

**Министерство образования Республики Беларусь**

**Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет имени  
Франциска Скорины»**

**В. Г. ШОЛОХ**

**СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ**

**ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ**

**для студентов специальности  
1-31 04 01 02 «Физика (производственная  
деятельность)»**

**Гомель  
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»  
2009**

УДК 535.33 : 539.18 : 539.19 (075.8)

ББК 22.344.3 + 22.36 я73

Ш 786

Рецензент:

кафедра оптики учреждения образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

Рекомендованы к изданию научно-методическим советом  
учреждения образования «Гомельский государственный  
университет имени Франциска Скорины»

Шолох, В. Г.

Ш 786 Спектры и строение молекул : тексты лекций для студен-  
тов специальности 1-31 04 01 02 « Физика (производственная  
деятельность)» / В. Г. Шолох ; Мин-во образ. РБ, Гомельский  
государственный университет им. Ф. Скорины. – Гомель :  
ГГУ им. Ф. Скорины, 2009. – 91 с.

Целью текстов лекций является оказание помощи студентам в  
усвоении теоретических основ молекулярной спектроскопии и методов  
исследования строения молекул.

Тексты лекций адресованы студентам специальности 1- 31 04 01 02  
«Физика (производственная деятельность)».

УДК 535.33 : 539.18 : 539.19 (075.8)

ББК 22.344.3 + 22.36 я73

© Шолох В. Г., 2009

© УО «Гомельский государственный  
университет им. Ф. Скорины», 2009

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	4
Лекция 1 Типы квантовых переходов и молекулярных спектров .....	5
Лекция 2 Вращательные спектры линейных молекул .....	15
Лекция 3 Вращательные спектры многоатомных нелинейных молекул .....	24
Лекция 4 Колебательные спектры двухатомных молекул ..	31
Лекция 5 Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул .....	45
Лекция 6 Колебательные спектры многоатомных молекул .	52
Лекция 7 Определение симметрии молекулы методами колебательной спектроскопии .....	61
Лекция 8 Электронные состояния двухатомных молекул ..	71
Лекция 9 Теория химической связи в молекулах. ....	82
Литература .....	91

## Введение

В формировании общей картины мира познание строения вещества всегда являлось одной из основных задач. Сложность и многогранность этой проблемы особенно понятна, если принять во внимание многообразие природных и синтетических химических соединений и все возрастающую потребность в создании новых веществ и материалов с заданными свойствами. Информация о строении молекулы является основной в теории строения вещества. Широкая совокупность важнейших проблем современной науки требует применения как теоретических методов квантовой физики и химии, так и экспериментальных исследований. Методы молекулярной спектроскопии позволяют решать разнообразные задачи физики, химии, биологии и других наук.

Необходимость и актуальность подготовки текстов лекций обусловлена отсутствием учебной литературы, содержащей компактное и в то же время полное изложение учебного материала.

Целью текстов лекций является оказание помощи студентам в усвоении теоретических основ молекулярной спектроскопии и методов исследования строения молекул.

Тексты лекций адресованы студентам специальности 1-31 04 01 02 «Физика (производственная деятельность)» и могут быть использованы как при подготовке к учебным занятиям, так и при самостоятельной работе.

# Лекция 1 Типы квантовых переходов и молекулярных спектров

- 1.1 Общая характеристика спектроскопии
- 1.2 Классификация спектроскопии и квантовых переходов
- 1.3 Анализ решения уравнения Шрёдингера для молекулы
- 1.4 Виды движения в молекуле, типы молекулярных спектров

## 1.1 Общая характеристика спектроскопии

Задача определения физико-химических свойств вещества на молекулярном уровне является актуальной во многих областях науки и техники. Среди современных физических методов исследования молекулярного вещества спектроскопические методы занимают ведущие позиции. Неуклонно развивающаяся экспериментальная база и автоматизация спектральных исследований расширяет возможности спектроскопии в получении более полной и глубокой информации о внутренних свойствах молекул.

Спектроскопические методы основаны на экспериментальном исследовании зависимости интенсивности поглощенного, испущенного или рассеянного веществом электромагнитного излучения от его частоты или длины волны. Используя экспериментально найденные значения частот квантовых переходов и их интенсивностей, на основе теории молекулярной спектроскопии представляется возможным определить такие свойства молекул как симметрия, геометрические параметры, характеристики химической связи, электрический дипольный момент и т.д.

Развитие спектроскопии можно разделить на два периода: первый – с открытия Ньютоном разложения белого света в спектр с помощью трехгранной призмы в 1666 г. до введения Бором квантовых представлений в 1913 г., второй – с 1913 г. по настоящее время.

