрией, то и электронно-колебательная волновая функция ψ_{ev} имеет симметрию. Умножая ее на симметрию вращательной волновой функции, можно получить *полные свойства симметрии*. Вопрос заключается лишь в том, как связаны между собой типы асимметричного волчка ($++$, $+-$, ...) с полными типами симметрии. Необходимо помнить, что при такой корреляции отражение в плоскости симметрии эквивалентно двукратному повороту вокруг оси, перпендикулярной этой плоскости [74]. Поэтому ясно, что для молекулы точечной группы C_{2h} в электронно-колебательном состоянии A_g вращательные уровни $++$ и $+-$ обладают полной симметрией A_g , а вращательные уровни $-+$ и $--$ обладают симметрией B_g . На рис. 86 полные типы симметрии даны именно для этого случая. Для электронно-колебательных состояний других типов в молекулах точечной группы C_{2h} нужно просто умножить эти полные типы симметрии на тип симметрии электронно-колебательного состояния.

Аналогично и для молекулы точечной группы C_{2v} , если принять, что осью a является ось $C_2(z)$, а осью c — ось x , в электронно-колебательном состоянии A_1 вращательные уровни $++$, $+-$, $-+$ и $--$ имеют полную симметрию соответственно A_1 , B_2 , A_2 и B_1 . Другие примеры можно найти в [II], стр. 491 и сл., и в [III], стр. 110 и сл. .

Помимо этих полных свойств симметрии, следует также рассмотреть *свойство симметрии* (+ или —), определяющееся поведением волновой функции при отражении в начале координат. Как и у молекул типа симметричного волчка, у неплоских молекул типа асимметричного волчка имеется по два подуровня для каждого вращательного уровня: один «положительный», другой «отрицательный». Расщепление на эти два уровня достаточно велико только в случае очень низкого барьера, препятствующего инверсии. Для плоских молекул типа асимметричного волчка свойство симметрии (+ или —) для полносимметричных электронно-колебательных состояний может быть определено просто из поведения волновой функции при операции C_2 . При такой операции у уровня знак будет противоположным, если волновая функция электронно-колебательного состояния антисимметрична по отношению к плоскости молекулы. Это свойство симметрии можно, однако, не рассматривать для молекул типа асимметричного волчка, если для определения полных типов симметрии используется полная симметрия точечной группы.

Спиновое расщепление. Поскольку у молекулы типа асимметричного волчка не может быть электронного орбитального момента количества движения, спин-орбитальное взаимодействие вообще слабое, подобно взаимодействию в линейных молекулах в случае связи b по Гунду. Если суммарный спин $S = 1/2$, т. е. в случае дублетных состояний, то два подуровня могут быть описаны формулами

$$F_1(N_\tau) = F_0(N_\tau) + \frac{1}{2} \gamma N_\tau, \quad (154)$$

$$F_2(N_\tau) = F_0(N_\tau) - \frac{1}{2} \gamma (N_\tau + 1),$$

где N — квантовое число полного момента количества движения без учета спина, соответствующее квантовому числу J . Индекс τ [ср. с выражением (150)] служит для обозначения различных уровней с тем же самым значением N . Выражение для $F_0(N_\tau)$ совпадает с выражением для $F_v(J_\tau)$, в котором вместо J_τ везде стоит N_τ .

Как показал Рейнес [119], постоянная расщепления γ зависит как от K , так и от N следующим образом:

$$\gamma = x \frac{K^2}{N(N+1)} + \mu \pm \frac{1}{2} \eta_K, \quad (155)$$

где x , μ и η_K — постоянные. Последний член описывает различие в спиновом расщеплении для двух компонент дублета, обусловленного асимметрическим удвоением. Влияние этого члена заметно только при $K = 1$.

В выражениях для компонент триплетных состояний молекул типа асимметричного волчка имеется дополнительный член, аналогичный члену в выражениях для состояний $^3\Sigma$ двухатомных молекул. Подробнее этот вопрос изложен в [III], стр. 91 и 118.

3. Квазилинейные молекулы

Если молекула лишь слегка изогнута, то при увеличении амплитуды деформационного колебания происходит постепенный переход от вращательных уровней почти симметричного волчка к вращательным уровням линейной молекулы. Такая система называется *квазилинейной молекулой*.

Потенциальная энергия квазилинейной молекулы как функция смещения x от линейной конфигурации может быть представлена

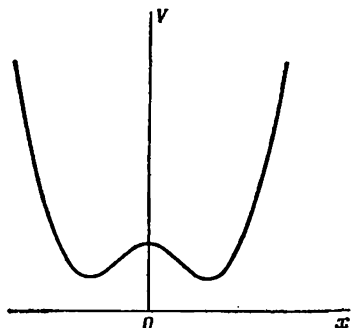


Рис. 87. Кривая зависимости потенциальной энергии квазилинейной молекулы от деформационной координаты x .

кривой, аналогичной изображенной на рис. 87. Она имеет потенциальный максимум при $x = 0$. Было предложено много аналитических выражений для такой потенциальной функции. Торсон и Накагава [131] пользуются формулой

$$V = \frac{1}{2} kx^2 + \frac{K_B}{c^2 + x^2}, \quad (156a)$$

а Диксон [32] — формулой

$$V = \frac{1}{2} kx^2 + ae^{-\beta x^2}. \quad (156b)$$

Потенциальная поверхность, сечение которой показано на рис. 87, симметрична относительно оси, соответствующей линейной конфигурации. Таким образом, два минимума на рис. 87 в действительности не разделены друг от друга: из одного в другой можно перейти при простом вращении молекулы.

Слегка изогнутая молекула, строго говоря, относится к типу асимметричного волчка, однако она всегда довольно близка к типу вытянутого симметричного волчка, и поэтому достаточно хорошо определено квантовое число K . При увеличении колебательной энергии или уменьшении высоты потенциального максимума квантовое число K переходит в квантовое число l колебательного момента количества движения линейной молекулы. На рис. 88 пока-

зана корреляция между уровнями энергии линейной и изогнутой конфигураций.

При построении этой схемы принималось, что высота потенциального барьера возрастает слева направо. Уровни энергии в зависи-

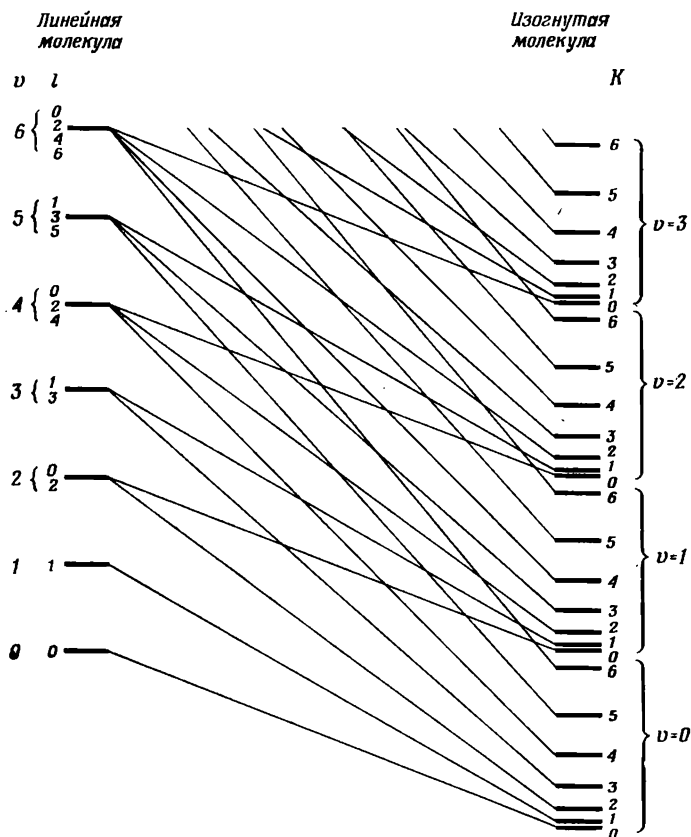


Рис. 88. Корреляция между уровнями энергии линейной и изогнутой молекул в невырожденном электронном состоянии.

Высота потенциального барьера возрастает слева направо; схема носит лишь качественный характер.

мости от K при постоянной высоте барьера приведены на рис. 89. Можно видеть, что ниже барьера энергия уровней с данным значением квантового числа v возрастает квадратично при увеличении K . Однако вблизи вершины барьера или выше нее это уже не так, ибо в линейной молекуле для каждого значения v существуют попеременно то только четные, то только нечетные значения K , т. е. значения K .

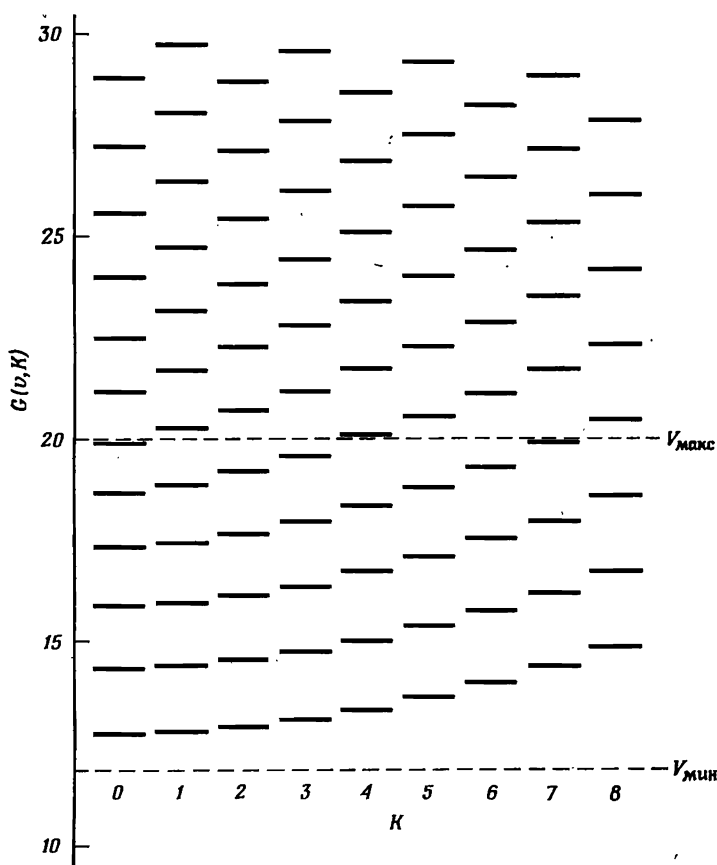


Рис. 89. Уровни энергии деформационного колебания квазилинейной молекулы вблизи вершины потенциального барьера [32].

Две пунктирные линии обозначают энергию потенциальных минимумов и максимума на рис. 87. Значение $G=0$ соответствует потенциальной кривой, которая описывается уравнением (156б) при $\alpha=0$.

При переходе от изогнутой к линейной конфигурации вращательная постоянная A_v увеличивается не линейно с ростом v , а значительно быстрее. То же самое относится и к постоянной центробежного растяжения D_K , которая может принимать весьма большие значения. Из рис. 89 можно видеть, как это впервые было отмечено Диксоном [32], что расстояния между соседними колебательными уровнями, постепенно уменьшаясь ниже барьера, достигают минимальных значений вблизи вершины барьера, а затем увеличиваются.

Г. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ УРОВНЯМИ ЭНЕРГИИ. ПРИМЕРЫ

1. Вращательные и колебательно-вращательные спектры

Вращательные спектры нелинейных многоатомных радикалов совершенно подобны спектрам стабильных молекул. Они могут наблюдаться в микроволновой области (см. монографии Таунса и Шавлова [132], Горди, Смита и Трамбаруло [47], Сагдена и Кенни [127], Воллраба [141]) или в далекой инфракрасной области, если

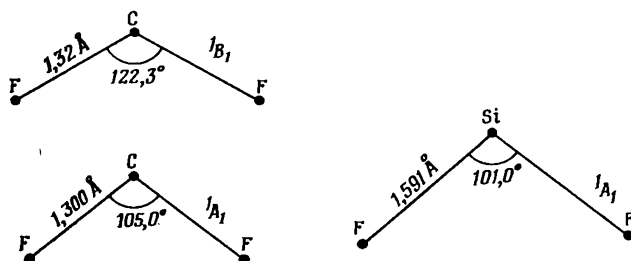


Рис. 90. Строение радикалов CF_2 и SiF_2 по экспериментальным данным. Данные для основных состояний получены из микроволновых спектров (см. текст). данные для возбужденного состояния CF_2 — на анализе ультрафиолетового спектра [89]. Нет полной уверенности в том, является ли основным наблюдавшееся состояние 1A_1 или же еще не наблюдавшееся самое низкое триплетное состояние 3B_1 .

у молекулы имеется постоянный дипольный момент. В случае молекул без дипольного момента чисто вращательные переходы могут быть обнаружены только в комбинационном рассеянии (см. [III], гл. I, и более поздний обзор Стойчева [124]). Спектры комбинационного рассеяния свободных радикалов до сих пор не получены, но микроволновые спектры двух довольно долго живущих радикалов (CF_2 [114] и SiF_2 [117]) исследовались. Все наблюдавшиеся переходы соответствуют правилам отбора

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad ++ \longleftrightarrow --; \quad +- \longleftrightarrow -+, \quad (157)$$

которые, как можно ожидать (см. [III], стр. 69); должны существовать для асимметричных волчков, когда момент перехода направлен по главной оси с промежуточным значением момента инерции (по оси b). Кроме того, было установлено, что соблюдается приближенное правило

$$\Delta K_a = \pm 1, \quad (157a)$$

применимое для слегка асимметричных вытянутых волчков (см. [III], стр. 245 и 247).

Из частот наблюдавшихся линий были определены вращательные постоянные A_0 , B_0 , C_0 , а из последних — геометрическая

структура. Полученные результаты представлены на рис. 90. В случае радикала CF_2 обнаруживается хорошее согласие со структурой, определенной из электронного спектра (см. ниже).

Инфракрасные колебательные спектры большого числа свободных радикалов наблюдались в твердых матрицах при низких температурах. Однако в газовой фазе изучено пока еще очень мало свободных радикалов, причем без высокого разрешения. По-видимому, первым был инфракрасный спектр радикала CF_2 , полученный Герром и Пиментелом [52]. Они наблюдали одиночную полосу около 1110 см^{-1} , возможно связанную с колебанием ν_3 . Карлсон и Пиментел [13] исследовали инфракрасный спектр радикала CF_3 , нашли три или четыре фундаментальных частоты и показали, что в отличие от CH_3 радикал CF_3 имеет неплоское строение. Кханна, Хоудж, Кёрл и Маргрейв [83] наблюдали частоты ν_1 и ν_3 радикала SiF_2 . Ни в одном случае вращательная структура инфракрасных полос не была разрешена. Можно ожидать, что для невырожденных основных состояний эта структура должна быть точно такой же, как и у инфракрасных полос стабильных молекул (см. [II], гл. -IV). Если основные состояния электронно-вырождены, то, как и для основных состояний Π линейных молекул, для некоторых инфракрасных полос следует ожидать появления нескольких подполос из-за электронно-колебательных взаимодействий — в тех случаях, когда в верхнем состоянии возбуждено одно или несколько вырожденных колебаний. Поскольку до сих пор для свободных радикалов такие случаи не наблюдались, ожидаемая структура полос здесь рассматриваться не будет.

2. Электронные переходы

Разрешенные электронные переходы. Как и в случае линейных многоатомных молекул, электронный переход разрешен, если момент перехода

$$R_{e'e'} = \int \psi_e'^* M \psi_e'' d\tau_e \quad (158)$$

отличается от нуля, т. е. если произведение $\psi_e'^* \psi_e''$ содержит тот же тип симметрии, что и оператор дипольного момента M . Если молекула имеет различную симметрию в верхнем и нижнем состояниях, то, для того чтобы выяснить, разрешен данный электронный переход или нет, нужно пользоваться общей точечной группой более низкой симметрии.

Кроме правила отбора для симметрии (158), необходимо также рассмотреть спин. Точно так же, как для атомов и двухатомных молекул, существует правило отбора

$$\Delta S = 0, \quad (159)$$

которое действует при слабой связи спинового и орбитального движения.

В качестве примера рассмотрим разрешенные электронные переходы в молекуле точечной группы C_{2v} или в молекуле, у которой общие элементы симметрии в верхнем и нижнем состояниях принадлежат точечной группе C_{2v} . Перемножая с помощью табл. 13, a типы симметрии и учитывая, что компоненты дипольного момента M_x , M_y и M_z имеют типы симметрии соответственно B_1 , B_2 и A_1 , можно видеть, что переходы $A_1 \rightarrow B_1$ и $A_2 \rightarrow B_2$ разрешены, если дипольный момент перехода направлен вдоль оси x ; переходы $A_1 \rightarrow B$ и $A_2 \rightarrow B_1$ разрешены, если момент перехода направлен вдоль оси y ; переходы $A_1 \rightarrow A_1$, $A_2 \rightarrow A_2$, $B_1 \rightarrow B_1$ и $B_2 \rightarrow B_2$ разрешены, если момент направлен вдоль оси z . В молекуле точечной группы C_{2v} только для переходов $A_1 \rightarrow A_2$ и $B_1 \rightarrow B_2$ нет компонент дипольного момента, для которых интеграл (158) отличался бы от нуля. Они представляют собой запрещенные электронные переходы. Запрещенный характер таких переходов обозначается перечеркнутыми стрелками: $A_1 \leftarrow | \rightarrow A_2$, $B_1 \leftarrow | \rightarrow B_2$.

Правила отбора для других точечных групп легко получить подобным образом. В табл. 19 приведены результаты для точечной группы D_{3h} , которой принадлежит, например, радикал CH_3 . Другие точечные группы можно найти в [III], табл. 9, стр. 133.

Таблица 19

Электронные моменты переходов для молекул, относящихся к точечной группе D_{3h}

D_{3h}	A'_1	A'_2	A''_1	A''_2	E'	E''	
	$f.$	$f.$	$f.$	M_z	$M_{x,y}$	$f.$	A'_1
		$f.$	M_z	$f.$	$M_{x,y}$	$f.$	A'_2
			$f.$	$f.$	$f.$	$M_{x,y}$	A''_1
				$f.$	$f.$	$M_{x,y}$	A''_2
					$M_{x,y}$	M_z	E'
						$M_{x,y}$	E''

Сверху приведены типы симметрии одного из состояний, участвующих в переходе; для другого состояния они указаны справа. M_x , M_y , M_z обозначают ориентацию дипольного момента при определенном переходе. $M_{x,y}$ означает, что M_x и M_y эквивалентны; буквой $f.$ отмечены запрещенные переходы. Таблицей можно пользоваться для молекул точечной группы C_{3h} , если опустить индексы 1 и 2.

Запрещенные электронные переходы. Запрещенные электронные переходы могут происходить, как и для линейных многоатомных молекул, в следующих случаях:

- 1) для магнитного дипольного и для электрического квадрупольного излучения;
- 2) при наличии спин-орбитального взаимодействия;
- 3) при наличии электронно-колебательных взаимодействий.

Первые два типа запрещенных переходов такие же, как и в случае двухатомных молекул, и здесь рассматриваться не будут (см. [III], стр. 134 и сл.). Третий тип совпадает с запрещенными переходами для линейных многоатомных молекул, но он нуждается в дополнительных пояснениях.