На протяжении первого периода спектроскопические исследования представляли собой накопление весьма обширного фактического материала по спектрам различных атомных систем. Полученные эмпирические результаты являлись бессистемной совокупностью разрозненных данных без объединяющей теоретической концепции и какой-либо надежды на интерпретацию даже самого простого линейчатого спектра. Основными достижениями этого периода явились:

1) Открытие немецким физиком Фраунгофером в 1814 г. множества дискретных линий на фоне непрерывного солнечного спектра (фраунгоферовы линии). Фраунгофер впервые применил в спектральном приборе дифракционную решетку (300 штр/мм), что позволило ему с большой точностью измерить длины волн указанных линий.

2) Исследования Кирхгофа и Бунзена (1859 – 1860), которые позволили установить, что каждому элементу соответствует вполне определенный спектр испускания и поглощения, что является выражением устойчивости атомов и индивидуальности их химических свойств. Это положение легло в основу спектрального анализа, использующегося в биологии, химии, геологии, а также во многих отраслях производства.

3) Открытие Бальмером, Ридбергом (1880) и Ритцем (1908) эмпирических серийных закономерностей в спектрах атомов.

4) Создание Резерфордом в 1911 г. планетарной модели атома, описывающей строение и структуру атома.

Второй период развития спектроскопии ознаменовался открытием датским ученым Нильсом Бором в 1913 г. квантовых постулатов:

1) Атомные системы могут находиться, не испуская и не поглощая энергию, в стационарных состояниях, энергия которых представляет собой совокупность дискретных значений  $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$

2) Излучение наблюдается в результате перехода атомной системы из одного стационарного состояния в другое. При этом частота испускаемого или поглощаемого излучения определяется следующим образом:

$$\nu_{nk} = \frac{E_k - E_n}{h}.$$

Одновременно с крупными успехами теории Бора выявились и ее недостатки:

1) Невозможность объяснения спектральных закономерностей в более сложных атомах, нежели водородоподобные системы.

2) Невозможность описания закономерностей в интенсивности спектральных линий.

3) Невозможность объяснения более «тонких» эффектов в спектрах (тонкая структура, эффект Зеемана, Штарка и т.д.)

Стремительное развитие спектроскопия связано с созданием квантовой механики (1924–1926). Являясь последовательной микроскопической теорией, квантовая механика дает объяснение в принципе всех основных закономерностей атомной и молекулярной спектроскопии.

Развитие спектроскопии с 1926 г. характеризуется все возрастающим объемом исследований поскольку:

а) появилась последовательная теория, в рамках которой представляется возможным интерпретировать экспериментальный материал;

б) значительно расширились экспериментальные возможности спектроскопии с созданием современной спектральной аппаратуры.

В настоящее время спектроскопия имеет огромное значение в двух аспектах:

1) является мощным инструментом в исследовании внутренних свойств атомов и атомных систем, и в этом заключается ее научная значимость;

2) является основой спектрального анализа, применяющегося в различных отраслях науки и производства, что определяет ее прикладное значение.

## **1.2 Классификация спектроскопии и квантовых переходов**

Молекула – это мельчайшая частица вещества, обладающая его основными химическими свойствами и состоящая из атомов, соединенных посредством химической связи (физическая энциклопедия). Движение молекулы представляет собой достаточно сложное явление даже для простейших с точки зрения структуры молекул. Характерные особенности молекулярных спектров и их отличие от атомных определяются тем, что молекула наряду с электронным движением (как в атомах) обладает и специфическими формами движения – движением ядер.

Молекулярная спектроскопия изучает электронные, колебательные и вращательные уровни молекул и переходы между ними.

*По свойствам электромагнитного излучения* в соответствии со шкалой электромагнитных волн (таблица 1.1) спектроскопия классифицируется следующим образом:

- гамма-спектроскопия;
- рентгеновская спектроскопия;
- оптическая спектроскопия;
- радиочастотная спектроскопия.

Указанное деление спектроскопии по диапазону длин волн излучения определяется различием экспериментальных методов исследования отдельных областей (различных типов источников, приемни-

ков, диспергирующих устройств, оптических материалов). Границы диапазонов, как правило, размыты.

Таблица 1.1 – Классификация спектроскопии и квантовых переходов

$\lambda$ , м	$10^5$	$10^3$	$10^1$	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-9}$	$10^{-11}$	$10^{-13}$
	радиочастотная спектроскопия			оптическая спектроскопия			рентген. спектроск.		$\gamma$ -спект.	
	длинно-волновая	коротко-волновая	микро-волновая	ИК	видимая	УФ	мягк. рентг.	жест. рентг.		
Электронные										
Колебательные										
Вращательные										
Тонкая структура										
Сверхтон. структура										
Магнитн. структура										
Электрич. структура										

При изучении молекулярных систем мы имеем дело и с различными *типами энергетических уровней*, которые соответствуют различным видам движения и отличаются порядком величины  $\Delta E$  (разности энергии) соседних уровней данного типа, составляющих от  $10^6$  до  $10^{-11}$  эВ, что соответствует длинам волн квантовых переходов, лежащим в широком интервале значений ( $\lambda = 10^{-12} \div 10^5$  м).

В таблице 1.1 приведены основные типы квантовых переходов, происходящих в молекулярных системах, и указана область их проявления в шкале электромагнитных волн. Проводя спектральные исследования молекулярного вещества в различных диапазонах длин волн, можно получить обширную информацию о внутренних свойствах молекул.

В последние годы сформировались и получили интенсивное развитие новые методы спектроскопии, к которым относятся ожеспектроскопия, флешфотолиз, лазерная спектроскопия, спектроскопия НПВО, фотоэлектронная спектроскопия и др.



### 1.3 Анализ решения уравнения Шрёдингера для молекулы

Теоретической основой описания состояния движения молекул и её спектральных закономерностей является квантовая механика. Следовательно, для того чтобы получить теоретическое описание состояния движения молекулы в нерелятивистском приближении, необходимо решить для неё уравнение Шрёдингера.

Проанализируем уравнение Шрёдингера для молекулы, состоящей из  $N$  ядер и  $n$  электронов, обозначив массу электрона  $m$ , массу ядра  $M$ .

Уравнение Шрёдингера в общем виде записывается:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

где  $E$  – собственное значение энергии молекулы,  $\Psi$  – собственная функция (функция состояния) молекулы.

Оператор Гамильтона для рассматриваемой молекулы имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i<j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_\alpha}{M_\alpha} + \sum_{\alpha<\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\rho_{\alpha\beta}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}}, \quad (1.2)$$

где индексы  $i, j$  нумеруют электроны, индексы  $\alpha, \beta$  нумеруют ядра молекулы.

Уравнение (1.1) с учетом вида гамильтониана (1.2) не имеет точного решения, в связи с чем используется ряд приближенных методов нахождения собственных функций и собственных значений. Одним из наиболее существенных упрощений теоретического описания состояния молекулы является адиабатическое приближение, суть которого состоит в том, что при описании движения молекулы не учитывается взаимное влияние различных видов движения друг на друга. Существуют следующие виды движения молекулы:

*Электронное* движение молекулы – это движение электронов молекулы относительно ее ядер.

*Колебательное* движение молекулы – это периодическое изменение взаимного расположения ядер (межъядерных расстояний и валентных углов).

*Вращательное* движение молекулы – это периодическое изменение ориентации молекулы как целого в пространстве.

Функция состояния движения молекулы  $\Psi$  является функцией  $3n$  координат электронов (без учета спина) и  $3N$  координат ядер.

В квантовой механике, как и в классической, можно движение молекулы рассматривается в системе координат, начало которой совмещено с центром инерции. Число степеней свободы (или независимых координат) в этом случае: для электронного движения –  $k_e = 3n$ ; для движения ядер –  $k_j = 3N - 3$ . Ядра молекулы участвуют в *колебательном* и *вращательном* движении. Для нелинейной молекулы число вращательных степеней свободы  $k_j$  равно 3; для линейной –  $k_j = 2$ . Остальные  $k_v = 3N - 3 - 3 = 3N - 6$  (для нелинейной молекулы) или  $k_v = 3N - 3 - 2 = 3N - 5$  (для линейной молекулы) являются колебательными (таблица 1.2).

Таблица 1.2 Число степеней свободы молекулы в системе центра масс

	$k_j$	$k_v$	$k_e$
Линейная молекула	2	$3N-5$	$3n$
Нелинейная молекула	3	$3N-6$	$3n$

С учетом различных форм движения молекулы выражение (1.2) можно записать:

$$\hat{H}(x, q, \theta) = \hat{T}_e(x) + V(x, q) + \hat{T}_v(q) + \hat{T}_j(\theta, q). \quad (1.3)$$

Здесь

$$\hat{T}_e(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i \quad (1.4)$$

– оператор кинетической энергии электронов, входящих в состав молекулы;  $x$  – вся совокупность координат электронов, индекс  $i$  нумерует электроны молекулы;

$$\hat{T}_v(q) + \hat{T}_j(\theta, q) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_\alpha}{M_\alpha} \quad (1.5)$$

– оператор кинетической энергии ядер молекулы, осуществляющих колебательное и вращательное движение,  $\hat{T}_v(q)$  – оператор кинетической энергии колебательного движения ядер ( $q$ –колебательные координаты),  $\hat{T}_j(\theta, q)$  – оператор кинетической энергии вращательного движения ядер ( $\theta$ –вращательные координаты ядер);

$$V(x, q) = \sum_{i < j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta=1}^N \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{\rho_{\alpha\beta}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} \quad (1.6)$$

– оператор потенциальной энергии взаимодействия электронов и ядер, входящих в состав молекулы.