Как было показано ранее, электронно-колебательный момент перехода $R_{e'e''v''v'}$ может отличаться от нуля, даже если $R_{e'e''} = 0$, т. е. даже если переход запрещен как электронный. Однако момент перехода $R_{e'e''v''v'}$ может отличаться от нуля только для определенных колебательных переходов, которые, как и для линейных молекул, подчиняются правилам отбора, противоположным правилам для разрешенных переходов (т. е. для таких колебательных переходов, для которых подынтегральное выражение $\psi_e^* \psi_{v''} M \psi_{v'} \psi_e$ полносимметрично).

В качестве примера рассмотрим свободный радикал CH_3 . На основе электронной конфигурации (табл. 18) можно предположить, что первое возбужденное состояние будет типа E' . Согласно табл. 19, это состояние не может комбинировать с основным состоянием A_2'' (молекула предполагается плоской в обоих состояниях). Между тем этот запрещенный переход все же может происходить (хотя и с малой интенсивностью) за счет электронно-колебательного взаимодействия, но при условии, что колебательное квантовое число v_k антисимметричного колебания изменяется на нечетное число ($\Delta v_k = 1, 3, \dots$), а не на четное, как это должно быть для разрешенных электронных переходов (см. ниже). Тот же самый переход может оказаться разрешенным, если радикал в возбужденном состоянии будет неплоским (что, по-видимому, и имеет место на самом деле), так как в этом случае действуют правила отбора для точечной группы C_{3v} , накладывающие меньше ограничений. Но этот переход еще не наблюдался. Аналогичный запрещенный переход ($E'' - A_1'$) между первым возбужденным и основными состояниями молекулы BH_3 экспериментально также пока не обнаружен.

3. Колебательная структура электронных переходов

Переходы между невырожденными электронными состояниями. Для нелинейных молекул справедливы те же самые рассуждения о возможных колебательных переходах между невырожденными

электронными состояниями, что и для линейных молекул, т. е. произведение

$$\psi_{\nu}^{\prime} \psi_{\nu}^{\prime\prime} \quad (122)$$

должно быть полносимметричным. Другими словами, комбинировать между собой могут только колебательные уровни одного и того же типа симметрии. Таким образом, для полносимметричных

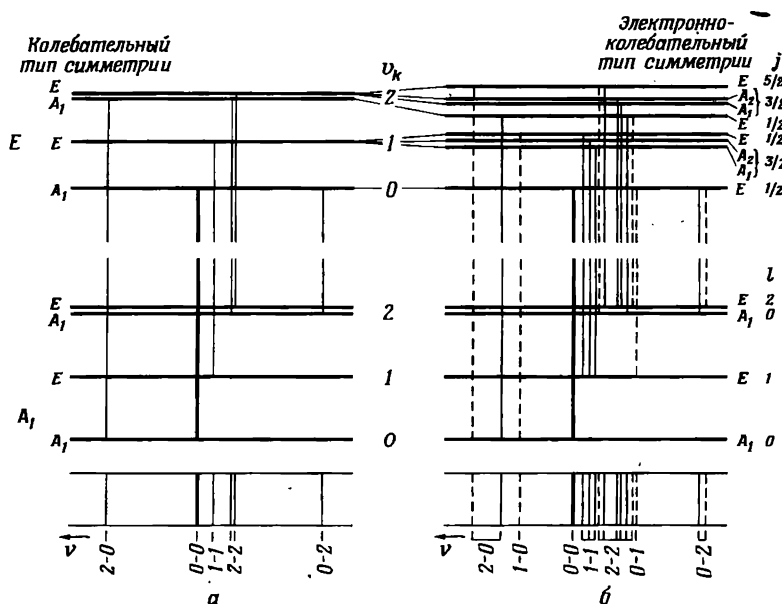


Рис. 91. Переходы между колебательными уровнями вырожденного колебания ν_k при электронном переходе $1E \rightarrow 1A_1$ в молекуле точечной группы C_{3v} без учета (а) и с учетом (б) электронно-колебательного расщепления (расщепления Яна — Теллера).

Сравните с подписью к рис. 66. Квантовое число j , значения которого приводятся справа, является вполне определенным только в тех случаях, когда три одинаковых потенциальных минимума в возбужденном состоянии могут быть аппроксимированы потенциальным «рвом» цилиндрической симметрии.

колебаний получают прогрессии и секвенции полос того же вида, что и для линейных молекул (стр. 101 и сл.). Для неполносимметричных колебаний снова имеет место правило отбора

$$\Delta \nu_k = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad (160)$$

при условии

$$\Delta l_k = 0. \quad (160a)$$

Как и в случае линейных молекул, из всех переходов, разрешенных правилами отбора (160) и (160a), переходы с $\Delta \nu_k = 0$ обычно значительно интенсивнее переходов с $\Delta \nu_k = \pm 2, \pm 4, \dots$.

Переходы между электронными состояниями, из которых одно или оба вырождены. Колебательная структура электронных переходов с участием вырожденных электронных состояний, таких, как $E - A$ или $E - E$, усложнена наличием эффекта Яна—Теллера, когда возбуждаются вырожденные колебания. В качестве примера на рис. 91 приведена диаграмма уровней энергии и показаны коле-

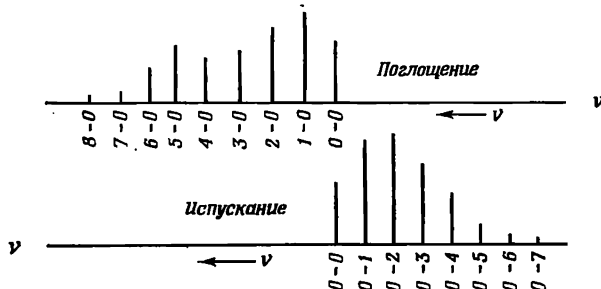


Рис. 92. Распределение интенсивности в прогрессии полос по вырожденному колебанию при электронном переходе $E - A$ молекулы точечной группы C_{3v} в спектрах испускания и поглощения при сильном взаимодействии типа Яна—Теллера [86].

Принято допущение, что $\omega'_k = \omega''_k$. В отсутствие электронно-колебательного взаимодействия в этом случае наблюдалась бы только полоса $0-0$.

бательные переходы между уровнями вырожденных колебаний для электронного перехода $E - A_1$ в молекуле точечной группы C_{3v} с учетом и без учета электронно-колебательного расщепления (расщепления Яна—Теллера). Электронно-колебательное взаимодействие не влияет на полосу $0-0$, а полоса $1-1$ расщепляется на три электронно-колебательные подполосы ($E - E$, $A_2 - E$ и $A_1 - E$) подобно трем компонентам полосы $1-1$ при электронном переходе $\Pi - \Sigma$ в линейной молекуле (рис. 66). Полоса $2-2$ расщепляется на шесть подполос.

В то же время распределение интенсивности в прогрессиях $\nu'_k - 0$ и $0 - \nu''_k$ существенно отличается от обычного. Как указывалось ранее, в отсутствие электронно-колебательного взаимодействия полоса $0-0$ значительно интенсивнее всех других полос. При сильном электронно-колебательном взаимодействии распределение интенсивности имеет вид, показанный на рис. 92, с двумя максимумами, сдвинутыми в сторону от полосы $0-0$. Кроме того, в прогрессии $\nu'_k - 0$ расстояния между полосами изменяются нерегулярно. Эта аномалия проявилась бы еще резче, если бы электронно-колебательное взаимодействие было сильнее, чем предполагалось при построении схемы на рис. 92. В этом случае могут возникнуть дополнительные переходы, что приведет к еще большему усложнению спектра. Такие спектры до сих пор не анализировались. Возможно, что у иона CH_4^+ должен быть такой спектр,

и высказывались предположения, что диффузные линии в спектре межзвездного вещества (расстояния между которыми изменяются весьма нерегулярно) относятся к этому иону [60].

Переходы между состояниями с различной симметрией равновесных конфигураций. Если симметрия равновесной конфигурации различна в верхнем и нижнем состояниях, то следует пользоваться правилами отбора, соответствующими общим элементам симметрии.

Простейшим случаем является линейно-нелинейный переход (т. е. переход между состоянием, в котором молекула линейна, и состоянием, в котором она нелинейна). В отличие от линейно-линейного перехода при таком переходе наблюдается длинная прогрессия полос поглощения по деформационному колебанию. Более того, в прогрессии имеются полосы со всеми значениями Δv , а не только с четными. Однако существует различие в структуре полос с различными значениями v , так как в соответствии с формулой (105) для последовательного ряда значений v квантовые числа l принимают попеременно то четные, то нечетные значения. Такое чередование структуры полос наблюдалось в спектрах радикалов NH_2 , CH_2 , BH_2 и HCO ; это подтверждает тот факт, что в верхних состояниях радикалы линейны или почти линейны, а в нижних состояниях — нелинейны. В первых двух случаях действительно были обнаружены отклонения от простой формулы для колебательной энергии при низких значениях v ; это свидетельствует о том, что потенциальная энергия в верхнем состоянии не может быть представлена простой параболой, если построить график зависимости энергии от деформационной координаты x , и что имеется небольшой максимум при $x = 0$. Таким образом, строго говоря, эти молекулы нелинейны, однако колебательные уровни, расположенные выше вершины максимума, ведут себя так, как если бы молекула была линейной (*квазилинейные молекулы*, стр. 152). Два других радикала (BH_2 , HCO) по-настоящему линейны в верхних состояниях, потенциальный максимум у них отсутствует.

Аналогично плоско-неплоские переходы приводят к появлению длинных прогрессий по внеплоскостному деформационному колебанию. Отсутствие таких прогрессий в различных наблюдавшихся электронных переходах радикала CH_3 говорит, согласно принципу Франка—Кондона, о том, что при переходе от верхнего состояния к нижнему лишь незначительно изменяется конфигурация молекулы. Все верхние состояния представляют собой ридберговские состояния, в которых геометрическая структура молекулы должна быть точно такой же, как у иона CH_3^+ . Кроме того, из теории довольно определенно следует, что ион имеет плоское строение, ибо отсутствуют электроны на таких орбиталях, которые могли бы обуславливать неплоскую конфигурацию иона. По этим причинам можно сделать вывод, что нейтральный радикал CH_3 , для которого теоретически предсказать структуру не так просто, является плос-

ким. Этот вывод подтверждается вращательной структурой (см. ниже). Дальнейшим его подтверждением служит тот факт, что в системе полос радикала CD_3 около $2100 \text{ \AA}$ наблюдается полоса 0—2 по деформационному колебанию ν_2 , но отсутствует полоса 0—1 в соответствии с правилами отбора для плоско-плоских переходов. Значение частоты деформационного колебания при таком отнесении полос согласуется со значением ν_2 , полученным в инфракрасном спектре в твердой матрице Миллиганом и Джекоксом [94]. Заключение, что радикал CH_3 имеет почти плоское (если не вообще плоское) строение, подтверждается также исследованием сверхтонкой структуры спектра электронного спинового резонанса в твердой матрице [82].

Запрещенные переходы. Запрещенные электронные переходы для каких-либо многоатомных свободных радикалов не были обнаружены. Наибольшая вероятность наблюдать такие переходы существует, по-видимому, в тех случаях, когда они становятся возможными вследствие электронно-колебательных взаимодействий. Такие запрещенные переходы должны иметь «противоположную» колебательную структуру по сравнению с только что описанной. Иными словами, должны происходить колебательные переходы с $\Delta \nu_k = \pm 1, \pm 3, \dots$. Подробнее этот вопрос рассмотрен в [III], стр. 173 и сл.

Изотопный эффект. Колебательные изотопные сдвиги в электронных спектрах нелинейных многоатомных молекул предсказать не так легко, как у двухатомных молекул (см. [III], стр. 181). Однако наблюдение этих сдвигов часто имеет очень большое значение для однозначного определения носителя спектра. Наличие изотопного сдвига при замещении какого-либо атома на его изотоп в исходном соединении говорит о том, что данный атом входит в состав исследуемого радикала. Таким путем было точно установлено наличие одного (и только одного) атома углерода в носителях спектров, которые, как теперь известно, обусловлены радикалами CH_2 , NCN , HNCCN и др. Если в радикале содержится несколько одинаковых атомов, то замещение половины всех атомов на изотопную модификацию приводит к появлению нескольких изотопных полос вместо одной полосы для обычного изотопа. Так, при использовании смеси изотопов ^{12}C и ^{13}C в отношении 50 : 50 в основной полосе радикала C_3 (стр. 19) около $4050 \text{ \AA}$ появляется вместо одного шесть кантов. Это однозначно свидетельствует о том, что в радикале — носителе спектра должно быть три атома углерода. Аналогично у полосы $2160 \text{ \AA}$ радикала CH_3 наблюдаются четыре канта, если применяется смесь водорода с дейтерием в отношении 50 : 50; отсюда следует, что в соответствующей молекуле имеется три атома водорода. Подобным же образом было точно установлено наличие двух атомов водорода в спектрах, относимых в настоящее время к радикалам CH_2 и NH_2 , или наличие двух атомов азота в спектре радикала NCN .

4. Вращательная структура электронных переходов

Молекулы типа симметричного волчка. Тонкая вращательная структура электронных полос молекул типа симметричного волчка подобна структуре колебательно-вращательных полос этих молекул. Вращательные правила отбора зависят от того, параллельно или перпендикулярно оси волчка направлен электронный момент перехода. В первом случае (*параллельные полосы*) правила отбора имеют вид

$$\Delta K = 0, \quad \Delta J = 0, \quad \pm 1 \quad (161)$$

с ограничением $\Delta J \neq 0$ при $\Delta K = 0$. Во втором случае (*перпендикулярные полосы*) правила отбора записываются в виде

$$\Delta K = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \quad \pm 1. \quad (162)$$

В обоих случаях, как и у линейных молекул, должны соблюдаться также определенные правила отбора для симметрии — правило отбора для свойства симметрии (+ или —)

$$+ \longleftrightarrow -, \quad + \longleftrightarrow +, \quad - \longleftrightarrow - \quad (163)$$

и правила отбора для полных типов симметрии (стр. 52 и сл.). Для молекул точечной группы C_{3v} выполняются правила

$$A_1 \longleftrightarrow A_2, \quad E \longleftrightarrow E, \quad (164)$$

а для молекул точечной группы D_{3h} — правила

$$A'_1 \longleftrightarrow A''_1, \quad A'_2 \longleftrightarrow A''_2, \quad E' \longleftrightarrow E''. \quad (165)$$

Все остальные комбинации запрещены. Другие точечные группы рассматриваются в [III], стр. 223. Правило отбора для свойства симметрии (+ или —) важно лишь для почти плоских молекул, когда нельзя пренебрегать инверсионным удвоением.

Наконец, следует принять во внимание правила отбора для (+l)- и (-l)-уровней при переходах типа $E - A$ (стр. 144). Они имеют вид (см. [III], стр. 224 и сл.)

$$\begin{aligned} \Delta K &= +1 \quad \text{только для переходов } (+l) \longleftrightarrow (0), \\ \Delta K &= -1 \quad \text{только для переходов } (-l) \longleftrightarrow (0), \end{aligned} \quad (166)$$

где через (0) обозначены одиночные уровни в состоянии A с некоторыми значениями J и K .

При переходах между невырожденными электронно-колебательными состояниями ($A - A$), если вращательные постоянные A и B в верхнем состоянии почти такие же, как и в нижнем состоянии, структура полос подобна структуре *параллельных полос* в инфра-

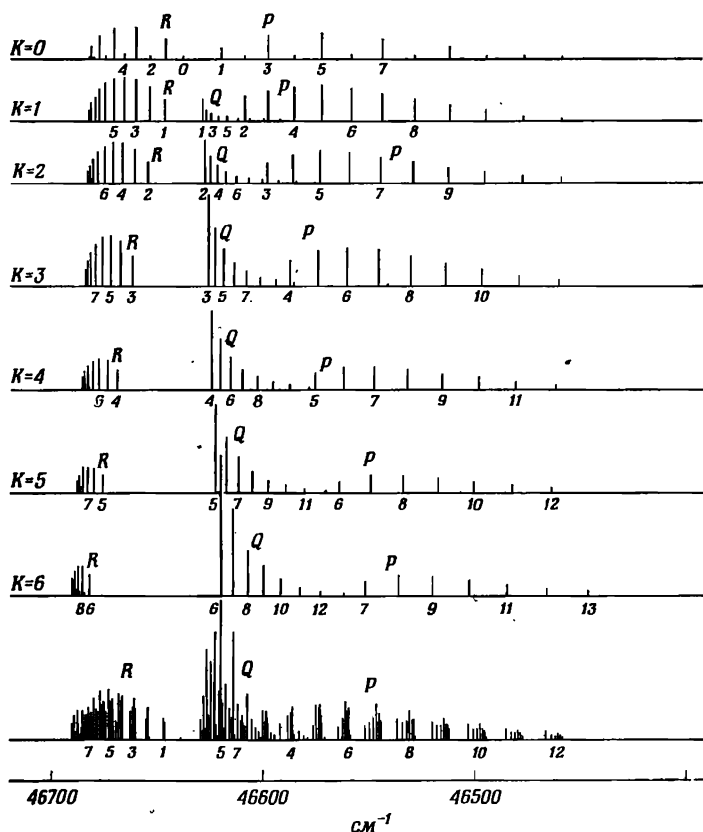
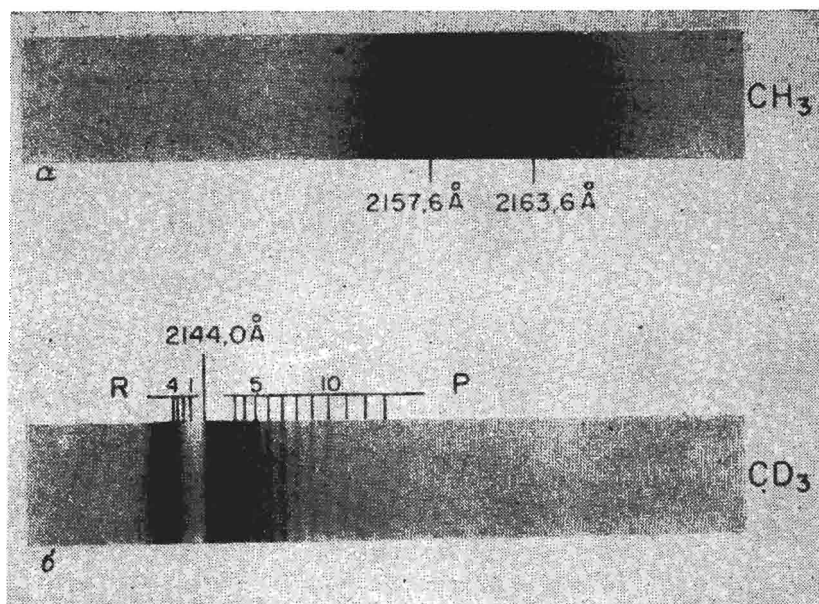


Рис. 93. Подполосы параллельной полосы молекулы типа симметричного волчка.

Внизу показан результат наложения подполос, как это выглядело бы в спектре. Схема приблизительно соответствует полосе радикала CD_3 около $2140 \text{ \AA}$, спектрограмма которой дана на рис. 94.6. Высота линий пропорциональна интенсивностям, вычисленным с помощью формулы Хенля — Лондона (см. [111], стр. 225). Привлечем внимание чередование интенсивности по K (см. текст). Только в подполосе с $K=0$ имеется чередование интенсивности по J , что приводит к едва заметному чередованию интенсивности неразрешенных линий P -ветви в результирующей полосе (рис. 94.а).