Уравнение (1.1) решается методом последовательных приближений. На первом этапе пренебрегают движением ядер (т.е. колебательным и вращательным движениями молекулы) и находят решение уравнения Шрёдингера для электронного движения, т.е. функцию состояния электронного движения  $\psi_e(x, q)$  и собственное значение оператора Гамильтона  $\varepsilon_e(q)$ .

К примеру, для двухатомной молекулы  $AB$  (рисунок 1.1) число колебательных степеней свободы равно  $3 \cdot 2 - 5 = 1$ . Колебательная координата определяется следующим образом:  $q = \rho - \rho_e$ , где  $\rho$  – межъядерное расстояние молекулы.

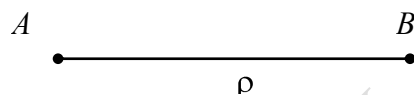


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение двухатомной молекулы  $AB$

В этом случае решение уравнения Шрёдингера для  $\varepsilon_e(\rho)$  имеет вид, показанный на рисунке 1.2.

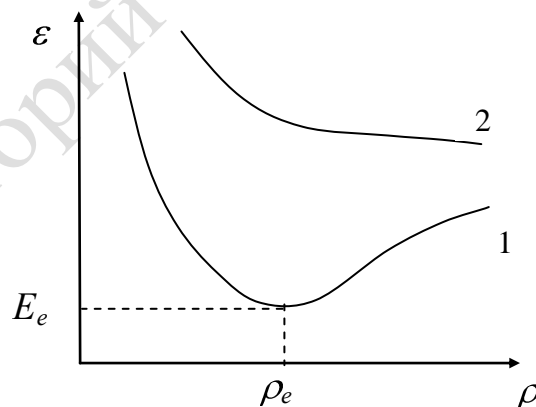


Рисунок 1.2 – Вид зависимости энергии электронного движения двухатомной молекулы от межъядерного расстояния

Электронное состояние, для которого функция  $\varepsilon_e(\rho)$  имеет вид (1), называется устойчивым электронным состоянием; состояние, для которого функция  $\varepsilon_e(\rho)$  имеет вид (2), называется неустойчивым электронным состоянием. Значение межъядерного расстояния  $\rho_e$ , при ко-

тором энергия электронного движения  $\varepsilon_e(\rho)$  принимает минимальное значение, называется равновесным межъядерным расстоянием; а  $\varepsilon(\rho_e) = E_e$  называется электронной энергией молекулы (рисунок 1.3).

Далее, проводя усреднение по электронному движению, последовательно учитывая колебательное, а затем вращательное движение, получают решения уравнения Шрёдингера для функции состояния  $\psi_v(\rho)$  и собственного значения энергии колебательного движения  $E_v$ , а также для функции состояния  $\psi_J(\theta)$  и собственного значения энергии  $E_J$  вращательного движения молекулы.

#### 1.4 Виды движения в молекуле, типы молекулярных спектров

Общее решение квантовомеханической задачи для молекулы в системе центра масс в адиабатическом приближении имеет следующую структуру:

$$\psi(x, q, \theta) = \psi_e(x, q) \psi_v(q) \psi_J(\theta);$$

$$E = E_e + E_v + E_J.$$

Энергия молекулы каждого вида ( $E_e, E_v, E_J$ ) – величина в общем случае квантованная, т.е. каждому виду движения соответствует своя совокупность энергетических уровней. Разрешенные переходы между энергетическими уровнями  $E_e, E_v, E_J$  обуславливают полный спектр молекулы.

Между значениями энергий  $E_e, E_v$  и  $E_J$  имеет место соотношение:

$$E_e (\sim 1 \text{ эВ}) \gg E_v (\sim 10^{-1} \div 10^{-2} \text{ эВ}) \gg E_J (\sim 10^{-3} \div 10^{-4} \text{ эВ}).$$

Изменения энергии различных видов при квантовых переходах соотносятся таким же образом:  $\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_J$ . Именно поэтому различные типы переходов (электронные, колебательные, вращательные) проявляются в различных областях спектра. Квантовые переходы между электронными уровнями обуславливают *электронные* спектры молекулы, которые проявляются в видимой и УФ областях (при переходах валентных электронов), а также - в рентгеновской области (при переходах электронов внутренних электронных оболочек). Колебательные переходы обуславливают *колебательные* спектры молекулы, которые проявляются в ближней и средней ИК области (поглощение и испускание), а также в спектрах комбинационного рассеяния (КР), располагающихся как правило в видимой области. Вращательные переходы обуславливают *вращательные* спектры молекулы, которые проявляются в дальней ИК и микроволновой (МВ) области (поглощение и испускание), а также в спектрах КР.

Рассмотрим принципиальную схему энергетических уровней двухатомной молекулы, изображенную на рисунке 1.3.