красной области. Как показано на рис. 93, каждая такая полоса состоит из ряда подполос, соответствующих различным значениям K . В каждой из них имеются P -, Q - и R -ветви. У молекулы с осью симметрии третьего порядка из-за чередования статистических весов (стр. 147) происходит чередование интенсивности подполос: если ядерный спин равен нулю, то в спектре имеются только подполосы со значениями K , кратными 3; если спин равен половине, то интенсивность этих подполос в 2 раза больше, чем подполос, для которых K не кратно 3; если спин равен единице, то отношение



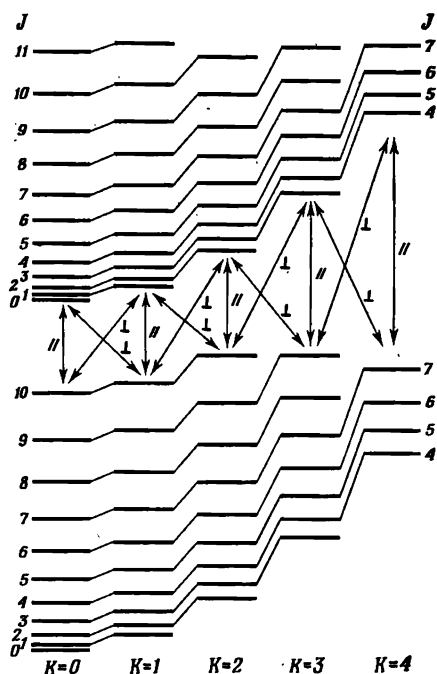
с. 94. Полосы поглощения радикала CH_3 (а) и радикала CD_3 (б) вблизи 2150 Å [57].

еход относится к типу $^2A' - ^2A''$. Структура полосы CD_3 объясняется на рис. 93. Плены разрешенные линии P - и R -ветвей. Из-за уширения за счет преддиссоциации не являются сложные линии, соответствующие различным подполосам. Q -ветвь образует каи п 4,0 Å. Из-за сильной преддиссоциации (стр. 183) в спектре CH_3 можно видеть только д диффузных максимума, которые соответствуют R - и $(Q + P)$ -ветвям.

интенсивностей равно 11 : 8. В случае симметрии D_{3h} существует оме того, чередование интенсивности в подполосе с $K = 0$ и $I = 0$ и $I = 1/2$ отсутствует каждая вторая линия, а при $I = 1$ каждая вторая линия в 10 раз менее интенсивна.

Схема спектра на рис. 93 составлена таким образом, чтобы она изображала наблюдаемую полосу поглощения радикала CD_3 около 2144 Å, спектрограмма которой приводится на рис. 94, (этом случае симметрия D_{3h} , а ядерный спин $I = 1$. Из-за уширения вследствие преддиссоциации близко расположенные друг к другу линии различных подполос (рис. 93) в спектре не разрешаются: очень слабое чередование интенсивности можно заметить в хвосте -ветви, а весьма сильное чередование происходит в начале -ветви [линия $R(0)$, по-видимому, отсутствует]. Такое чередование интенсивности может быть обусловлено только чередованием интенсивности в подполосе с $K = 0$. Установив такое чередование можно с уверенностью заключить, что молекула плоская, по край

ней мере в одном состоянии, или почти плоская, так что инверсионное удвоение велико и наблюдается только одна компонента. Действительно, наблюдение лишь одной интенсивной полосы свидетельствует, на основе принципа Франка—Кондона, о том, что молекула



должна обладать одной и той же конфигурацией как в верхнем, так и в нижнем состоянии; таким образом, она должна быть плоской или очень близкой к плоской в обоих состояниях (точечная группа D_{3h}). Поскольку в спектре CD_3 более слабыми являются линии с четными J , переход должен относиться к типу ${}^2A_1' \rightarrow {}^2A_2''$ или ${}^2A_1'' \rightarrow {}^2A_2'$;

Рис. 95. Диаграмма переходов между уровнями энергии с различными значениями K , показывающая образование параллельных и перпендикулярных полос. Возможное кориолисово расщепление не учитывается. Вертикальные стрелки обозначают параллельные полосы ($\Delta K = 0$), наклонные стрелки — перпендикулярные полосы ($\Delta K = \pm 1$).

только первый из этих двух вариантов согласуется с электронной конфигурацией (табл. 18).

Если молекула относится к типу симметричного волчка по своей симметрии (например, C_{3v} или D_{3h}), то *перпендикулярная полоса* может появиться только в том случае, когда одно или оба электронных (или электронно-колебательных) состояния, между которыми происходит переход, являются вырожденными. Временно пренебрежем кориолисовым расщеплением первого порядка, обусловленным вырождением. В этом случае из диаграммы уровней энергии (рис. 95) сразу же можно видеть, что в отличие от параллельных полос подполосы не совпадают, даже если вращательные постоянные A и B одинаковы в верхнем и нижнем состояниях. На рис. 96 показаны относительное расположение подполос и структура полосы как результат их наложения; наиболее характерной особенностью такой полосы является ряд Q -ветвей, которые были бы расположены на одинаковых расстояниях друг от друга, если бы вращательные постоянные A и B были одинаковыми в верхнем и нижнем состоя-

ниях. Расстояния между Q -ветвями должны быть равны $2(A - B)$, что легко видеть из формулы для энергии (135) (если пренебречь членами, описывающими центробежное возмущение). Если не пренебрегать кориолисовым расщеплением, т. е. если $\zeta \neq 0$, то следует пользоваться диаграммой уровней энергии, приведенной на рис. 85 (а не на рис. 95), и учитывать правило отбора (166). Из формулы

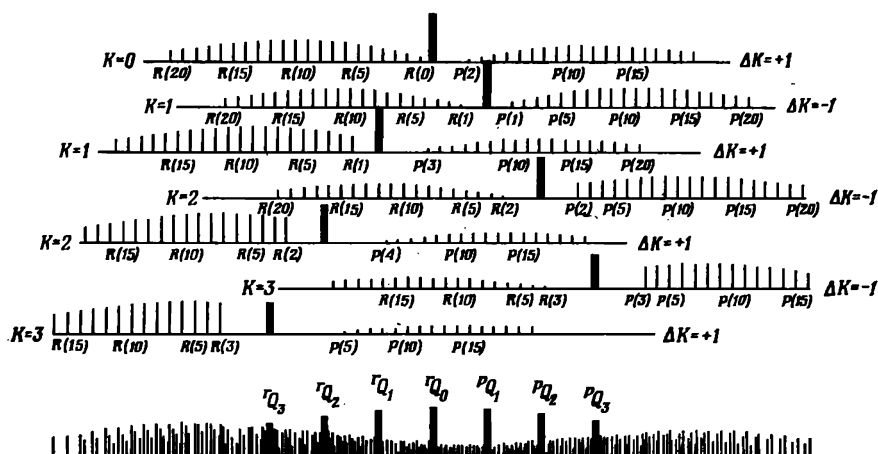


Рис. 96. Подполосы перпендикулярной полосы молекулы типа симметричного волчка для случая, когда $B' \approx B''$, $A' \approx A''$.

Внизу показан результат наложения подполос. Q -ветви подполос, состоящие из совпадающих друг с другом линий, обозначены черными прямоугольниками. Высоты этих прямоугольников, а также линий P - и R -ветвей пропорциональны их интенсивностям. Чередование интенсивности, которое возможно в симметричной молекуле, не показано.

для энергии (142) легко видеть, что качественно картина остается такой же, как и при $\zeta = 0$ (рис. 96 все еще можно пользоваться), но расстояние между подполосами будет равно

$$2[A'(1 - \zeta) - B]. \quad (167)$$

Постоянная кориолисова взаимодействия ζ в общем случае может быть представлена в виде суммы электронного и колебательного слагаемых (стр. 144).

Если вращательные постоянные A и B не одинаковы в верхнем и нижнем состояниях, то положение начал подполос ν_r^0 и ν_p^0 с $\Delta K = +1$ и -1 дается формулой

$$\nu_{r,p}^0 = \nu_0 + [A'(1 - 2\zeta) - B'] \pm 2[A'(1 - \zeta) - B']K + [(A' - B') - (A'' - B'')]K^2, \quad (168)$$

где знаки $+$ или $-$ перед второй квадратной скобкой относятся соответственно к ν_r^0 и ν_p^0 . В этой формуле появился член с K^2 ,

вследствие чего ряд подполос будет сходиться. Необходимо заметить (рис. 96), что между двумя ветвями, образуемыми подполосами, отсутствуют нулевые промежутки в отличие от двух ветвей, образуемых линиями в полосе $\Sigma - \Sigma$ линейной молекулы.

Вращательные постоянные B и D верхнего и нижнего состояний могут быть получены из отдельных подполос точно так же, как постоянные B и D линейных или двухатомных молекул (см. [I], стр. 131 и сл.). Однако постоянные A' , A'' и ζ не могут быть определены независимо друг от друга из перпендикулярной полосы: по крайней мере одна из них должна быть известна из другого источника.

При вычислении точных значений постоянных следует учитывать две другие постоянные центробежного искажения D_{JK} и D_K (стр. 142). В случае вытянутых волчков влияние постоянной D_K вообще больше (а часто даже значительно больше), чем влияние постоянной D_J . Член с D_{JK} вызывает некоторое различие в эффективных значениях B для разных подполос.

Ни одна из перпендикулярных полос какого-либо свободного радикала типа симметричного волчка не была полностью проанализирована, но проводился анализ перпендикулярных полос почти симметричных волчков (см. ниже).

Молекулы типа асимметричного волчка. Структуру полос слегка асимметричных волчков можно получить исходя из симметричных волчков и вводя удвоение K -типа (стр. 149). Вместо правил отбора (161) и (162) здесь действуют правила

$$\Delta K_a = 0, \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (169a)$$

или

$$\Delta K_c = 0, \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (169b)$$

в зависимости от того, к какому типу симметричного волчка (вытянутому или сплюснутому) приближается рассматриваемая молекула. Кроме параллельных и перпендикулярных полос, теперь возможны также *гибридные полосы*, т. е. полосы, для которых происходят переходы как с $\Delta K = 0$, так и с $\Delta K = \pm 1$. Такие полосы появляются в тех случаях, когда у момента перехода имеется как параллельная, так и перпендикулярная составляющая, что возможно в молекулах с достаточно низкой симметрией, например для молекул точечной группы C_s .

В *параллельных полосах* молекул типа слегка асимметричного волчка должно быть удвоение линий во всех ветвях с $K > 0$. Однако это удвоение будет заметным только для самых низких значений K . Какая из двух компонент K -дублета будет участвовать в переходе, определяется правилами отбора для свойств симметрии $++$, $+ -$, ... вращательной волновой функции асимметричного волчка (стр. 150). Здесь эти правила рассматриваться не будут (они обсуждаются в [III], стр. 244 и сл.). Хороший пример параллель-

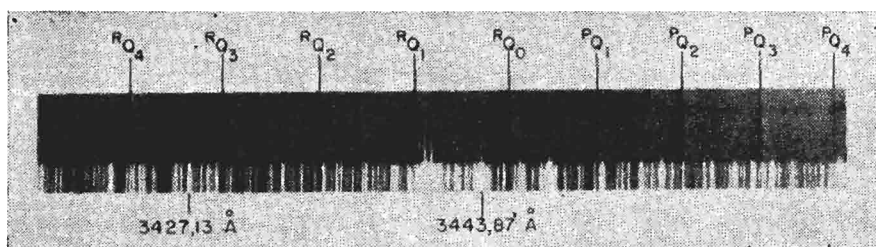


Рис. 97. Полоса поглощения 0—0 системы $\tilde{A} - \tilde{X}$ радикала HNCN при 3440 Å [72].

Отмечены каны Q -ветвей подполос; каны P -ветвей значительно слабее, но их можно заметить справа от Q -кантов некоторых подполос. Следует обратить внимание, что из-за расщепления

K -типа в подполосе 0—1 (обозначенной PQ_1) не виден P -кант.

ной полосы свободного радикала типа асимметричного волчка еще не найден.

В перпендикулярных полосах ветви подполос с низкими значениями K также удвоены, за исключением подполос с $K' = 0$ или $K'' = 0$, т. е. подполос 0—1 или 1—0. В этих подполосах из-за действия упоминавшихся правил отбора переходы с $\Delta J = 0$ (Q -ветви) происходят на одну компоненту K -дублета, а переходы с $\Delta J = \pm 1$ (P - и R -ветви) — на другую компоненту.

Поскольку при $K = 1$ расщепление K -типа возрастает пропорционально $J(J + 1)$ и весьма велико, отеннение Q -ветви подполосы 0—1 может значительно отличаться от отеннения Q -ветви подполосы 1—0. Различным может быть в этих подполосах и отеннение Q -ветвей по отношению к отеннению P - и R -ветвей.

В качестве примера на рис. 97 приведена спектрограмма полосы 3400 Å радикала HNCN. Большое расстояние между Q -ветвями свидетельствует о том, что постоянная A велика. Иными словами, момент инерции относительно оси волчка очень мал. Это возможно только в том случае, когда все три тяжелых атома лежат почти на одной прямой, а атом Н — вне ее. Два больших момента инерции примерно одинаковы. В спектре наблюдается типичная для симметричного волчка (ср. с рис. 96) структура перпендикулярной полосы. Из формулы для энергии (147) при $W_{J,K}^0 \approx K^2$ следует, что расстояние между подполосами приблизительно равно $2[A - \frac{1}{2}(B + C)]$.

При более тщательном анализе спектрограммы (рис. 97) видно, что Q -ветви подполос 0—1 и 1—0 сильно различаются по отеннению. Кроме того, при более высоком разрешении удалось обнаружить ожидаемое удвоение линий в ветвях подполос 1—2 и 2—1 [72].

Вторым примером может служить одна из подполос (3—2) радикала HNO, приводимая на рис. 98. Из-за большой асимметрии в этом случае ясно проявляется K -удвоение каждой из ветвей. Подоб-

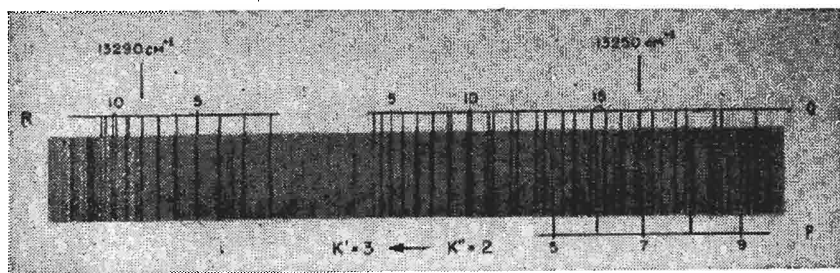


Рис. 98. Подполоса 3—2 полосы поглощения 000—000 системы $\tilde{A}-\tilde{X}$ радикала HNO при $7534 \text{ \AA}$ [26].

Следует обратить внимание на удвоение K -типа (асимметрическое удвоение) при высоких значениях J .

ная структура полос наблюдалась у радикалов HCF [92], HSiCl и HSiBr [71]. По числу линий, отсутствующих в начале ветвей в подполосах, сразу же определяется значение K .

Для сильно асимметричных волчков квантовое число K не является «хорошим», и поэтому правила отбора для K больше не соблюдаются; могут появиться подполосы со значениями ΔK , отличающимися от 0 и ± 1 . Поскольку, кроме того, формула для энергии теперь уже не такая простая, структура полос становится значительно сложнее, чем для почти симметричных волчков. Промежуточным случаем является переход $\tilde{A}^1B_1-\tilde{X}^1A_1$ радикала CF_2 , вращательную структуру которого проанализировал Мэтьюз* [89]. Спектры свободных радикалов, которые были бы сильно асимметричными волчками как в верхнем, так и в нижнем состояниях, еще не анализировались и здесь подробно рассматриваться не будут (см. [III], стр. 261 и сл.).

Линейно-изогнутые переходы. Известно несколько случаев электронных переходов между верхним состоянием, в котором молекула изогнута, и нижним состоянием, в котором она линейна. Однако ни один из них не относится к свободным радикалам. С другой стороны, у свободных радикалов наблюдалось много линейно-изогнутых переходов**. Изогнутая молекула, в общем случае, относится к асимметричному волчку, и поэтому необходимо применять правила отбора для асимметричных волчков. Если асимметрия

* Следует заметить, что в [III], стр. 520 и 616, этот переход предварительно был отнесен к типу $^1A_1-^1A_1$. Более подробный анализ Мэтьюза [89] привел к однозначному выводу, что переход относится к типу $^1B_1-^1A_1$.

** При таком кратком обозначении переходов используется принцип, уже упоминавшийся ранее (стр. 52), по которому сначала характеризуется верхнее состояние. Так, при линейно-изогнутом переходе молекула линейна в верхнем состоянии и изогнута в нижнем.

невелика, то можно еще пользоваться правилами отбора для симметричных волчков:

$$\Delta K = 0, \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1. \quad (170)$$

Вместо квантового числа K в верхнем «линейном» состоянии берется число l (стр. 88).

Как уже упоминалось, при линейно-изогнутом переходе, согласно принципу Франка—Кондона, в верхнем состоянии возбуждается деформационное колебание (v_2' в трехатомной молекуле). Для каждого значения v_2' имеется несколько подполос, соответствующих различным значениям l_2 . В прогрессии полос по деформационному колебанию происходит чередование четных и нечетных значений l_2 . За исключением этой особенности, структура подполос совершенно аналогична структуре параллельных или перпендикулярных полос молекул типа симметричного волчка, так как в верхнем состоянии энергия зависит от l_2 точно так же ($g_{22}l_2^2$), как в нижнем состоянии она зависит от K , т. е. $[A'' - \frac{1}{2}(B'' + C'')]K^2$ (стр. 149).

Подполосы имеют такую же структуру, как если бы они относились к двухатомной молекуле. Иными словами, в случае параллельных полос они относятся к типу $\Sigma - \Sigma$, $\Pi - \Pi$ или $\Delta - \Delta$, ..., в зависимости от значения l_2 , а в случае перпендикулярных полос — к типу $\Sigma - \Pi$, $\Pi - \Delta$, $\Pi - \Sigma$, $\Delta - \Pi$, В отличие от молекул типа симметричного волчка в нижнем состоянии, в общем случае, имеет место весьма большое K -удвоение (асимметрическое удвоение), которое проявляется либо непосредственно в виде расщепления линий подполос, либо косвенно как комбинационный дефект в подполосах типа $\Sigma - \Pi$ или $\Pi - \Sigma$.

В качестве примера рассмотрим спектр поглощения свободного радикала НСО. Наблюдалась прогрессия полос, похожих на полосы двухатомных молекул, с расстояниями между ними около 1500 см^{-1} . На рис. 99 приводится спектрограмма одной из полученных полос, на которой отчетливо видны P -, Q - и R -ветви. Дублетное расщепление, соответствующее спину $S = 1/2$, не разрешено, так как линии широкие по самой своей природе. Простая структура полосы, казалось бы, говорит о том, что радикал линейен как в верхнем, так и в нижнем состоянии. Однако был обнаружен большой комбинационный дефект между P -, Q - и R -ветвями*, который может быть объяснен только как следствие асимметрического удвоения в нижнем состоянии. Другими словами, необходимо сделать вывод, что молекула изогнута в нижнем состоянии и является, таким образом, почти симметричным волчком. При таком объяс-

* Подобно Δ -удвоению (стр. 79); подробнее этот вопрос рассмотрен в [III], стр. 194 и сл.

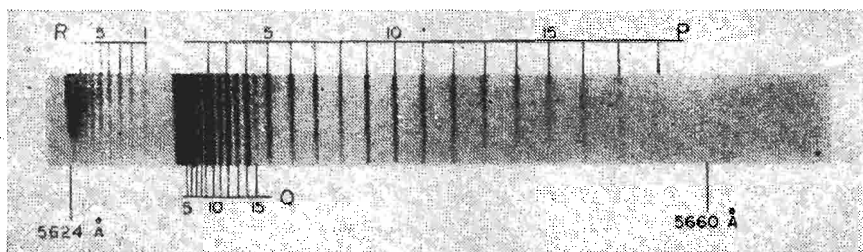


Рис. 99. Полоса 0110—000 системы $\tilde{A}-\tilde{X}$ радикала HCO при 5624 Å. Наблюдается только подполоса 0—1. Отмечены три P-, Q- и R-ветви. Нумерация линий произведена по значениям N в нижнем состоянии. Каждая линия представляет собой разрешенный дублет.

нении остается неясным другой вопрос: почему у каждого колебательного перехода наблюдается только по одной подполосе? По-видимому, единственным ответом может быть предположение, что в этом особом случае все уровни верхнего состояния с $l_2 > 0$ отсутствуют из-за преддиссоциации. Если это верно, то у наблюдаемых полос должны быть четные значения v_2 . Полосы с нечетными значениями v_2 должны иметь $l_2 = 1, 3, \dots$ и должны быть слишком диффузными, чтобы наблюдаться при высоком разрешении. Действительно, когда были сняты спектры с низким разрешением, между резкими полосами, примерно посередине между ними, были обнаружены диффузные полосы с нечетными значениями v_2 . В то же время было установлено, что около каждой резкой полосы находится очень широкая полоса, соответствующая $l_2 = 2$. Таким образом, сделанное для этого особого случая предположение полностью подтвердилось.

Удвоение K -типа в нижнем состоянии для полос радикала HCO дает разность $B - C$, а эффективное значение постоянной B — полусумму $1/2 (B + C)$ (стр. 149). Полученных значений B и C недостаточно для определения строения радикала в его основном состоянии. Однако из соответствующего спектра радикала DCO получены две дополнительные вращательные постоянные, с помощью которых (совместно с постоянными для HCO) могут быть вычислены геометрические параметры радикала в основном и возбужденном состояниях. На рис. 100 показано строение радикала после учета поправок, сделанных Огилви [105] для нижнего состояния.

В соответствии с табл. 10 основное состояние линейного радикала HCO должно быть типа $^2\Pi$. В таком состоянии проявляется взаимодействие Реннера—Теллера. Если предположить, что имеет место сильное взаимодействие, приводящее к одному состоянию с линейной равновесной конфигурацией и к другому состоянию с изогнутой конфигурацией (как это изображено на рис. 56, б),

то наблюдаемый переход можно объяснить как переход между двумя подсостояниями. Исходя из этого можно предположить, что электронный момент перехода направлен перпендикулярно плоскости молекулы. Это предположение подтверждается тем фактом, что линии Q -ветвей связаны с переходами на нижние компоненты K -дублетов основного состояния (см. [III], стр. 197). Если допустить, что основное состояние относится к типу ${}^2A'$, то верхнее

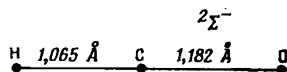
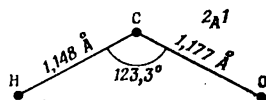


Рис. 100. Строение радикала НСО в состояниях $\tilde{A} \, {}^2\Sigma^-$ и $\tilde{X} \, {}^2A'$ (по экспериментальным данным).



состояние должно быть типа ${}^2A''$ или, точнее (поскольку молекула линейна в этом состоянии), типа ${}^2\Sigma^-$.

Спектр поглощения радикала BH_2 представляет собой еще один удачный пример линейно-изогнутого перехода. Для каждого значения ν_2' наблюдалось несколько подполос, и в них ясно видно чередование четных и нечетных значений l_2 в верхнем состоянии. На рис. 101 показаны две подполосы. В случае некоторых линий четко разрешается спиновое дублетное расщепление. На спектрограмме видна также слабая изотопная полоса, соответствующая радикалу ${}^{10}\text{BH}_2$. Вместе с чередованием интенсивности в ветвях это подтверждает отнесение спектра к BH_2 . Из-за симметрии радикала BH_2 геометрические параметры могут быть получены из одного его спектра; они подтверждаются данными из спектра BD_2 . Параметры молекулы приведены на рис. 75.

Спектры радикалов NH_2 и CH_2 в красной области были обнаружены раньше, чем спектр BH_2 . В случае NH_2 и CH_2 (для синглетных состояний) структура подполос не такая простая, как у BH_2 , ибо в нижних состояниях эти радикалы представляют собой сильно асимметричные волчки. Вот почему анализ спектра NH_2 занял несколько лет [38]. И в спектре NH_2 , и в спектре CH_2 чередование в структуре полос в прогрессиях по ν_2' было обнаружено еще до того, как был проведен полный анализ. Чередование ясно показывает, что в верхних состояниях эти радикалы ведут себя как линейные. Однако в обоих случаях были обнаружены отклонения от простых формул колебательной энергии при низких значениях ν_2' , что указывает на наличие небольшого потенциального максимума для линейной конфигурации. Все наблюдавшиеся колебательные уровни расположены выше этого максимума. Равновесные

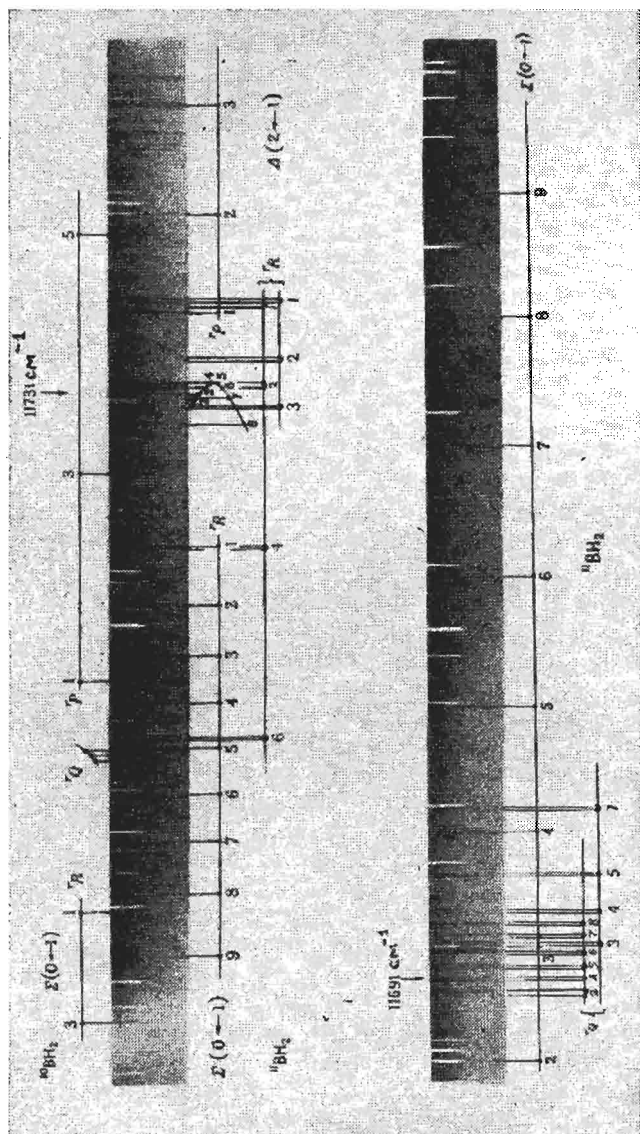


Рис. 101. Подполосы 0—1 и 2—1 полосы поглощения радикала BN_2 около $8520 \text{ \AA}$ [64].
Отнесение линий $^{10}\text{BN}_2$ и $^{11}\text{BN}_2$ показано сверху и снизу от спектрограмм.

конфигурации радикалов NH_2 и CH_2 (в синглетных состояниях) изображены на рис. 75. Если бы радикал NH_2 был линейен, то в соответствии с табл. 9 его основное состояние относилось бы к типу ${}^2\Pi$. Сильное взаимодействие типа Реннера—Теллера вызывает расщепление этого состояния ${}^2\Pi$ на два состояния: 2A_1 и 2B_1 . В состоянии 2B_1 молекула обладает изогнутой равновесной конфигурацией (см. выше обсуждение подобной ситуации для радикала HCO). У линейного радикала CH_2 основное состояние относится к типу ${}^3\Sigma_g^-$, а самое низкое синглетное состояние — к типу ${}^1\Delta_g$. По-видимому, оба наблюдавшихся синглетных состояния у CH_2 (1A_1 и 1B_1) коррелируют с состоянием ${}^1\Delta_g$ линейной конфигурации.

Глава 5

ДИССОЦИАЦИЯ, ПРЕДИССОЦИАЦИЯ И РЕКОМБИНАЦИЯ

А. НЕПРЕРЫВНЫЕ СПЕКТРЫ

Как упоминалось ранее, у двухатомных молекул непрерывная область уровней энергии (соответствующая диссоциации или рекомбинации) примыкает к каждой системе колебательных уровней. Такая непрерывная область существует даже для электронных состояний, у которых нет дискретных колебательных уровней. Соответственно непрерывные спектры поглощения примыкают к прогрессиям полос, обусловленных переходами на различные возбужденные электронные состояния. Непрерывные спектры могут наблюдаться только в тех случаях, когда происходит довольно большое изменение равновесного межъядерного расстояния r_e при переходе от нижнего к верхнему состоянию, ибо тогда максимум Франка—Кондона будет находиться при высоких значениях v' или даже попадет в непрерывную область (рис. 36 и соответствующее пояснение в тексте).

Сходимость прогрессий по v' у двухатомных свободных радикалов была обнаружена только в двух случаях (SO и ClO), когда имелся также примыкавший непрерывный спектр (стр. 69 и рис.39). Предел сходимости дает точное значение диссоциационного предела радикала (см. ниже).

Если изменение r_e велико или если в верхнем состоянии отсутствует минимум потенциальной функции, то может наблюдаться непрерывный спектр без примыкающих к нему полос (как, например, у молекулы F_2), но для двухатомных свободных радикалов такие случаи пока не обнаружены.

Число колебательных степеней свободы (нормальных координат) равно $3N - 5$ в линейной многоатомной молекуле и $3N - 6$ в нелинейной многоатомной молекуле. Даже для трехатомной молекулы ($N = 3$) это число больше двух, поэтому следует рассматривать многомерные потенциальные поверхности. Только в том случае, когда в верхнем и нижнем состояниях колебательное движение является одномерным, как в двухатомной молекуле, в поглощении будет обнаружена простая прогрессия полос. Хотя для различных многоатомных молекул и радикалов прогрессии такого типа наблюдались, ни в одном случае не было найдено предела сходимости таких прог-

рессий или примыкающих к ним непрерывных спектров. Однако непрерывные спектры поглощения, в которых отсутствовали пределы сходимости полос, наблюдались у многих стабильных многоатомных молекул и лишь у некоторых свободных радикалов главным образом из-за трудностей идентификации. Здесь следует отметить, что в каждом электронном состоянии многоатомной молекулы существует несколько диссоциационных пределов, соответствующих различным продуктам диссоциации; например, радикал NCO может диссоциировать на $N + CO$, $NC + O$ или $N + C + O$.

Кроме непрерывных спектров, соответствующих диссоциации, имеются также непрерывные спектры, соответствующие ионизации. У свободных радикалов найдено лишь небольшое число серий Ридберга (см. [1], стр. 234) с достаточно большим числом уровней (например, у CH , CH_2 и CH_3), но ни в одном случае поглощение не было настолько сильным, чтобы можно было обнаружить примыкающий непрерывный спектр.

Предел ридберговских серий дает потенциал ионизации радикала, но не обязательно самый низкий потенциал ионизации. Например, у радикала CH_2 серия Ридберга наблюдается в поглощении из основного состояния типа $^3\Sigma_g^-$, в котором он линейен (рис. 75). Поскольку наблюдаются только полосы 0—0, кажется очевидным, что предел ридберговской серии соответствует линейной конфигурации иона CH_2^+ . С другой стороны, по аналогии с радикалом BH_2 ион CH_2^+ в своем основном состоянии скорее всего нелинеен, при этом его энергия меньше, чем энергия линейной конфигурации (BH_2 на рис. 75).

Провести однозначное отнесение непрерывных спектров испускания молекул и радикалов значительно труднее, чем непрерывных спектров поглощения. Такие спектры связаны с переходами из стабильного верхнего состояния на нестабильное нижнее состояние подобно хорошо известному непрерывному спектру молекулы H_2 , у которой в нижнем состоянии происходит диссоциация на два атома H в основных состояниях.

Спектры испускания, соответствующие рекомбинации, будут кратко рассмотрены в разд. В.

Б. ДИФфузные спектры. ПРЕДИССОЦИАЦИЯ И ПРЕИОНИЗАЦИЯ

1. Процессы Оже

Если для некоторой системы атомов приближенное решение уравнения Шредингера приводит к двум случайно близким друг к другу значениям энергии уровней E_1 и E_2 с одним и тем же полным моментом количества движения и той же самой симметрией

(рис. 102, а), то использование более высокого приближения вызовет удаление этих уровней энергии друг от друга. Исправленные значения энергии уровней E_a и E_b даются формулой

$$E_{a, b} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2} \sqrt{4|W_{12}|^2 + \delta^2}, \quad (171)$$

где δ — «первоначальная» разность энергии $E_1 - E_2$, а W_{12} — величина, характеризующая взаимодействие между E_1 и E_2 и обус-

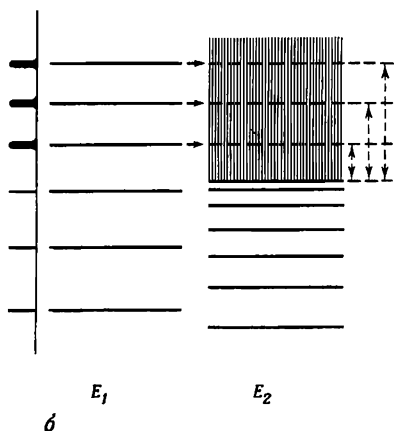
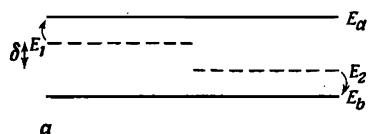


Рис. 102. Диаграмма уровней энергии, поясняющая возмущения (а) и процессы Оже (б).

На схеме а пунктирные линии дают положение уровней в нулевом приближении, сплошные линии — их действительное положение после учета членов более высоких порядков. На схеме б три самых верхних уровня из системы E_1 перекрыты непрерывной областью системы E_2 , что приводит к их уширению, как это показано в левой части рисунка. Горизонтальные стрелки обозначают безызлучательные переходы. Вертикальные двухсторонние стрелки справа показывают кинетическую энергию продуктов диссоциации (или ионизации).

ловленная наличием членов более высокого порядка в гамильтониане, которыми первоначально пренебрегали. Волновые функции двух состояний E_a и E_b представляют собой комбинации волновых функций в нулевом приближении ψ_1 и ψ_2 для состояний E_1 и E_2 :

$$\psi_a = c\psi_1 - d\psi_2, \quad \psi_b = d\psi_1 + c\psi_2, \quad (172)$$

где

$$\left. \begin{matrix} c \\ d \end{matrix} \right\} = \sqrt{\frac{\sqrt{4|W_{12}|^2 + \delta^2} \pm \delta}{2\sqrt{4|W_{12}|^2 + \delta^2}}}. \quad (173)$$

Если $\delta \approx 0$ или $W_{12} \gg \delta$, то $c \approx d \approx 1/\sqrt{2}$, т. е. функции смешиваются в отношении 50 : 50. Если, как обычно, два уровня E_1 и E_2 принадлежат различным системам уровней, то взаимодействие между ними приведет в обеих системах к отклонениям от формул для энергии, выражающих плавную зависимость, т. е. к *возмущению*. Такие возмущения довольно часто встречаются в системах вращательных и колебательных уровней двухатомных и многоатомных молекул. В последнем случае возмущения могут иметь место в системе колебательных уровней даже в основном электронном состоянии, когда вблизи нет других электронных состояний, т. е. возмущаться могут просто колебательные уровни, обусловленные различными колебаниями. Такие возмущения называются *резонансами Ферми* (стр. 88).

Если один из двух уровней, скажем E_2 , принадлежит непрерывной области энергии, соответствующей диссоциации или ионизации, то все уровни из системы E_2 , расположенные вблизи уровня E_1 , могут его возмущать. При этом некоторые уровни будут сдвигать его вверх, другие — вниз. В результате вместо уровня E_1 будет слегка *диффузный* уровень, как это показано на рис. 102, б. Смешивание волновых функций этих двух состояний означает, что если система переводится в состояние E_1 , то она очень скоро приобретает свойства состояния E_2 , т. е. произойдет диссоциация или ионизация. Приблизительно ситуацию можно передать словами, что происходит *безызлучательный переход* из дискретного состояния в непрерывное (с той же энергией), что приводит к распаду молекулы. Такие процессы носят название *процессов Оже* по имени исследователя, впервые открывшего это явление в рентгеновской области. Он обнаружил, что один квант рентгеновского излучения может вызвать испускание двух фотоэлектронов. При этом один из них испускается в результате обычного фотоэффекта (например, с K -оболочки), а другой — сразу же за первым вследствие такого безызлучательного перехода (поскольку K -уровень, на который атом переходит после первой стадии, перекрывается непрерывной областью энергии, соответствующей удалению электрона с L -оболочки образовавшегося иона).

Выяснилось, что процессы Оже играют большую роль не только в рентгеновской области, но также в области оптических спектров атомов и молекул, спектров твердого состояния вещества, в ядерной физике и даже в физике элементарных частиц. Следует подчеркнуть, что представления о резонансе Ферми (или возмущениях) и о процессе Оже оказались бы излишними, если бы можно было всегда работать с точными решениями строгих уравнений Шредингера для рассматриваемых здесь систем. Однако для понимания наблюдаемых явлений и их упрощенного описания эти представления все же имеют важное значение.

Знание природы безызлучательных переходов позволяет вы-

делить те критерии, которые могут быть подтверждены экспериментально.

1. *Распад системы* после ее перехода в возбужденное состояние, которое участвует в процессе Оже. Этот факт позволил в свое время открыть процесс такого рода: испускание второго электрона (электрона Оже) после того, как система перешла в высоковозбуж-

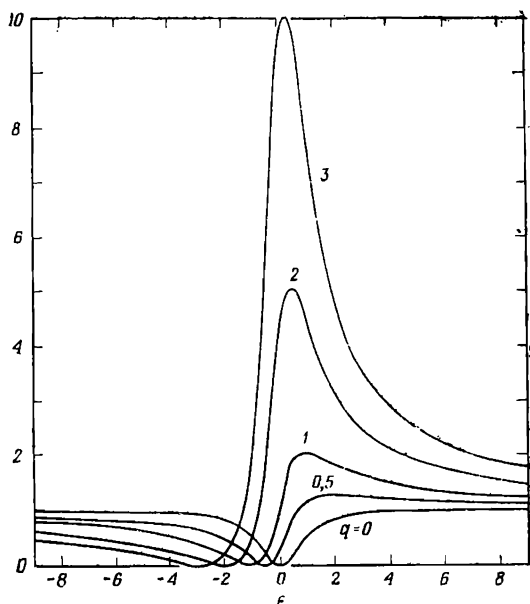


Рис. 103. Теоретические контуры линий поглощения, когда для верхнего состояния имеет место эффект Оже [41].