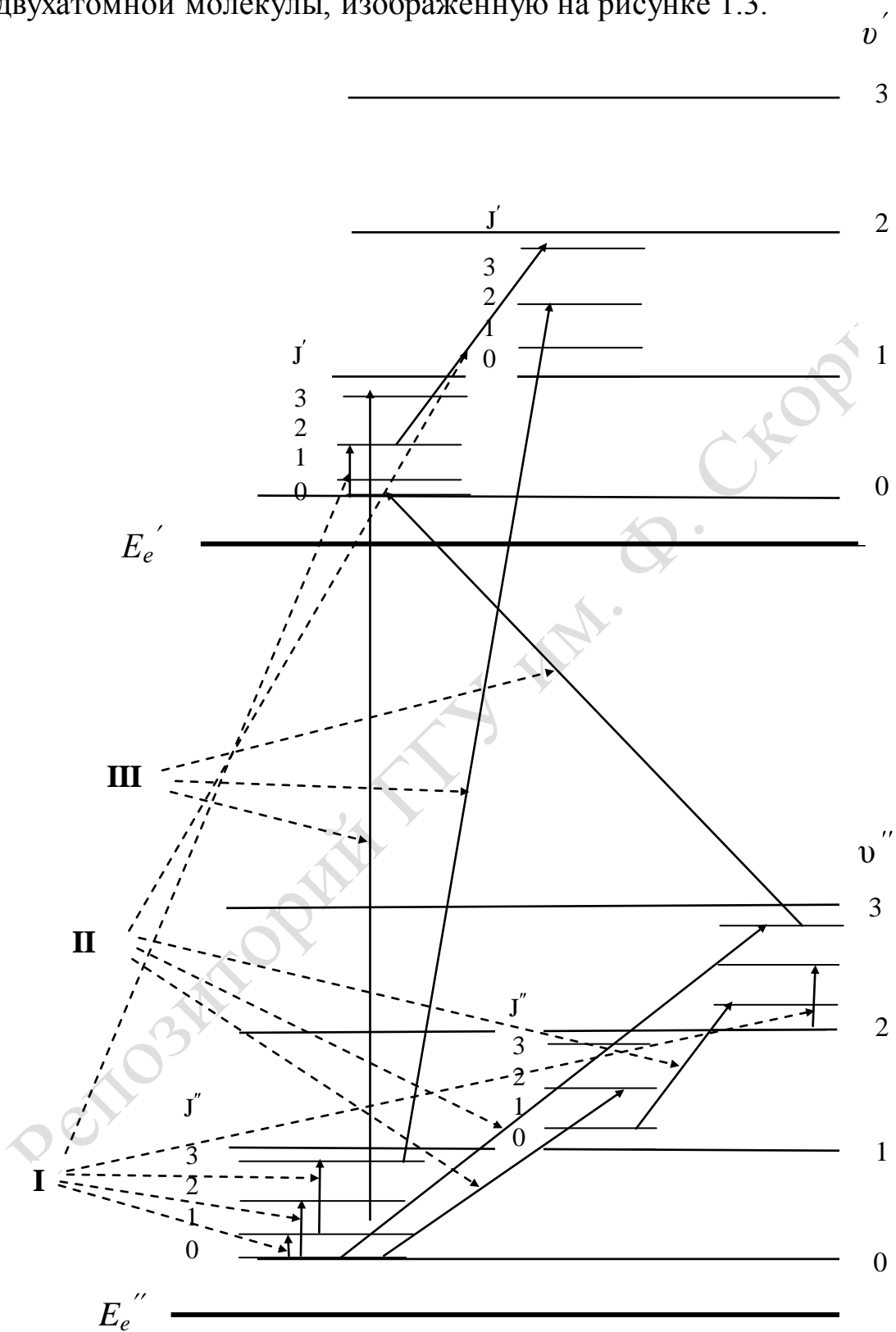


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема энергетических уровней двухатомной молекулы (без соблюдения масштаба)

Энергия молекулы в целом (с учетом всех видов движения) может быть представлена следующим образом:

$$E = E_e + E_v + E_J + U_{ev} + U_{eJ} + U_{vJ}, \quad (1.7)$$

где  $U_{ev}, U_{eJ}, U_{vJ}$  – энергия молекулы, обусловленная взаимным влиянием её различных форм движения друг на друга.