По оси ординат отложено отношение коэффициента дискретного поглощения к коэффициенту непрерывного поглощения. Контурный параметр q представляет собой отношение невозмущенных моментов перехода на дискретный и непрерывный верхние уровни. По оси абсцисс энергия отложена в единицах полуширины.

денное K -состояние иона при поглощении кванта рентгеновского излучения.

2. *Уширение* тех линий поглощения, верхние состояния которых участвуют в процессе Оже. Такое уширение было открыто лишь значительно позже в рентгеновской области, но в оптической области послужило основой для обнаружения процессов Оже как у атомов, так и у молекул (см. ниже).

3. *Уменьшение интенсивности* линий, обусловленных переходами с уровней, которые участвуют в процессе Оже, по сравнению с линиями, обусловленными переходами с аналогичных уровней с близкими энергиями, но не подверженных эффекту Оже. Такое ослабление линий будет иметь место, когда вероятность безыз-

лучательного перехода в непрерывную область сравнима с вероятностью переходов с излучением на нижние состояния или больше.

4. Появление *резонансов* при соударениях соответствующих частиц (атомов, молекул, электронов и т. д.), что приводит к *обращенным процессам Оже*, т. е. к безызлучательным переходам из непрерывной области энергий на дискретные уровни. Таким процессам уделялось много внимания в ядерной физике и в физике элементарных частиц, а в последнее время и при изучении рассеяния электронов атомами и молекулами.

Если возможен прямой переход из основного состояния как в непрерывную область энергий, так и на «дискретные» уровни с той же энергией, то происходит взаимное влияние одного перехода на другой, вследствие чего соответствующие линии поглощения становятся асимметричными: с одной стороны первоначальной линии поглощение уменьшается (*кажущееся увеличение испускания*), с другой стороны линии поглощение увеличивается, в результате чего *контур линии* становится *асимметричным*. Фано [41] рассчитал контуры линий для различных значений отношения q дискретного поглощения к непрерывному; полученные им кривые показаны на рис. 103. Такие же кривые описывают рассеяние электронов или других частиц вблизи резонанса в обращенном процессе Оже.

2. Предиссоциация

Процессы Оже в молекулах, соответствующие диссоциации, впервые обнаружили Бонгоффер и Фаркаш [10] после того, как Анри [49] наблюдал истинную диффузность в некоторых молекулярных спектрах. В молекулах часто бывает, что дискретные возбужденные состояния лежат выше первого диссоциационного предела и поэтому перекрываются непрерывной областью энергии (рис. 102, б). Тогда, если соблюдаются определенные правила отбора, в молекуле могут произойти безызлучательные переходы в непрерывную область, в результате чего она диссоциирует. Это явление называется *предиссоциацией*.

Известно много случаев предиссоциации в стабильных молекулах и свободных радикалах, как двухатомных, так и многоатомных. Подтверждением того, что диффузность обусловлена процессом Оже, в свое время было наблюдение фотохимического разложения при поглощении света в диффузной области (см. *распад системы* на стр. 180). Однако для свободных радикалов в газовой фазе обнаружить такое разложение затруднительно. Поэтому установление одного или двух из перечисленных критериев нужно считать достаточным для доказательства наличия предиссоциации в том или ином случае.

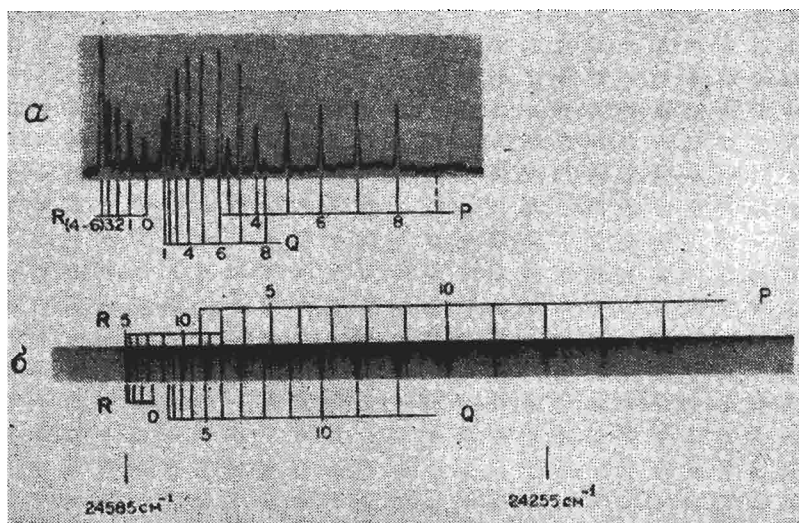


Рис. 104. Преддиссоциация в полосе 1—1 радикала AlN.

a — обрыв структуры в спектре испускания [8]; b — диффузность в спектре поглощения J относятся, как обычно, к нижнему состоянию; если к ним прибавить значения ± 1.0 , —1 соответственно для R -, Q - и P -ветвей, то можно видеть, что обрыв во всех ветвях происходит при одном и том же значении J' ($=7$). Уширение линий в спектре поглощения становится заметным лишь при несколько более высоких значениях J' .

Интересный пример преддиссоциации двухатомных свободных радикалов — преддиссоциация радикала AlN. На рис. 104, a приведена микрофотограмма полосы спектра испускания AlN; видны все три ветви внезапно обрываются при одном и том же значении J верхнего состояния. Что такой обрыв вызван преддиссоциацией, подтверждается наблюдением той же самой полосы в спектре поглощения (рис. 104, b); заметно, что линии с высокими значениями J уширены. Важно учесть, что ослабление линий испускания является значительно более чувствительным признаком преддиссоциации, чем уширение. Чтобы произошло заметное уширение линии должна стать больше $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$, что в 100 раз превышает естественную ширину линии. Это означает, что вероятность излучательного перехода γ должна быть в 100 раз больше вероятности перехода β с излучением. Уменьшение же интенсивности на 50% произойдет при $\gamma = \beta$. По этой причине в спектре поглощения радикала AlN (рис. 104, b) уширение линий наблюдается только при несколько более высоких значениях J , чем при которых происходит обрыв ветвей в спектре испускания. Таким примером может служить преддиссоциация радикала AlN (см. фотографию полосы на рис. 49).

У радикала AlN была обнаружена также обращенная пред-

социация. Если сблизить атомы Al и H, то возникает хемилюминесценция, при которой испускаются только линии с $J' > 7$, что наблюдалось в лабораторных условиях [123], а также в спектре звезды χ -Лебеда [50]. Очевидно, что в этом случае молекулы в состояниях с $J' > 7$ образуются посредством обращенной преддиссоциации, после чего происходит излучение энергии и, таким образом, молекула стабилизируется.

Хороший пример преддиссоциации в многоатомных свободных радикалах — преддиссоциация в CH_3 и CD_3 , спектры которых приведены на рис. 94. Ширина линий в спектрах двух изотопных модификаций резко различается: в спектре CH_3 не заметны отдельные вращательные линии, а в спектре CD_3 они видны, но все еще довольно широки.

Оба эффекта — обрыв ветвей в спектре испускания и уширение линий в спектре поглощения — наблюдались только у одного многоатомного радикала (или молекулы): HNO [5, 19].

3. Типы преддиссоциации

В соответствии с тремя формами энергии молекулы можно различать три случая преддиссоциации.

Случай I. Преддиссоциация электронным переходом.

Случай II. Преддиссоциация колебанием.

Случай III. Преддиссоциация вращением.

В случае I безызлучательный переход происходит между дискретными уровнями одного электронного состояния и непрерывной областью энергии другого. В случаях II и III электронное состояние не изменяется. В случае II имеет место переход в непрерывную область, связанную с каким-либо другим колебанием. В случае III система переходит с верхних вращательных уровней стабильного колебательного состояния в непрерывную область в том же колебательном состоянии. Случай II невозможен для двухатомных молекул, но играет важную роль для многоатомных молекул, радикалов и ионов. Большинство мономолекулярных распадов относится к этому случаю. Случай III наблюдался только для двухатомных молекул и вряд ли имеет какое-либо значение для многоатомных радикалов. Как случай II, так и случай III можно рассматривать с полуклассической точки зрения, если проследить за движением фигуративной точки по многомерной потенциальной поверхности.

4. Правила отбора для преддиссоциации

Для того чтобы происходил процесс Оже, в первом приближении матричный элемент функции возмущения между дискретным

и непрерывным состояниями

$$\int \psi_1^* W \psi_E d\tau \quad (174)$$

должен отличаться от нуля.

Здесь W содержит члены гамильтониана, которыми пренебрегают при вычислении уровней энергии нулевого приближения, а ψ_1 и ψ_E — волновые функции нулевого приближения для дискретной и непрерывной областей. Поскольку гамильтониан полносимметричен, легко сделать вывод, что полные свойства симметрии двух состояний должны быть одинаковыми; то же самое относится и к полным моментам количества движения. Здесь следует подчеркнуть, что как свойства симметрии, так и момент J являются вполне определенными также в непрерывной области энергий.

Таким образом, для всех типов молекул справедливы правила отбора

$$\Delta J = 0 \quad (175)$$

и

$$+ \leftarrow | \rightarrow -, \quad + \longleftrightarrow +, \quad - \longleftrightarrow -. \quad (176)$$

Кроме того, для симметричных двухатомных или линейных многоатомных молекул

$$s \leftarrow | \rightarrow a, \quad s \longleftrightarrow s, \quad a \longleftrightarrow a \quad (177)$$

и аналогично

$$A_1 \longleftrightarrow A_1, \quad \dots, \quad E \longleftrightarrow E, \quad \dots \quad (178)$$

для полных типов симметрии нелинейных молекул.

При слабом спин-орбитальном взаимодействии существует дополнительное правило отбора

$$\Delta S = 0, \quad (179)$$

т. е. синглет-триплетные или дублет-квартетные безызлучательные переходы значительно менее интенсивны, чем синглет-синглетные, дублет-дублетные, ... переходы.

Если полная волновая функция может быть представлена в виде произведения $\psi_e \psi_v \psi_r$ [формула (41)], то матричный элемент (174) может быть разложен на три сомножителя: один соответствует электронной волновой функции, другой — колебательной и третий — вращательной. В этом приближении преддиссоциация разрешена только между электронными состояниями одного и того же типа (*гомогенная преддиссоциация*). Подобным же образом колебательные волновые функции двух состояний должны быть одинакового типа; то же самое относится и к вращательным волновым функциям.

Даже при выполнении требований симметрии по отношению к колебательной составляющей матричного элемента (174) его значе-

ние все же будет небольшим, если не будут достаточно перекрываться колебательные волновые функции. Иными словами, чтобы предсказать, для каких колебательных уровней вероятность безызлучательного перехода будет наибольшей, нужно пользоваться принципом Франка—Кондона (стр. 71 и сл.). Отсюда следует, что преддиссоциация будет интенсивной лишь в тех случаях, когда потен-

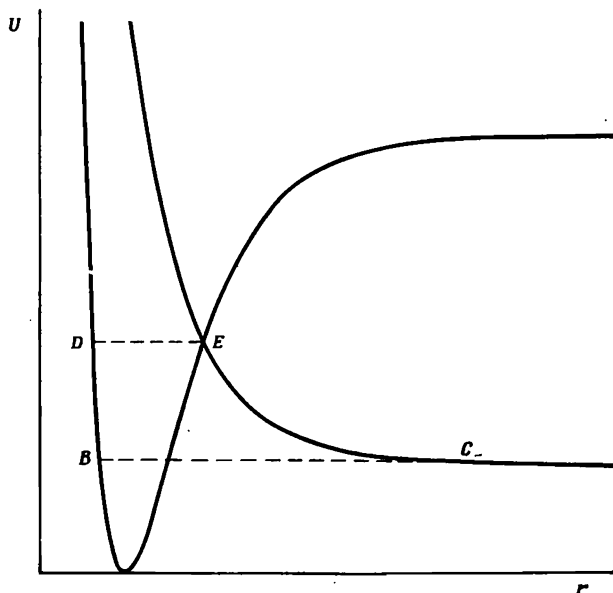


Рис. 105. Потенциальные функции двух электронных состояний, между которыми может происходить безызлучательный переход (преддиссоциация). В случае многоатомных молекул схема дает изменение потенциальной энергии только от одной координаты.

циальные поверхности (или кривые для двухатомных молекул) обоих состояний пересекаются или подходят близко друг к другу.

Преддиссоциация не обязательно происходит (во всяком случае с достаточной интенсивностью, чтобы ее можно было заметить) всегда, когда энергия дискретных уровней больше энергии самого низкого диссоциационного предела. Тогда отсутствие преддиссоциации часто можно объяснить на основе принципа Франка—Кондона. Рассмотрим пример, когда потенциальные функции двух электронных состояний могут быть представлены кривыми на рис. 105. На уровне нижнего диссоциационного предела BC обе потенциальные кривые (или поверхности) удалены друг от друга на большое расстояние. Поэтому в соответствии с принципом Франка—Кондона вероятность преддиссоциации очень мала. Около же точки пере-

сечения E , лежащей в рассматриваемом случае значительно выше предела, вероятность преддиссоциации велика. Преддиссоциация все еще может происходить чуть ниже точки пересечения, так как колебательные волновые функции перекрываются еще в достаточной степени. Существует другой способ описания всех этих явлений: преддиссоциация за счет «туннелирования».

Туннелирование сильно зависит от приведенной массы колеблющихся атомов. По этой причине часто можно наблюдать, что диффузность линий значительно менее резко выражена в спектрах дейтерированных молекул и радикалов, чем в спектрах обычных молекул. Влияние массы атомов заметно в спектрах радикалов CH_2 , CD_2 и CH_3 , CD_3 (рис. 9 и 94). Вообще строение этих радикалов нельзя было бы установить, если бы не было сужения линий для дейтерированных молекул. Было найдено, что даже небольшой разницы в приведенных массах $^{12}\text{CH}_2$ и $^{13}\text{CH}_2$ оказывается достаточно для заметного различия в диффузности линий.

Рассмотрим применение правил отбора на примере преддиссоциации радикала CH_3 . На рис. 94 изображена спектрограмма полосы $2160 \text{ \AA}$; верхнее состояние этого перехода относится к типу $^2A_1'$, если принять симметрию D_{3h} . Преддиссоциация вызывается состоянием комплекса $\text{H} + \text{CH}_2$, который обладает, по-видимому, симметрией C_{2v} . В соответствии с ранее приводившимися правилами отбора электронные типы симметрии дискретного и непрерывного состояний должны быть одинаковыми. Поэтому состояние комплекса должно быть типа 2A_1 (что эквивалентно типу $^2A_1'$ при симметрии D_{3h}), т. е. радикал CH_2 , образующийся при преддиссоциации, должен быть в состоянии 1A_1 , которое является нижним для полос CH_2 в красной области (стр. 175). Состояние 3A_1 также допускается правилами отбора, но у CH_2 нет низко расположенного состояния такого типа. С другой стороны, основное состояние радикала CH_2 типа $^3\Sigma_g^-$ коррелирует с состоянием 3B_1 нелинейной конфигурации, т. е. с состоянием 2B_1 (или 4B_1) комплекса $\text{CH}_2 + \text{H}$. Согласно правилу отбора для электронных переходов, это состояние не может возникнуть при (интенсивной) преддиссоциации радикала CH_3 в состоянии $^2A_1'$.

Если электронно-колебательные или электронно-колебательно-вращательные взаимодействия не являются пренебрежимо малыми, то может происходить преддиссоциация с нарушением электронных правил отбора. Ни в одном случае не было установлено точно, что преддиссоциация становится возможной вследствие электронно-колебательного взаимодействия. Однако имеется много примеров, когда преддиссоциация становится возможной из-за взаимодействия вращательного движения с электронным. Такие случаи легко выявить по зависимости ширины линий от вращательных квантовых чисел. Для двухатомных и линейных многоатомных молекул правило отбора для такой *гетерогенной преддиссоциации* записывается

в виде

$$\Delta\Lambda = \pm 1. \quad (180)$$

Принимая во внимание правило отбора (176), можно видеть, что при преддиссоциации типа $\Pi \rightarrow \Sigma$ затрагиваются только те компоненты Λ -дублетов состояния Π , для которых при данном значении J свойство симметрии ($+$ или $-$) то же, что и для состояния Σ . Примером такого случая могут служить полосы радикала MgH системы $C^2\Pi - X^2\Sigma$ около $2430 \text{ \AA}$, в которых резкий обрыв структуры наблюдается только в P - и R -ветвях, а Q -ветви продолжают нормально; действительно, в полосах с высокими значениями v' содержатся только Q -ветви.

В качестве примера для многоатомной молекулы рассмотрим преддиссоциацию в свободном радикале HCO . Как уже отмечалось (стр. 172), в системе полос в красной области, для которой верхнее состояние относится к типу $2A''$, все полосы с $K' \neq 0$ крайне диффузные, а полосы с $K' = 0$ — резкие. Следует напомнить, что в верхнем состоянии молекула линейна и что как верхнее, так и нижнее состояния образованы из состояния 2Π линейной конфигурации вследствие сильного взаимодействия Реннера—Теллера. При $K' = 0$ верхние состояния относятся к электронно-колебательному типу Σ^- , а уровни в непрерывной области — к состоянию $2\Sigma^+$ (или $2A'$), которое образуется из нормальных атомов и не может вызвать преддиссоциацию состояния $2\Sigma^-$. Однако при $K' > 0$ существуют уровни с $K = K'$ и с соответствующей симметрией в непрерывной области. Поэтому преддиссоциация для них разрешена и действительно наблюдается с большой интенсивностью. В дискретных полосах (с $K' = 0$) обнаружена небольшая диффузность линий, увеличивающаяся с ростом J ; возможно, это связано с гетерогенной преддиссоциацией уровней $K' = 0$ ($2\Sigma^-$) на уровни с $K = 1$ непрерывной области энергий.

5. Метастабильные ионы

Преддиссоциацией молекулярных ионов в долгоживущих возбужденных состояниях объясняется появление в масс-спектрометре широких пиков с нецелочисленными массами. В масс-спектрометрии эти ионы чаще всего рассматриваются как метастабильные, однако, чтобы их обнаружить, следует иметь в виду, что после их ускорения обычными способами они преддиссоциируют прежде, чем попадут в анализирующее магнитное поле. Иными словами, эти ионы представляют собой *преддиссоциирующие метастабильные ионы*. Их можно наблюдать в тех случаях, когда они имеют большое время жизни как по отношению к переходам в нижнее состояние с излучением, так и по отношению к безызлучательным переходам, ведущим к разложению (преддиссоциации).

Интересный случай наблюдался у молекулы H_2S . Если эти молекулы бомбардировать электронами, то при ускоряющем напряжении выше потенциала ионизации (10,47 эВ) образуются нормальные ионы H_2S^+ . При энергиях выше 13,1 эВ возникают ионы S^+ , часть которых дает пики не с обычной массой ($m = 32$), а с кажущейся массой ($m = 30,1$). На основании этого можно заключить, что ионы S^+ ускорялись в виде ионов H_2S^+ , которые затем самопроизвольно распадались (преддиссоциировали) на $\text{S}^+ + \text{H}_2$ [30]. Состояние, вызывающее преддиссоциацию, является кватетным (ибо основное состояние иона S^+ относится к типу ^4S , а основное состояние молекулы H_2 — к типу $^1\Sigma_g^+$), тогда как состояние, возникающее при ионизации молекул H_2S , может быть только дублетным. Из-за нарушения правила отбора для спина ($\Delta S = 0$) преддиссоциация совершается весьма медленно, так что распад происходит лишь после ускорения ионов H_2S^+ . В то же время причина метастабильности возбужденного иона H_2S^+ (до преддиссоциации) должна заключаться в том, что возбуждение носит только колебательный характер, а излучение в инфракрасной области (если оно вообще разрешено) происходит достаточно медленно (за время порядка 10^{-2}с), так что преддиссоциация успевает произойти.