Поскольку  $U_{ev}, U_{eJ}, U_{vJ}$  малы по сравнению с  $E_e, E_v, E_J$ , ими на первом этапе рассмотрения можно пренебречь (адиабатическое приближение). Тогда полная энергия молекулы в системе её центра масс может быть представлена следующим образом:

$$E = E_e + E_v + E_J. \quad (1.8)$$

При заданных условиях молекула имеет вполне определенную энергию  $E = E_e + E_v + E_J$ , т.е. находится в определенном электронно-колебательно-вращательном стационарном состоянии. При переходе из одного квантового состояния в другое в общем случае меняются значения всех трех видов энергии. Например, в результате перехода молекулы из состояния с энергией  $E'$  в состояние с энергией  $E'' < E'$  испускается квант излучения

$$h\nu = E' - E'' = (E'_e - E''_e) + (E'_v - E''_v) + (E'_J - E''_J) = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_J.$$

Изменение энергии молекулы, равной по порядку величины с изменением её электронной энергии, сопровождается изменением её колебательной  $E_v$  и вращательной  $E_J$  энергии. Возникающие при этом спектры являются электронно-колебательно-вращательными (переходы **III** на рисунке 1.3) и имеют полосатую структуру. Кратко их называют электронными. Если в результате квантового перехода электронное состояние не меняется, а происходит одновременное изменение колебательной и вращательной энергии молекулы, возникают спектры, называемые колебательно-вращательными, или просто колебательными (переходы **II**). Эти спектры также имеют полосатую структуру. Если в результате квантового перехода изменяется только вращательная энергия молекулы, возникает вращательный спектр (переходы **I**), имеющий линейчатую структуру.

Для многоатомных молекул схема энергетических уровней, и соответственно спектр, существенно усложняются.

### **Вопросы для самоконтроля**

- 1 В чем состоит практическая и научная значимость спектроскопии?
- 2 Каковы разновидности спектроскопии?

3 Назовите виды движения молекулы и укажите число степеней свободы, соответствующих каждому виду движения.

4 Укажите, в каких областях шкалы электромагнитных волн проявляются электронные, колебательные и вращательные переходы молекул.

5 Запишите уравнение Шрёдингера для  $N$  – ядерной молекулы.

6 Изобразите схему энергетических уровней и прокомментируйте возможные квантовые переходы в двухатомной молекуле.

## **Лекция 2 Вращательные спектры линейных молекул**

2.1 Квантование физических величин, характеризующих вращательное движение молекулы

2.2 Описание вращательного движения линейных молекул в приближении жесткого ротатора

2.3 Описание вращения молекулы с учетом ее нежесткости

2.4 Расчет межъядерных расстояний в линейных молекулах на основе их МВ спектров

### **2.1 Квантование физических величин, характеризующих вращательное движение молекулы**

Отметим, что в спектрах (в дипольном приближении) в соответствии с правилами отбора проявляются лишь те квантовые переходы молекулы, при которых происходит изменение дипольного момента. Вращательное движение молекулы, состоящее в периодическом изменении ориентации молекулы как целого в пространстве, не сопровождается изменением модуля дипольного момента, а обуславливает лишь изменение его направления. Поэтому чисто вращательными спектрами обладают молекулы, дипольный момент которых отличен от нуля.

Вращение молекулы описывается в связанной с молекулой системе координат – системе главных осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Начало этой системы координат помещается в центр масс (центр инерции) молекулы, а координатными осями являются три взаимно перпендикулярные оси вращения молекулы.

Основными характеристиками вращающейся молекулы являются ее моменты инерции относительно главных осей – осей вращения  $I_a, I_b, I_c$ .

$$I_a = \sum_i^N m_i r_{ia}^2, \quad I_b = \sum_i^N m_i r_{ib}^2, \quad I_c = \sum_i^N m_i r_{ic}^2, \quad (2.1)$$

где  $N$  – количество ядер в молекуле,  $m_i$  – масса  $i$ -го ядра,  $r_{ia}, r_{ib}, r_{ic}$  – расстояние от  $i$ -го ядра до оси  $a, b, c$ , соответственно.

Кроме того, в системе главных осей справедливо:

$$\sum_i^N m_i a_i = \sum_i^N m_i b_i = \sum_i^N m_i c_i = \sum_i^N m_i a_i b_i = \sum_i^N m_i a_i c_i = \sum_i^N m_i b_i c_i = 0, \quad (2.2)$$

где  $a_i, b_i, c_i$  – координаты  $i$ -го ядра в системе главных осей.

Поскольку вращение нелинейной молекулы обладает тремя степенями свободы, полное описание вращательного состояния достигается заданием значений трёх независимых физических величин, операторы которых коммутируют. Такими величинами являются:

- 1) Модуль вращательного момента импульса молекулы  $|\vec{M}|$ .
- 2) Проекция вращательного момента импульса молекулы на внешнюю ось  $M_z$ .
- 3) Проекция вращательного момента импульса на одну из главных осей молекулы  $M_a$ .

Все перечисленные величины принимают квантованные значения в соответствии с правилами:

$$|\vec{M}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}. \quad (2.3)$$

Здесь  $J = 0, 1, 2, \dots$  – вращательное квантовое число.

$$M_z = \hbar m_J, \quad (2.4)$$

квантовое число  $m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$  принимает  $(2J+1)$  значение,

$$M_a = \hbar k, \quad (2.5)$$

квантовое число  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$  принимает  $(2J+1)$  значение.