Примером другого типа может служить ион CD_4^+ , который, как было установлено, при энергиях выше 15,5 эВ после прохождения через ускоряющее поле самопроизвольно распадается на $\text{CD}_3^+ + \text{D}$ [29]. Здесь также нет метастабильного возбужденного электронного состояния иона CD_4^+ , а достаточно метастабильны верхние колебательные уровни основного электронного состояния. Преддиссоциация должна относиться к колебательному типу, которая в пятиатомной молекуле может происходить достаточно медленно, что объясняет самопроизвольное образование ионов CD_3^+ после прохождения через ускоряющее поле. Соответствующий процесс преддиссоциации для иона CH_4^+ не наблюдался, по-видимому, вследствие того, что вероятность преддиссоциации значительно выше и разложение происходит до ускорения в масс-спектрометре. Поэтому ион CH_3^+ появляется в масс-спектре на своем обычном месте. Большая вероятность преддиссоциации CH_4^+ по сравнению с CD_4^+ объясняется, видимо, теми же причинами, что и в случае CH_3 , CD_3 и CH_2 , CD_2 , которые рассматривались ранее.

6. Определение энергии диссоциации

Наблюдаемая преддиссоциация всегда соответствует верхнему пределу энергии диссоциации молекулы. Однако, даже при наблюдении резкой границы преддиссоциации, не всегда легко установить, соответствует ли она точному значению диссоциационного предела и можно ли из нее получить надежные значения энергии диссоци-

ации основного состояния, если вычесть энергию возбуждения продуктов диссоциации.

Энергию диссоциации можно точно определить, если начало преддиссоциации может быть установлено во вращательной структуре двух или более колебательных уровней, следующих друг за другом. Это оказалось возможным для ряда двухатомных молекул и свободных радикалов. На рис. 106 приводится диаграмма уровней энергии для такого случая. Можно показать (см. [1], стр. 310),

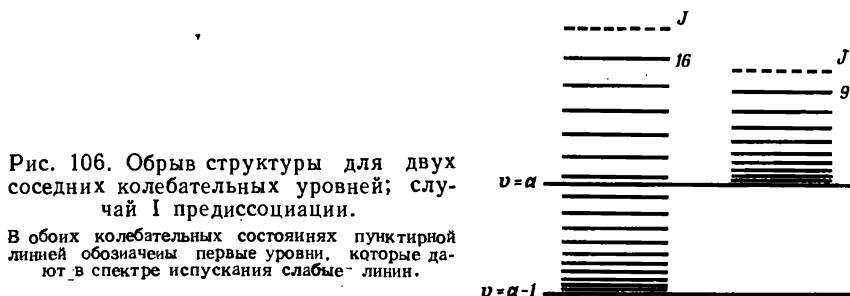


Рис. 106. Обрыв структуры для двух соседних колебательных уровней; случай I преддиссоциации.

В обоих колебательных состояниях пунктирной линией обозначены первые уровни, которые дают в спектре испускания слабые линии.

что если обрыв вращательной структуры различных колебательных состояний происходит на уровнях, не очень сильно отличающихся по энергии, то граница преддиссоциации дает значение диссоциационного предела [более точно граница преддиссоциации получается графически, если энергию преддиссоциированных уровней отложить в зависимости от $J(J+1)$ и затем экстраполировать к значению $J(J+1) = 0$]. Таким путем были получены очень точные значения энергии диссоциации для радикалов CN и SO , а также для многих важных стабильных молекул, таких, как N_2 и CO (см. [1], стр. 318; [44]).

У многоатомных молекул и радикалов обрыв вращательной структуры в спектре испускания из-за преддиссоциации наблюдался только в одном случае — у радикала HNO . Хотя обрыв структуры и был обнаружен у двух колебательных уровней (000 и 010) возбужденного электронного состояния [19], невозможно сделать вывод о том, что граница преддиссоциации позволяет определить диссоциационный предел, так как разность энергий преддиссоциированных уровней довольно велика ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$) и имеет другой знак по сравнению с обычно наблюдаемым для двухатомных молекул (рис. 106). Однако нижний преддиссоциированный уровень дает точную верхнюю границу для одной из энергий диссоциации радикала HNO : $D_0'' < 2,11 \text{ эВ}$.

Во всех случаях диффузности (преддиссоциации) в спектрах поглощения многоатомных молекул для энергий диссоциации можно получить лишь верхние пределы их значений, причем эти пределы могут быть очень далекими от истинных значений. Например, из

преддиссоциации радикала CH_2 (рис. 9) следует значение верхней границы диссоциационного предела (8,8 эВ). Если предположить, что преддиссоциация происходит с соблюдением всех правил отбора, то состояние, вызывающее преддиссоциацию, должно быть того же типа, что и верхнее состояние для наблюдавшихся полос — $^3\Sigma_u^-$. Это состояние не может возникнуть из состояний $X^2\Pi$ или $A^2\Delta$ радикала CH , но должно соответствовать состоянию $B^2\Sigma^-$. Таким путем для энергии диссоциации $D_0(\text{CH}-\text{H})$ находится верхний предел 5,8 эВ, что значительно выше действительного значения (определенного другим путем и равного 4,2 эВ). Аналогичная ситуация возникает и во многих других случаях.

7. Преионизация

Если непрерывная область уровней энергии на рис. 102, б соответствует ионизации, то безызлучательный переход из дискретного состояния в непрерывное приводит к ионизации молекулы. Это явление называется *преионизацией*, по аналогии с преддиссоциацией. Однако многие авторы предпочитают пользоваться термином *автоионизация*.

Преионизация может происходить во всех дискретных электронных состояниях, которые расположены выше первого потенциала ионизации. Существуют правила отбора, подобные тем, которые соблюдаются при преддиссоциации. Для ряда стабильных молекул обнаружено много случаев преионизации в сериях Ридберга, сходящихся к возбужденным состояниям иона. Почти во всех случаях преионизация проявляется в виде диффузности соответствующих полос поглощения. Между тем для свободных радикалов такие серии Ридберга еще не наблюдались, а следовательно, не наблюдалась и преионизация.

В. РЕКОМБИНАЦИЯ

До сих пор рассматривались процессы, ведущие к диссоциации или ионизации при поглощении света (фотодиссоциация или фотоионизация). Противоположные им процессы носят название *процессов рекомбинации двух частиц*. Самый простой процесс такого типа — прямой переход с излучением из верхнего непрерывного состояния в нижнее дискретное. В этом случае появляется непрерывный спектр испускания, в точности отвечающий непрерывным спектрам поглощения, рассмотренным в разд. А. Поскольку верхнее состояние соответствует столкновению двух атомов или радикалов либо электрона и иона и поскольку время соударения очень мало (порядка 10^{-13}с) по сравнению с излучательным временем жизни ($\sim 10^{-8}\text{с}$), интенсивность таких спектров испускания крайне мала. Довольно трудно подтвердить экспериментально этот механизм для какого-либо конкретного непрерывного спектра испускания.

Рекомбинация двух частиц с излучением возможна также при обращенном процессе Оже (при обращенной преддиссоциации или преионизации). В этом случае две частицы (радикал + радикал, радикал + атом, атом + атом или ион + электрон) приближаются друг к другу с энергией «дискретного» состояния объединенной системы. Затем может произойти безызлучательный переход в это дискретное состояние, что соответствует обратным направлениям горизонтальных стрелок на рис. 102, б. Через очень короткое время жизни снова произойдет безызлучательный переход (в направлении стрелок на рис. 102, б) и две частицы вновь разойдутся. Однако если за время жизни объединенной системы произойдет переход с излучением в нижнее устойчивое состояние, то будет иметь место действительная рекомбинация атомов или радикалов либо ионов и электронов с образованием молекулы или радикала (либо иона). Этот тип рекомбинации следует четко отличать от прямой рекомбинации, упоминавшейся выше.

Приводит ли в данном случае обращенный процесс Оже к большей скорости рекомбинации с излучением, чем прямой процесс, зависит от относительных значений вероятностей перехода в нижние устойчивые состояния и от плотности преддиссоциирующих или преионизирующих состояний. Для рекомбинации электрона с одноатомным ионом различными авторами [12, 45] было найдено, что при высоких температурах влияние обращенной преионизации велико (скорость увеличивается в 100—1000 раз). Этот факт имеет важное значение для понимания процессов в звездных атмосферах и в солнечной короне. Для рекомбинации радикала с атомом или радикала с радикалом, насколько известно, подобные расчеты не производились, однако весьма вероятно, что обращенная преддиссоциация вносит существенный вклад в скорость рекомбинации при низком давлении, в частности, в многоатомных системах. Обращенные процессы Оже также увеличивают скорость рекомбинации при соударении трех частиц, так как время жизни образующегося комплекса достаточно велико.

В данном конкретном случае рекомбинацию при обращенном процессе Оже можно обнаружить, если удастся наблюдать излучение с диффузных уровней или резонансные эффекты в поперечных сечениях рассеяния одних частиц другими. Первый метод был использован для обнаружения обращенной преддиссоциации в радикале AlH , о чем уже говорилось раньше (стр. 182), а также для изучения образования CO_2 из $\text{CO} + \text{O}$ и NO_2 из $\text{NO} + \text{O}$, хотя в последних случаях спектр испускания почти непрерывный и не позволяет сделать такие же определенные выводы, как для AlH . Второй метод применялся при исследованиях преионизированных возбужденных состояний различных отрицательных ионов (He^- , N_2^- и др.)

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a — антисимметричные вращательные линии; ось
 a', a'', a_1, a_2 — орбитали
 A — постоянная спин-орбитального взаимодействия
 A, A', A'', A_0, A_v — вращательные постоянные
 $A', A'', A_1, A_2, A'_1, A'_2, A''_1, A''_2, A_g, A_u$ — типы симметрии электронных, электронно-колебательных или электронно-колебательно-вращательных состояний; уровни
 b — параметр асимметрии; ось
 b_1, b_2 — орбитали
 B, B', B'', B_v — вращательные постоянные
 B_0 — вращательная постоянная самого низкого колебательного уровня
 B_e — равновесное значение вращательной постоянной
 B_1, B_2, B_g, B_u — типы симметрии электронных, электронно-колебательных или электронно-колебательно-вращательных состояний; уровни
 c — ось
 C, C_0, C_e, C_v — вращательные постоянные
 C_2 — ось симметрии второго порядка
 C_2^a, C_2^b, C_2^c — поворот на 180° вокруг осей a, b, c
 C_3 — ось симметрии третьего порядка
 d — орбиталь; электрон
 d_i — степень вырождения
 $3d\sigma, 3d\pi, 3d\delta$ — орбитали
 D — параметр связи при взаимодействии Яна—Теллера
 D_e — энергия диссоциации по отношению к минимуму потенциальной кривой
 D, D_e, D_v — вращательные постоянные (центробежного искажения)
 D_J, D_{JK}, D_K — постоянные центробежного искажения в симметричных волчках
 e', e — орбитали

- $E, E', E'', E_1, E_2, E_3$ — дважды вырожденные типы симметрии (состояния)
 E_e, E^{el} — электронная энергия
 $E_{J_\tau}^v$ — параметр энергии асимметричного волчка
 E_r — вращательная энергия
 E_v — колебательная энергия
 $F(J), F_v(J)$ — вращательные термы двухатомных и линейных молекул
 $F_1(N), F_2(N)$ — вращательные термы (спиновые компоненты) в случае связи b по Гунду
 $F_v(J_\tau), F_0(N_\tau)$ — вращательные термы асимметричных волчков
 $F_v(J, K)$ — вращательные термы симметричных волчков
 g — четные типы симметрии; орбиталь; состояние
 g_{ik} — постоянные ангармоничности
 $G(v), G_0(v)$ — колебательные термы двухатомных молекул
 $G(v_1, v_2, v_3, \dots)$ — колебательные термы многоатомных молекул
 $G(v_2, K)$ — электронно-колебательный терм линейных молекул
 H — гамильтониан
 i — инверсия; центр симметрии
 I — операция идентичности
 I, I_e, I_A, I_B, I_C — моменты инерции
 I — ядерный спин
 I_A^e, I_B^e, I_C^e — равновесные значения моментов инерции
 J — полный момент количества движения
 J — квантовое число полного момента
 K — прежнее обозначение квантового числа N
 K — момент количества движения относительно оси волчка; электронно-колебательный момент количества движения
 K — квантовое число момента количества движения относительно оси волчка, электронно-колебательного момента
 K_{-1}, K_{+1}, K_a, K_c — квантовые числа асимметричного волчка
 K_r — квантовое число чисто вращательного момента количества движения относительно оси волчка
 l, l_i — электронный орбитальный момент количества движения, колебательный момент количества движения
 l — квантовое число электронного орбитального момента, колебательного момента
 l_2, l_i, l_k — квантовые числа колебательного момента количества движения

- L_1, L_2 — орбитальные моменты количества движения разделенных атомов
 L — результирующий колебательный момент количества движения
 m — порядковый номер линий в P - и R -ветвях
 m_l — компонента вектора l в направлении поля
 M — электрический дипольный момент
 M, M_L — магнитные квантовые числа
 M_e, M_n — электронная, ядерная составляющая дипольного момента
 M_x, M_y, M_z — компоненты дипольного момента
 n, n_i — главные квантовые числа
 N — полный момент количества движения без учета спина
 N — квантовое число полного момента без учета спина
 N_τ — обозначение квантового числа N в случае асимметричного волчка
 p — линейный момент
 $p, 2p\pi, 3p\pi, 2p\sigma, \dots$ — орбитали; электроны
 P — момент количества движения
 q — координата электронов; параметр уширения линий при преионизации и преддиссоциации
 q_2, q_i, q_l, q_v — постоянные удвоения l -типа
 q, q_Δ — постоянные удвоения Δ -типа
 Q — нормальная координата; координата ядер
 r — межъядерное расстояние
 r_e — равновесное значение межъядерного расстояния
 $R_{e'e''}$ — электронный момент перехода
 $R_{e'e''v'v''}$ — электронно-колебательный момент перехода
 s — симметричные вращательные уровни
 s_i, s_i — спин электронов; квантовые числа
 $s, 1s\sigma, 2s\sigma, \dots$ — орбитали; электроны
 S — результирующий спин
 S — квантовое число результирующего спина
 $T_e, \tilde{T}_e, T_e''$ — электронные термы
 u — нечетные типы симметрии; состояние; орбиталь
 v, v', v'' — колебательные квантовые числа
 $v_l, v_k, v_1', v_1'', v_2, v_2, \dots$ — колебательные квантовые числа многоатомных молекул
 $V, V_e, V_n, V^0, V^+, V^-$ — потенциальная энергия
 W — возмущающая функция
 W_{12} — матричный элемент возмущающей функции

- $W_{J_z}^0$ — параметр энергии асимметричного волчка
 $\alpha_e, \alpha_i, \alpha_i^A, \alpha_i^B, \alpha_i^C$ — вращательные постоянные
 β — постоянная функции Морзе
 β_e — вращательная постоянная
 γ — постоянная спиновой связи
 δ — орбитали; электроны
 $\Delta, {}^2\Delta$ — электронные, колебательные состояния
 ΔG — колебательный интервал
 ε — комбинационный дефект
 ε — параметр Реннера
 ζ, ζ_i — полный электронно-колебательный момент количества движения
 ζ_e — электронный момент количества движения в молекулах типа симметричного волчка
 ζ_i, ζ_v — параметр колебательного момента количества движения
 ζ_{ik} — кориолисовы коэффициенты
 χ — параметр асимметрии
 λ — постоянная спинового расщепления
 λ, λ_i — компоненты момента количества движения отдельных электронов
 λ, λ_i — квантовые числа компонент момента количества движения отдельных электронов
 Λ и Λ — полный электронный момент количества движения относительно оси и квантовое число
 μ, μ_A — приведенная масса
 ν_0 — начало полосы
 ν_1 — полносимметричное колебание
 ν_2 — деформационное колебание в трехатомных молекулах типа XY_2
 ν_3 — антисимметричное валентное колебание в молекулах типа XY_2
 ν_e — начало системы полос
 ν_k — антисимметричное колебание
 $\nu_{\text{осц}}$ — частота колебания
 ν_p^0, ν_r^0 — начала подполос
 ν_P, ν_Q, ν_R — волновые числа линий P -, Q - и R -ветвей
 ν_r — часть энергии перехода (в см^{-1}), обусловленная вращением
 ν_v — часть энергии перехода (в см^{-1}), обусловленная колебанием
 π, π_u, π_g — орбитали; электроны
 $\sigma, \sigma_g, \sigma_u, \sigma 1s_A, \sigma 1s_B, \sigma 2p_B, \dots$ — орбитали; электроны
 $\sigma, \sigma_h, \sigma_v$ — плоскости симметрии

- Σ — квантовое число компоненты спинного момента количества движения относительно оси
 $\Sigma, \Sigma_g, \Sigma_u, \Sigma^+, \Sigma^-, {}^1\Sigma, {}^2\Sigma, {}^3\Sigma$ — электронные, электронно-колебательные состояния
 τ — порядковый номер вращательных уровней асимметричного волчка
 ϕ_i — орбитальные функции
 Φ — типы симметрии; состояния
 ψ, ψ_{evr} — полные (электронно-колебательно-вращательные) волновые функции
 ψ_e — электронная волновая функция
 ψ_{ev} — электронно-колебательная волновая функция
 ψ_r — вращательная волновая функция
 ψ_{vr} — колебательно-вращательная волновая функция
 $\psi_v, \psi_{v'}, \psi_v'', \psi_{v_i}$ — колебательные волновые функции
 ω — колебательная частота
 ω_e, ω_i — колебательная частота бесконечно малой амплитуды
 ω_0 — колебательная частота для уровня $v = 0$
 $\omega_e x_e, \omega_0 x_0, \omega_e y_e, \omega_0 y_0$ — колебательные постоянные; коэффициенты ангармоничности
 Ω и Ω — полный электронный момент количества движения относительно оси и квантовое число момента

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герцберг Г., Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
- 1а. Herzberg G., Spectra of Diatomic Molecules, 2nd ed., Van Nostrand Princeton, New Jersey, 1950.
11. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
111. Герцберг Г., Электронные спектры и строение многоатомных молекул, изд. «Мир», М., 1969.
1. Amano T., Hirota E., Morino Y., J. Phys. Soc. Japan, **22**, 399 (1967).
2. Amano T., Hirota E., Morino Y., J. Molec. Spec., **27**, 257 (1968).
3. Amano T., Saito S., Hirota E., Morino Y., Johnson D. R., Powell F. T., J. Molec. Spec., **30**, 275 (1967).
4. Ballik E. A., Ramsay D. A., Astrophys. J., **137**, 84 (1963).
5. Bancroft J. L., Hollas J. M., Ramsay D. A., Canad. J. Phys., **40**, 322 (1962).
6. Bates D. R., Nicolet M., Publ. Astronom. Soc. Pac., **62**, 106 (1950); J. Geophys. Res., **55**, 301 (1950).
7. Bauer S. H., Herzberg G., Johns J. W. C., J. Molec. Spec., **13**, 256 (1964).
8. Bengtsson-Knave E., Rydberg R., Z. Phys., **59**, 540 (1930).
9. Bernstein H. J., Herzberg G., J. Chem. Phys., **16**, 30 (1948).
10. Bonhoeffer K. F., Farkas L., Z. phys. Chem., **A134**, 337 (1927).
11. Bonhoeffer K. F., Reichardt H., Z. phys. Chem., **A139**, 75 (1928).
12. Burgess A., Astrophys. J., **139**, 776 (1964).
13. Carlson G. A., Pimentel G. C., J. Chem. Phys., **44**, 4053 (1966).
14. Carrington A., Proc. Roy. Soc., **A302**, 291 (1968).
- 14а. Carrington A., Fabris A. R., Lucas N. J. D., J. Chem. Phys., **49**, 5545 (1968).
15. Carrington A., Levy D. H., J. Phys. Chem., **71**, 2 (1967).
16. Chamberlain J. W., Roesler F. L., Astrophys. J., **121**, 541 (1955).
17. Child M. S., J. Molec. Spec., **10**, 357 (1963).
18. Child M. S., Longuet-Higgins H. C., Phil. Trans. Roy. Soc., **A254**, 259 (1961).
19. Clement M. J. Y., Ramsay D. A., Canad. J. Phys., **39**, 205 (1961).
20. Colin R., Canad. J. Phys., **46**, 1539 (1968).
21. Colin R., Canad. J. Phys., **47**, 979 (1969).
22. Colin R., Jones W. E., Canad. J. Phys., **45**, 301 (1967).
23. Коулсон Ч., Валентность, изд. «Мир», М., 1965.
24. Creutzberg F., Canad. J. Phys., **44**, 1583 (1966).
25. Curry J., Herzberg L., Herzberg G., Z. Phys., **86**, 348 (1933).
26. Dalby F. W., Canad. J. Phys., **36**, 1336 (1958).
27. Daudel R., Structure Electronique des Molécules, Gauthier-Villars, Paris, 1962.
- 27а. Davis D. D., Okabe H., J. Chem. Phys., **49**, 5526 (1968).

28. Devillers C., Ramsay D. A., *Canad. J. Phys.*
29. Dibeler V. H., Rosenstock H. M., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1326 (1963).
30. Dibeler V. H., Rosenstock H. M., *J. Chem. Phys.*, **39**, 3106 (1963).
31. Dixon R. N., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A252**, 165 (1960).
32. Dixon R. N., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1363 (1964).
- 32a. Dixon R. N., *J. Molec. Phys.*
33. Douglas A. E., *Disc. Faraday Soc.*, **35**, 158 (1963).
34. Douglas A. E., Herzberg G., *Canad. J. Res.*, **A18**, 179 (1940).
35. Douglas A. E., Jones W. E., *Canad. J. Phys.*, **44**, 2251 (1966).
36. Douglas A. E., Routley P. M., *Astrophys. J.*, **119**, 303 (1954).
37. Dousmanis G. C., Sanders T. M., Townes C. H., *Phys. Res.*, **100**, 1735 (1955).
38. Dressler K., Ramsay D. A., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A251**, 553 (1959).
39. Dyne P. J., Style D. W. G., *Disc. Faraday Soc.*, **2**, 159 (1947).
40. Ehrenstein G., Townes C. H., Stevenson M. J., *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 40 (1959).
41. Fano U., *Phys. Rev.*, **124**, 1866 (1961).
42. Garvin D., Broida H. P., Kostkowski H. J., *J. Chem. Phys.*, **32**, 880 (1960).
43. Gausset L., Herzberg G., Lagerqvist A., Rosen B., *Astrophys. J.*, **142**, 45 (1965).
44. Gaydon A. G., *Dissociation Energies*, 3rd ed., Chapman and Hall, London, 1968 (есть русский перевод издания 1947 г.: Гейдон А., *Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул*, ИЛ, М., 1949).
45. Goldberg L., in "Autoionization", ed. by A. Temkin, p. 1., Mono Book Corp., Baltimore, 1966.
46. Gombert M., *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, **33**, 3150 (1900).
47. Горди В., Смит В., Трамбаруло Р., *Радиоспектроскопия*, Гостехиздат, М., 1955.
48. Hartmann H., *Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage*, Springer, Berlin, 1954.
49. Henri V., *C. R. (Paris)*, **177**, 1037 (1923).
- 49a. Henri V., *Structure des Molécules*, Paris, 1925.
50. Herbig G., *Publ. Astron. Soc. Pac.*, **68**, 204 (1956).
51. Herman R. C., Hornbeck G. A., *Astrophys. J.*, **118**, 214 (1953).
52. Herr K. C., Pimentel G. C., *Appl. Opt.*, **4**, 25 (1965).
53. Herzberg G., *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 195 (1942).
54. Herzberg G., *Astrophys. J.*, **96**, 314 (1942).
55. Herzberg G., *J. Roy. Astron. Soc. Canada*, **45**, 100 (1951).
56. Herzberg G., *Canad. J. Phys.*, **39**, 1511 (1961).
57. Herzberg G., *Proc. Roy. Soc.*, **A262**, 291 (1961).
58. Herzberg G., *J. Opt. Soc. Amer.*, **55**, 229 (1965).
59. Herzberg G., *I. A. U. Symp. No. 31*, p. 91 (1967).
60. Herzberg G., *Pont. Acad. Sci. Commentarii* **2**, No. 15 (1968).
61. Herzberg G., to be published.
62. Herzberg G., Howe L. L., *Canad. J. Phys.*, **37**, 636 (1959).
63. Herzberg G., Johns J. W. C., *Proc. Roy. Soc.*, **A295**, 107 (1966).
64. Herzberg G., Johns J. W. C., *Proc. Roy. Soc.*, **A298**, 142 (1967).
65. Herzberg G., Johns J. W. C., *Astrophys. J.*, **158**, 399 (1969).
66. Herzberg G., Lagerqvist A., *Canad. J. Phys.*, **46**, 2363 (1968).
67. Herzberg G., Lagerqvist A., Malmberg C., *Canad. J. Phys.*, **47**, 2735 (1969).
68. Herzberg G., Ramsay D. A., *Proc. Roy. Soc.*, **A233**, 34 (1955).
69. Herzberg G., Teller E., *Z. phys. Chem.*, **B21**, 410 (1933).
70. Herzberg G., Travis D. N., *Canad. J. Phys.*, **42**, 1658 (1964).
71. Herzberg G., Verma R. D., *Canad. J. Phys.*, **42**, 395 (1964).
72. Herzberg G., Warsop P. A., *Canad. J. Phys.*, **41**, 286 (1963).
73. Hougen J. T., *J. Chem. Phys.*, **36**, 519 (1962).

74. Hougén J. T., J. Chem. Phys., **39**, 358 (1963).
75. Jahn H. A., Teller E., Proc. Roy. Soc., **A161**, 220 (1937).
76. Jefferts K. B., Phys. Rev. Lett., **20**, 39 (1968); **23**, 1476 (1969).
- 76a. Jefferts K. B., Penzias A. A., Ball J. A., Dickinson D. F., Lilley A. E., Astrophys. J., **159**, L15 (1970).
77. Jenkins F. A., Roots J. K., Mulliken R. S., Phys. Rev., **39**, 16 (1932).
78. Johns J. W. C., Canad. J. Phys., **39**, 1738 (1961).
79. Johns J. W. C., J. Molec. Spec., **15**, 473 (1965).
80. Johns J. W. C., Grimm F. A., Porter R. F., J. Molec. Spec., **22**, 435 (1967).
81. Judge D. L., et al., to be published.
82. Karplus M., J. Chem. Phys., **30**, 15 (1959).
83. Khanna V. M., Hauge R., Curl R. F., Jr., Margrave J. L., J. Chem. Phys., **47**, 5031 (1967).
84. Kroto H. W., Canad. J. Phys., **45**, 1439 (1967).
85. Laird R. K., Andrews E. B., Barrow R. F., Trans. Faraday Soc., **46**, 803 (1950).
86. Longuet-Higgins H. C., Öpik U., Pryce M. H. L., Sack R. A., Proc. Roy. Soc., **A244**, 1 (1958).
87. Luke S. K., Astrophys. J., **156**, 761 (1969).
- 87a. MacDonald R., Buijs H. L., Gush H. P., Canad. J. Phys., **46**, 2575 (1968).
88. Madden R. P., Benedict W. S., J. Chem. Phys., **23**, 408 (1955).
89. Mathews C. W., Canad. J. Phys., **45**, 2355 (1967).
90. MacKinley J. D., Garvin D., Boudart M. J., J. Chem. Phys., **23**, 784 (1955).
91. Meinel A. B., Astrophys. J., **111**, 555 (1950); **112**, 120 (1950).
92. Merer A. J., Travis D. N., Canad. J. Phys., **44**, 1541 (1966).
93. Miller F. A., Hannan R. B., Jr., Spectrochim. Acta, **12**, 321 (1958).
94. Milligan D. E., Jacox M. E., J. Chem. Phys., **47**, 5146 (1967).
95. Milligan D. E., Jacox M. E., J. Chem. Phys., **47**, 5157 (1967).
96. Milligan D. E., Jacox M. E., J. Chem. Phys., **51**, 1952 (1969).
97. Milton E. R. V., Dunford N. B., Douglas A. E., J. Chem. Phys., **35**, 1202 (1961).
98. Monfils A., Rosen B., Nature, **164**, 713 (1949).
99. Mulliken R. S., Phys. Rev., **25**, 259 (1925).
100. Mulliken R. S. unpublished, quoted in [53].
101. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Теория валентности, изд. «Мир», М, 1968.
102. Narasimham N. A. et al., unpublished.
103. Неймин Х., Теренин А., Acta Physicochim. URSS, **5**, 465 (1936).
104. Norrish R. G. W., Porter G., Nature, **164**, 658 (1949).
105. Ogilvie J. F., Spectrochim. Acta, **A23**, 737 (1967).
106. Oldenberg O., J. Chem. Phys., **2**, 713 (1934).
107. Paneth F., Hofeditz W., Ber. d. deutsch. chem. Ges., **B62**, 1335 (1929).
108. Parr R. G., The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York, 1963.
109. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, 1960 (есть русский перевод 2-го издания: Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947).
110. Pauling L., Wilson E. B., Jr., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935.
111. Pople J. A., Mol. Phys., **3**, 16 (1960).
112. Powell F. X., Lide D. R., Jr., J. Chem. Phys., **41**, 1413 (1964).
113. Powell F. X., Lide D. R., Jr., J. Chem. Phys., **42**, 4201 (1965).
114. Powell F. X., Lide D. R., Jr., J. Chem. Phys., **45**, 1067 (1966).

115. *Radford H. E.*, Phys. Rev., **122**, 114 (1961); J. Chem. Phys., **40**, 2732 (1964).
116. *Radford H. E., Linzer M.*, Phys. Rev. Lett., **10**, 443 (1963).
117. *Rao V. M., Curl R. F., Jr.*, J. Chem. Phys., **45**, 2032 (1966).
118. *Rao V. M., Curl R. F., Jr., Timms P. L., Margrave J. L.*, J. Chem. Phys., **43**, 2557 (1965).
119. *Raynes W. T.*, J. Chem. Phys., **41**, 3020 (1964).
120. *Renner R.*, Z. Phys., **92**, 172 (1934).
121. *Saito S., Amano T.*, J. Molec. Spec., **34**, 383 (1970).
122. *Somerville W. B.*, Monthly Notices, R. A. S., **147**, 201 (1970).
123. *Stenvinkel G.*, Z. Phys., **114**, 602 (1939).
124. *Стойчев Б.*, в сб. «Успехи спектроскопии», том I, стр. 115, ИЛ, М., 1963.
125. *Стрейтаузер Э.*, Теория молекулярных орбит, изд. «Мир», М., 1965.
126. *Style D. W. G., Ward J. C.*, J. Chem. Soc., **1952**, 2125; Trans. Faraday Soc., **49**, 999 (1953).
127. *Sugden T. M., Kenney C. N.*, Microwave Spectroscopy of Gases, Van Nostrand, London, 1965.
- 127a. *Swings P.*, Publ. Astronom. Soc. Pac., **54**, 123 (1942).
128. *Swings P., Elvey C. T., Babcock H. W.*, Astrophys. J., **94**, 320 (1941).
129. *Taylor H. S.*, Trans. Faraday Soc., **21**, 560 (1925).
130. *Теренин А. Н.*, УФН, **36**, 292 (1948).
131. *Thorson W. R., Nakagawa I.*, J. Chem. Phys., **33**, 994 (1960).
132. *Таунс Ч., Шавлов А.*, Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959.
133. *Vallance Jones A.*, Mem. Soc. Roy. Sci. Liège, **9**, 289 (1964).
134. *Verma R. D., Warsop P. A.*, Canad. J. Phys., **41**, 152 (1963).
135. *Walsh A. D.*, J. Chem. Soc., **1953**, 2260, 2266, 2288, 2296.
136. *Weissman S., Vanderslice J. T., Battino R.*, J. Chem. Phys., **39**, 2226 (1963).
137. *Weizel W.*, Z. Phys., **54**, 321 (1929).
138. *White J. U.*, J. Opt. Soc. Amer., **32**, 285 (1942).
139. *Winnewisser G., Winnewisser M., Gordy W.*, J. Chem. Phys., **49**, 3465 (1968).
140. *Winnewisser M., Sastry K. V. L. N., Cook R. L., Gordy W.*, J. Chem. Phys., **41**, 1687 (1964).
141. *Wollrab J. E.*, Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press, New York, 1967.
142. *Wood R. W.*, Phil. Mag., **42**, 729 (1921); Proc. Roy. Soc., **102**, 1 (1922).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Страницы, на которых дается определение понятия или наиболее полная информация, выделены курсивом; жирным шрифтом указаны страницы, на которых приводятся соответствующие графики, схемы, рисунки, фотографии.

- Автоионизация** 190
Азимутальное квантовое число 31
Активный азот 11
Ангармонический осциллятор 28, 29
Ангармоничности коэффициенты 29, 88, 134
Антисимметричное произведение 126
Антисимметричные вращательные уровни (α) 44, 53, 184
Антисимметричные колебания 87, 158
Асимметрии параметры 148
Асимметрическое удвоение (K-типа) 149, 151, 170, 173
Асимметричный волчок 141
 с большой асимметрией 170
 волновые функции 150
 с малой асимметрией 149, 152, 168, 172
 молекулы 147—151, 168—170
Атмосфера верхняя, свечение 64
Атомное пламя 11
- Барьер потенциальной функции** 151, 152, 154, 161, 173
Борна — Оппенгеймера приближение 42, 71, 92
- Векторные диаграммы**
 для моментов количества движения 48, 142
 для нормальных колебаний 86, 134
Вероятность безызлучательных переходов 182, 185
Ветви
 P- и R- типа 62, 74, 78, 164
 S- и O-типа 78
 Q-типа 62, 78, 80, 164, 169, 172
Взаимодействие вращения с электронно-колебательным движением 136, 140—154
Взаимодействие вращения с электронным движением 43—51
 колебания с вращением 29, 89—91
 — с электронным движением 92—99, 133—140
 кориолисово 91, 142, 167
 спин-орбитальное 46, 47, 55, 97, 98, 122, 151, 158, 184
 электронно-колебательно-вращательное 136, 140—155, 186
Вигнера — Витмера правила корреляции 40
Возбужденные состояния 35, 112, 130
Возмущения 46, 88, 178
Волновое уравнение электронное 42
Волновые функции 23—51
 антисимметричные и симметричные 32, 35
 асимметричного волчка 150
 вращательны 25, 150
 колебательные 27, 72, 101, 135, 159
 молекулярные 126
 орбитальные «четные», «нечетные» 33, 35, 41, 45
 полные 43, 184
 электронно-колебательно-вращательные 145
 электронно-колебательные 92, 136, 150
 электронные 30—42, 119
Вращательная структура электронных переходов 74—83, 108—113, 163—175
Вращательная энергия
 классическая 24
 схемы уровней двухатомных молекул 23, 46, 48, 49
 — многоатомных молекул 143, 144, 146, 149, 166
Вращательные постоянные 25, 30, 65, 90, 118, 141, 147, 155, 167
Вращательные уровни 24, 45, 49, 89, 141—151
 антисимметричные и симметричные 44, 53, 184

- асимметричного волчка 149
отрицательные и положительные 43, 53, 55, 145, 163, 184
Вращательный спектр 23, 56—60, 99, 155
Вращение
двухатомных молекул, радикалов 24—26
многоатомных молекул, радикалов 89, 140, 147
Вырожденные состояния
колебательные 87, 88, 90, 102, 134, 142
электронно-колебательные 144
электронные 34, 92—99, 136—140, 144, 147, 160
Вытянутый симметричный волчок 45, 141, 143, 144, 148, 152, 155, 168
- Гамильтониан 41
Гантельная модель 24
Геометрическое строение 118, 127, 132, 155, 173
Гибридные полосы 168
Главное квантовое число 31
Главные моменты инерции 140
Главные оси 140, 150
«Горячие» полосы 108
Гунда случай связи *a* 47, 48, 112
случай связи *b* 47, 48, 97, 122, 145, 151
- Двойные группы 122
Деландра таблица 69, 103, 105
«двойная» 103, 105
Деформационные колебания 86, 88, 93
Диазометан, импульсный фотолиз 20, 21
Дигидриды радикалы, молекулы 113, 130, 132
Дипольный момент
магнитный 55
электрический, постоянный 55, 58, 155
Диссоциационный предел 29, 70, 74, 176, 185, 188
Диссоциация 70, 176—191
энергия 29, 188
Диффузные спектры, уровни 172, 177—190
Дублетные переходы, полосы 76, 109, 173
- Жесткий ротатор 24
- Замкнутые оболочки 127
Запрещенные электронные переходы 54, 100, 158, 162
Заряды ядерные одинаковые и разные, корреляция орбиталей 38, 39
Звездные атмосферы 191
Зеемана компоненты 24
- Идентичности операция 120
Излучение
магнитное дипольное 55, 60, 158
электрическое дипольное вынужденное 55
Изогнуто-линейные переходы 170
Изотопный эффект 58, 162
Импульс 42
Импульсный разряд 14
Импульсный фотолиз 16, 20, 21
Инверсии операция 43, 120, 145, 150
Интеграл перекрывания, колебательный 72, 101
Интенсивности распределение 69, 70, 103, 160
чередование 21, 74, 112, 164, 167
Ионизации потенциал 81, 113, 177
Ионы метастабильные 187
- Канты полос 74, 76
Квазилинейные молекулы 152—154, 161
Квантовое число
азимутальное 31
вращательное *J* 25, 43, 141, 145
— *K* 141, 144, 148, 152, 163, 171
— *N* 49, 74, 145, 151
главное 31
колебательное 27, 61, 67, 87, 105
магнитное 25, 40
- Колебания
антисимметричные 87, 159
валентные 87
вырожденные 87, 90, 102, 134, 142
деформационные 87, 88, 98
в двухатомных молекулах 26—30
в многоатомных радикалах 86—89, 133—136
неполносимметричные, прогрессии 106, 159
нормальные 86, 134
полносимметричные 87, 102, 159