Квадрат модуля вращательного момента импульса молекулы и его проекции на главные оси связаны следующим соотношением:

$$M^2 = M_a^2 + M_b^2 + M_c^2. \quad (2.6)$$

## 2.2 Описание вращательного движения линейных молекул в приближении жесткого ротатора

Рассмотрим описание вращательного движения молекулы в адиабатическом приближении в рамках модели *жесткого ротатора*, в соответствии с которой длины связей в молекуле и углы между свя-



зьями в процессе вращения полагаются неизменными. Независимо от структуры молекулы её вращательная энергия записывается в виде:

$$E_J = \frac{1}{2} \left( \frac{M_a^2}{I_a} + \frac{M_b^2}{I_b} + \frac{M_c^2}{I_c} \right). \quad (2.7)$$

Квантованный вид вращательной энергии можно получить при заданном соотношении между моментами инерции молекулы, которое определяется её структурой.

Рассмотрим основные структурные модели молекул и соответствующие модели описания вращательного движения.

#### а) Линейные молекулы.

Рассмотрим линейную трёхатомную молекулу XYZ (рисунок 2.1).

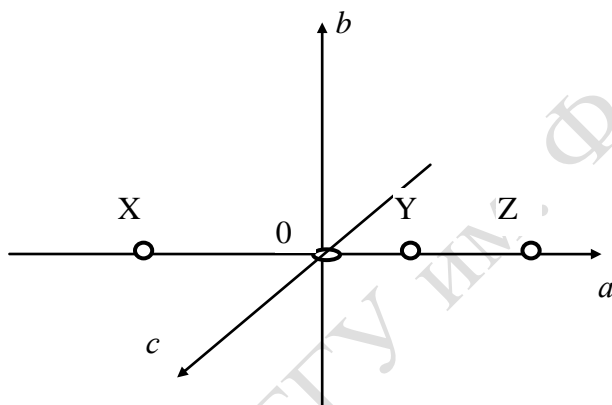


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение линейной трёхатомной молекулы XYZ в системе главных осей abc

Для линейных молекул вращение относительно оси, на которой лежат ядра молекулы (в данном случае относительно оси a), отсутствует, т.е. вращение характеризуется двумя степенями свободы: вращение относительно осей b и c. Причем моменты инерции вращательного движения относительно этих осей одинаковы по величине:  $I_b = I_c = I$ .

Тогда выражение для вращательной энергии (2.7) с учётом формул (2.3) и (2.6) примет вид:

$$E_J = \frac{1}{2I} (M_b^2 + M_c^2) = \frac{1}{2I} M^2 = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1). \quad (2.8)$$

Здесь

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (2.9)$$

– вращательная постоянная молекулы.

Пользуясь формулой (2.8) можно построить схему энергетических уровней вращательного движения рассматриваемой молекулы. На рисунке 2.2 изображен фрагмент схемы вращательных уровней в единицах вращательной постоянной  $B$ . Энергетические уровни обозначены сплошными прямыми. Для анализа структуры вращательного спектра учтем правила отбора:

- в спектрах поглощения, наблюдаемых в дальнем ИК диапазоне и микроволновой (МВ) области, проявляются квантовые переходы, удовлетворяющие следующим правилам отбора:  $\Delta J = \pm 1$ .

- в спектрах комбинационного рассеяния (КР), наблюдаемых в видимой и ультрафиолетовой областях, справедливы правила отбора  $\Delta J = \pm 2$ .

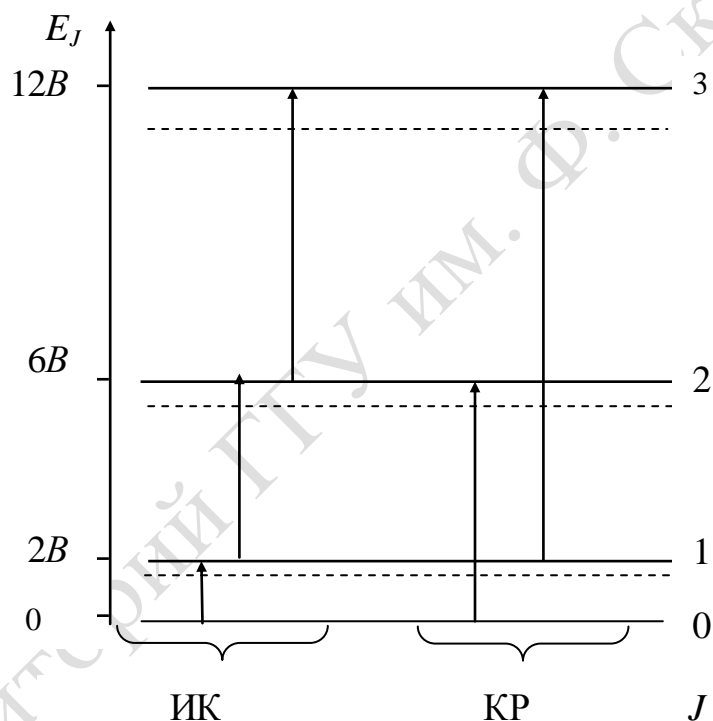


Рисунок 2.2 – Схема вращательных энергетических уровней линейной молекулы и переходы между ними