Колебательные постоянные 27, 29, 67, 87, 118, 134

Колебательные уровни, состояния 23, 26, 28, 64, 66, 67, 86—91, 133—140

изогнутых и линейных конфигураций, корреляция 153
невыврожденные 89, 141

Комбинационный дефект 79, 171

Кометы, спектры 13, 18

Кондона парабола 72

Кориолисово взаимодействие, расщепление, постоянные 91, 142, 167

Корреляции правила Вигнера—Витмера 40

Космический мазер 59

Лапорта правило 53

Межзвездная среда, вещество 17, 59, 133, 161

Метастабильные ионы 187

Молекулы

асимметричные волчки 147—152, 168—170

гетероядерные 37

гомоядерные 32, 43, 53, 75, 147

квазилинейные 152—154, 161

линейные многоатомные 86—118

— моногидриды 113

— негидриды трехатомные 117

нелинейные многоатомные 119—175

неплоские 145, 151

симметричные волчки 141—147, 163—168

— с малой асимметрией 149, 152, 168, 171

HXY 113

HN_2 , HY_2 изогнутые 123, 130, 132, 134

HN_2 линейные 113, 123

— нелинейные 123, 130, 132

HY_2 линейные 86, 89, 93, 101, 111, 115, 117

— нелинейные 134, 155, 119

HN_3 , HY_3 плоские 121, 126, 130

— неплоские 124, 126, 145

HXY 113

X_3 134, 140, 145

X_2Y_2 нелинейные 120

XYZ 87, 103, 119

Момент инерции 24, 45, 142, 147

Момент количества движения

вращательный 24, 142

колебательный 88, 90, 142, 147, 152

орбитальный 31, 33,

полный 48, 53, 141, 145, 184

электронно-колебательный 93, 144

Момент перехода 52, 71, 100, 156, 163, 168, 173

электронно-колебательный 71, 100, 158

электронный 71, 156

Морзе функция 28

Мультиплетность 34, 54, 122

Начало полос 61

Непрерывная область энергетических уровней 28, 176, 178

Непрерывные спектры 176, 190

Несвязывающие электроны, орбитали 43

Нормальные колебания 86, 134

Нормальные координаты 137, 176

Нулевой промежуток 62, 75, 168

Оболочки замкнутые 127

Объединенная молекула 113, 122

Объединенный атом 30, 38, 113, 115, 122, 123, 124

Одноэлектронная система 34

Оже процесс, эффект 177—181, 183

асимметричный контур линий 180

обращенный 181, 191

Орбитали 31, 113, 122, 126, 129

дважды вырожденные 31, 122

корреляция 38, 115, 116, 123, 124, 126, 136

невыврожденные 31, 122

несвязывающие 43

порядок расположения 122—126

разрыхляющие 43

связывающие 43

Оси симметрии 119

Основные состояния

двухатомных молекул 37, 40

многоатомных молекул линейных 113, 117

— — — нелинейных 130, 132, 155

Осциллятор гармонический 26, 27

Оттенение полос, ветвей 74, 169

Паули принцип 35, 126, 129

Переходы безызлучательные 179, 183, 185, 191

- вероятность 182, 185
- Переходы
- изогнуто-линейные 170
 - колебательные типа $\Pi_u - \Sigma_g$ 99
 - линейно-нелинейные, линейно-изогнутые 161, 170—175
 - плоско-неплоские 161
 - синглетные 74, 108
 - типа $E-A$ 146, 160, 163
 - $E-E$ 160
 - $\Pi-\Delta$ 81, 109, 171
 - $^1\Pi-^1\Delta$ 109
 - $\Pi-\Pi$ 81, 171
 - $^1\Pi-^1\Pi$ 108
 - $^2\Pi-^2\Pi$ 109
 - $\Pi-\Sigma$ 99, 109, 160, 171
 - $^1\Pi-^1\Sigma$ 80, 107
 - $^2\Pi-^2\Sigma$ 81
 - $^3\Pi-^3\Sigma$ 112
 - $^1\Sigma-^1\Pi$ 81, 108
 - $^1\Sigma-^1\Sigma$ 74, 101, 108
 - $^2\Sigma-^2\Pi$ 82, 110
 - $^2\Sigma-^2\Sigma$ 75, 76
 - $^3\Sigma-^3\Sigma$ 75, 78, 111
 - $^4\Sigma-^4\Sigma$ 78
 - $^1\Sigma^+ - ^3\Sigma^-$ 78
 - электронные разрешенные 52, 100, 156
- Пламена атомные 11
- углеводородные, спектры 11
- Плоскости симметрии 119
- Плотность вероятности 25, 27
- Поглощения спектры 13, 16, 20, 73, 77, 82, 104, 110, 111, 165, 169, 170, 172, 174, 182
- прогрессии полос 16, 70, 102, 160
- Полосы гибридные 168
- двухатомных радикалов 61, 74, 80
 - колебательно-вращательные 61—65, 99, 155, 163
 - многоатомных радикалов линейных 100, 108, 112
 - — — — — нелинейных 163, 164, 165, 167, 169, 172, 174
 - параллельные, перпендикулярные 163, 164, 166, 168, 171
 - прогрессии 66, 70, 102
 - секвенции 64, 67, 68, 104, 108
- Полосы триплетные 78, 111
- углеводородных пламен 11
 - электронно-колебательные компоненты 100, 107, 109, 111, 112, 159
- Послесвечения метод 14, 15, 79
- Потенциал ионизации 81, 113, 177, 190
- Потенциальная поверхность 137, 138, 152, 176
- Потенциальная энергия 26, 29, 41, 94
- Потенциальные функции, кривые 28, 72, 85, 137, 185
- для деформационных колебаний 93, 94, 152
- Правила отбора для Δ 54, 55
- для J 53, 55, 74, 163, 168, 171, 184
 - для K 163, 168, 171
 - для N 54, 74
 - для S 54, 55, 156, 184
 - для Σ 54
 - для колебательных переходов 54, 101
 - для полных свойств (+, —, s , a) 54, 55, 75, 163, 184
 - для преддиссоциации 184
- Преддиссоциация 22, 165, 172, 176—187
- вероятность 186, 188
 - вращением (случай III) 183
 - гетерогенная 186
 - гомогенная 184
 - ионов молекулярных 187
 - колебанием (случай II) 183, 188
 - обращенная 182, 191
 - обрыв структуры в спектре испускания 182, 187, 189
 - и уширение линий, уровней 178, 180
 - и фотохимическое разложение 181
 - электронным переходом (случай I) 183, 189
- Преионизация 177, 190
- Приведенная масса 24, 29
- Прогрессии полос 66, 70, 102
- по вырожденным колебаниям 160
 - по неполносимметричным колебаниям 106, 159
 - предел сходимости 70, 74, 176
 - при электронных переходах с изменением конфигурации 161, 170
- Прямое произведение 126, 136
- Равновесные конфигурации, вращательные постоянные 30, 90, 142, 148
- различная симметрия в верхнем и нижнем состояниях 161
- Радикалы двухатомные 23—85
- переходы 52—85
 - структура полос 61, 74, 80

- Радикалы многоатомные линейные, переходы 100—113
 нелинейные, переходы 155—175
 Радикалы трехатомные дигидриды 113, 130, 132
 моногидриды 113—116
 Разделенные атомы, корреляция 32, 38, 115, 123, 124
 Разделитель порядков 17
 Разрешенные электронные переходы 52, 100, 156
 Разрыхляющие орбитали, электроны 43
 Распад мономолекулярный 183
 Распределение интенсивности 69, 70, 103, 160
 Расщепление дублетное 49, 75, 173
 триpletное 48, 49, 50, 75, 99
 электронно-колебательное 93, 94, 95, 98, 107, 139
 Резонанс *l*-типа 91, 109
 Рекомбинация 176, 190
 Реннера параметр 96, 100, 108
 Реннера—Теллера расщепление 95, 99, 107
 эффект 94, 107, 172, 187
 Ридберга серии 37, 81, 113
 предел 177
 Ротатор 24, 25

 Сверхтонкая структура 58, 60, 162
 Связывающие орбитали, электроны 43, 129
 Силовая постоянная 26
 Симметрии операции, элементы 87, 119—122
 Симметрии оси 119
 Симметрии свойства, типы вращательных уровней 43, 44, 145, 150
 колебательных уровней 87, 92, 101, 135
 электронно-колебательно-вращательных уровней 150, 163, 184
 электронно-колебательных уровней 93, 97, 119, 136
 Симметричное произведение 126
 Симметричный волчок вытянутый 45, 141, 143, 144, 148, 152, 155, 168
 сплюснутый 141, 143, 148, 168
 Система полос 12, 66
 Собственные значения 25
 Солнечная корона 191
 Состояния нормальные, обращенные 51
 ридберговские 37, 81, 113
 Спектры колебательные 61, 99, 155
 комет 13, 18
 микроволновые 56—60, 99, 155
 непрерывные 70, 176, 191
 ночного неба 63
 свободных радикалов, методы изучения 11—17
 электронно-спинового резонанса 11, 24, 162
 ядерного магнитного резонанса 24
 Статистические веса, чередование 45, 147, 164
 Степени свободы колебательные 176
 Сферический волчок 141

 Термы атомные, обозначения 41
 вращательные 25, 30, 45, 49, 90, 141, 143, 147, 151
 колебательные 27, 29, 87, 134
 электронные 66
 Точечные группы 119, 127
 C_2 119
 C_{2h} 120, 150, 152
 C_{3h} 157
 C_s 119, 122, 137
 C_{2v} 120, 122, 133, 136, 150, 157, 186
 C_{3v} 121, 126—128, 133, 137, 138, 158, 160, 166
 C_{4v} , C_{6v} 128
 D_{3h} 124, 126—128, 133, 135, 136, 138, 147, 157, 165, 186
 D_{2d} 133
 $D_{\infty h}$ 88
 T_d 128
 Туннельный эффект 186

 Уайта система зеркал 16
 Угловая скорость 24
 Удвоение
 j-типа 147
 K-типа (асимметрическое) 149, 168, 170, 173
 l-типа 90, 109, 112, 147
 Δ-типа 45, 46, 51, 58, 80, 90, 109
 Уолша диаграммы 123, 125, 131

 Ферми резонанс 89, 178
 Флуоресценция 12
 Фортра диаграмма 76
 Фотолиз импульсный 15, 20
 Фотохимическое разложение при диссоциации 181
 Франка—Кондона принцип 54, 70, 72, 105, 161, 166, 171, 185

- Характеры точечных групп 120
Хёня—Лондона формулы 164
- Центр симметрии 32, 87, 89, 120
 Центробежное возмущение, растяже-
 ние 26, 30, 141, 142, 154
- Частота колебания 27, 67, 87, 134
 Чередование интенсивности 21, 74,
 112, 164, 167
 статистических весов 45, 147,
 164
 структуры полос 161
- Шредингера* уравнение 30, 41, 177,
 179
- Эквивалентные электроны 128
 Электрические дипольные переходы,
 правила отбора 52, 157
 Электрические квадрупольные пере-
 ходы, правила отбора 55, 158
 Электрический дипольный момент
 постоянный 55, 58, 155
 Электрический разряд 12
 Электрическое поле, влияние на
 энергию орбиталей 31
 Электронная энергия 23, 41, 65
 Электронное волновое уравнение 42
 Электронно-колебательные состоя-
 ния, вырожденные 144
 типа Π 93, 95, 96
 Электронно-спиновый резонанс 11,
 24, 162
 Электронные конфигурации 33—40,
 113—117, 122—133
 гидридов двухатомных 36
 Электронные переходы, вращатель-
 ная структура 74—82, 108—113,
 163—175
 запрещенные 54, 100, 158, 162
 колебательная структура 65—74,
 101—108, 158—162
 разрешенные 52, 100, 156
 Электронные правила отбора 52, 100,
 156, 187
 Электронные состояния 30—43, 92—
 99, 119—133
 вырожденные 31, 92—99, 108,
 136—140, 144, 145, 160
 классификация 30, 119—122
- мультиплетные 51, 97, 145
 невырожденные 133—136, 141,
 158
 синглетные 34, 127, 142
 стабильность 42, 129
 типа Π , Π_g , Π_u 34, 45, 93, 95
 — $^1\Pi$ 46, 97
 — $^2\Pi$ 47, 41, 98
 — $^3\Pi$ 47, 99
 — $^4\Pi$ 46
- Электронные спектры, переходы 23,
 65—85, 100—113, 156—175
 Электронный момент перехода 71,
 156
 Электронный орбитальный момент
 31, 33
 Электронный спин 9, 34, 40, 47, 145
 Электроны несвязывающие 43
 неэквивалентные 127
 эквивалентные 128
 Электроны связывающие 43, 129
 Электроны *Оже* 181
 Энергетические уровни (схемы)
 для возмущений 178
 вращательные 23, 46, 48, 49, 51,
 56, 58, 59, 62, 80, 143, 144,
 146, 149, 166
 вырожденных колебаний 135,
 139, 159
 деформационных колебаний 88,
 93, 95, 97, 98, 107, 154
 колебательные 64
 одиночного электрона 34
 орбиталей, корреляция 38, 115,
 123, 124
 для переходов $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma^+$ 80, 107
 — $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ 111
 для преддиссоциации 189
 для прогрессий 66, 102
 процесса *Оже* 178
 сверхтонкой структуры 58, 59
 для секвенций 67, 104
 симметричных волчков 166
 удвоение Λ -типа 46, 58, 59
 электронно-колебательные, кор-
 реляция 98
 Энергия диссоциации 29, 188
 Эрмитовы ортогональные функции 27
- Ядерные заряды одинаковые, разные,
 корреляция орбиталей 38
 Ядерный спин 45, 53, 58, 75, 147, 164
Яна—Теллера эффект, теорема 137—
 140, 159, 160

УКАЗАТЕЛЬ СОЕДИНЕНИЙ

- AlH , AlH^+ 36, 182, 182, 191
 AlH_2 132
 B_2 78
 BeH , BeH^+ 36, 37
 BeH_2 113, 129
 BH 36, 80, 84
 BH^+ 36
 BH_2 113, 129, 132, 133, 161, 173, 174
 BH_3 129
 BH_4 133
 BN 12
 BO 12
 BO_2 99, 102, 109, 111, 117
 C_2 12, 18, 26, 40, 83, 85
 C_2^- 77
 C_3 13, 19, 91, 96, 97, 102, 107, 108, 116, 162
 CaH , CaH^+ 36
 CCN 110, 117
 CCO 112, 117
 CD_2 21, 112
 CD_3 164, 183
 CdH 36
 CF_2 15, 155, 170
 CF_3 156
 CH 10, 13, 17, 26, 36, 51, 78, 81, 82, 84, 177, 189
 CH^+ 17, 36
 CH_2 17, 21, 112, 129, 132, 161, 175, 177, 186, 190
 CH_2^+ 113
 CH_3 11, 130, 156, 161, 165, 177, 183, 186, 188
 CH_3^+ 161
 CH_4 133, 161, 188
 C_2H_5 11
 CH_3I 137
 ClO 57, 58, 176
 CN 11, 12, 17, 76, 81
 CNC 109, 117
 CO^+ 13
 CO_2 116, 191
 CO_2^+ 12, 109, 117
 CuH 36
 H_2 28, 37
 H_2^+ 31, 60
 H_3^+ 133
 HBr , HBr^+ 36
 HCC 115
 HCF 115, 170
 HCl , HCl^+ 36
 HCN 116
 HCO 11, 116, 161, 172, 187
 He_2 12
 HF 36
 HI 36
 HN_2 116
 HNCN 162, 169
 HNF 116
 HNO 11, 115, 170, 183, 189
 H_2O , H_2O^+ 114, 130
 HOF 116
 HS 36
 H_2S , H_2S^+ 187
 HSiBr , HSiCl 170
 InH 36
 KH 36
 LiH 36
 MgH 36, 187
 N_2 189
 N_2^+ 12
 N_3 109, 117
 NaH 36
 NBr , NCl 79
 NCN 102, 104, 109, 112, 117, 162
 NCO 13, 99, 109, 110, 117, 177
 NF 80, 115
 NH 12, 36, 81
 NH^+ 78
 NH_2 13, 114, 129, 132, 161, 175
 NH_2^+ 114
 NH_3 131
 NNC 117
 NO_2 191
 N_2O^+ 118
 O_2 60, 115
 OH 11, 13, 17, 36, 59, 63, 64
 вращательные уровни основного состояния 51, 59
 вращательные и колебательные постоянные 65
 OH^+ 36
 P_2 74
 PH 36
 PH_2 132
 PN 68
 RbH 36
 S_2 78
 Si_2 78
 SiC_2 13
 SiF_2 155
 SiH 36
 SiH_2 132
 SnH 36
 SO , электронный спектр 73, 74, 78, 176, 189
 вращательные уровни и вращательный спектр 50, 56
 SrH 36
 ZnH , ZnH^+ 36

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Из предисловия автора	7
Глава 1. Введение	9
Глава 2. Двухатомные радикалы и ионы	23
А. Уровни энергии и волновые функции	23
1. Вращение (24). 2. Колебание (26). 3. Электронные состояния и электронные волновые функции (30). 4. Взаимодействие вращательного и электронного движения (43)	
Б. Переходы между уровнями энергии. Примеры	52
1. Правила отбора (52). 2. Вращательные спектры и родственные им спектры (56). 3. Колебательно-вращательные спектры (61). 4. Электронные спектры (65)	
Глава 3. Линейные многоатомные радикалы и ионы	86
А. Колебания и колебательные уровни	86
Б. Вращательные уровни. Взаимодействие вращения и колебания	89
1. Невырожденные колебательные уровни (89). 2. Вырожденные колебательные уровни (90)	
В. Взаимодействие колебательного и электронного движения (электронно-колебательное взаимодействие)	92
1. Невырожденные электронные состояния (92). 2. Вырожденные электронные состояния. Синглетные состояния (92). 3. Вырожденные электронные состояния. Дублетные состояния (97)	
Г. Переходы между уровнями энергии. Примеры	99
1. Вращательные и колебательно-вращательные спектры (99). 2. Электронные переходы. Правила отбора (100). 3. Колебательная структура электронных переходов (101). 4. Вращательная структура электронных переходов (108)	
Д. Электронные конфигурации	113
Глава 4. Нелинейные многоатомные радикалы и ионы	119
А. Электронные состояния	119
1. Классификация (119). 2. Электронные конфигурации (122)	
Б. Колебательные уровни. Электронно-колебательные взаимодействия	133
1. Невырожденные электронные состояния (133). 2. Вырожденные электронные состояния (136)	
В. Вращательные уровни. Электронно-колебательно-вращательные взаимодействия	140
1. Молекулы типа симметричного волчка (141). 2. Молекулы типа асимметричного волчка (147). 3. Квазилинейные молекулы (152)	
Г. Переходы между уровнями энергии. Примеры	155
1. Вращательные и колебательно-вращательные спектры (155). 2. Электронные переходы (156). 3. Колебательная структура электронных переходов (158). 4. Вращательная структура электронных переходов (163)	
Глава 5. Диссоциация, преддиссоциация и рекомбинация	176
А. Непрерывные спектры	176
Б. Диффузные спектры. Преддиссоциация и преионизация	177
1. Процессы Оже (177). 2. Преддиссоциация (181). 3. Типы преддиссоциации (183). 4. Правила отбора для преддиссоциации (183). 5. Метастабильные ионы (187). 6. Определение энергии диссоциации (188). 7. Преионизация (190)	
В. Рекомбинация	190
Список обозначений	192
Список литературы	197
Предметный указатель	201
Указатель соединений	207