Воспользуемся правилом частот Бора и определим частоты вращательных спектров. В области МВ спектра поглощения проявятся спектральные линии с частотами:

$$\nu = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{B}{h} [J+1)(J+2) - J(J+1)] \equiv \frac{2B}{h}(J+1), \quad (2.10)$$

т. е.  $\nu = \frac{2B}{h}; \frac{4B}{h}; \frac{6B}{h}; \dots$

Видим, что вращательный спектр поглощения представляет собой совокупность эквидистантно расположенных в шкале частот (с интервалом  $\frac{2B}{h}$ ) линий.

В спектре комбинационного рассеяния смещение сателлитов, обусловленных вращательными переходами, относительно частоты возбуждающего излучения определяется следующим образом:

$$\Delta\nu = \frac{E_{J+2} - E_J}{h} + \frac{B}{h} [J+2)(J+3) - J(J+1)] = \frac{2B}{h}(2J+3),$$

т. е.  $\Delta\nu = \frac{6B}{h}; \frac{10B}{h}; \frac{14B}{h}$ .

Сателлиты вращательного спектра КР представляют собой совокупность эквидистантно расположенных в шкале частот (через  $\frac{4B}{h}$ ) линий.

### 2.3 Описание вращения молекулы с учетом ее нежесткости

Реальные молекулы являются нежесткими ротаторами, они испытывают деформацию по причинам:

- 1) центробежного растяжения в процессе вращения;
- 2) растяжения и сжатия вследствие колебаний.

В связи с этим более адекватное описание вращательного движения, и следовательно, более точная интерпретация вращательных спектров требует учета нежесткости молекулы. Центробежное растяжение, возникающее в процессе вращения, обуславливает поправку к вращательной энергии, с учётом которой вращательная энергия линейной молекулы имеет вид:

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad (2.11)$$

где  $D \ll B$  также является константой для рассматриваемой молекулы и определяется следующим образом:

$$D = \frac{h^4}{32\pi^4 I^2 r^2 k}.$$

Здесь  $I$  – момент инерции молекулы,  $r$  – ее межъядерное расстояние,  $k$  – постоянная Больцмана.

Как следует из формулы (2.11), учет центробежного растяжения молекулы приводит к понижению энергетических уровней, причем смещение энергетических уровней возрастает при увеличении вращательного квантового числа  $J$ . На рисунке 2.2 относительное располо-

жение соответствующих энергетических уровней показано пунктирными линиями.

Значения частоты спектральных линий в МВ спектрах для нежесткого ротатора определяются следующим образом:

$$\nu = \frac{2B}{h} (J+1) - \frac{4D}{h} (J+1)^3.$$

Значения смещения частоты сателлитов во вращательных спектрах КР определяются:

$$\Delta\nu = \pm \left[ \frac{4B - 6D}{h} \left( J + \frac{3}{2} \right) - \frac{8D}{h} \left( J + \frac{3}{2} \right)^3 \right].$$

В частности, в МВ спектре поглощения молекулы её нежесткость по причине центробежного растяжения проявляется в сгущении спектральных линий с ростом частоты (рисунок 2.3).

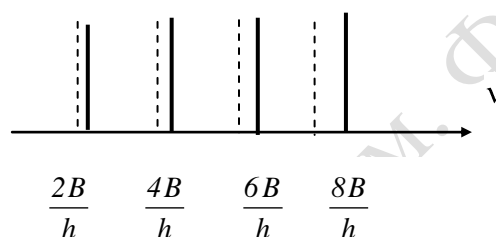


Рисунок 2.3 – Принципиальные закономерности во вращательном спектре поглощения линейной молекулы в приближении жесткого (—) и нежесткого (---) ротатора

Значение вращательной энергии линейной молекулы  $E_J$  (формулы (2.8), (2.11)) определяется величиной модуля вращательного момента импульса  $M$  (т.е. квантовым числом  $J$ ), а вращательное состояние – значениями её вращательного момента импульса  $M$  и проекции момента импульса  $M_Z$ . Поскольку при заданном значении  $M$  его проекция  $M_Z$  принимает  $(2J+1)$  значений (формула (2.4)), то каждый  $J$ -й вращательный энергетический уровень является вырожденным по квантовому числу  $m_J$ , и степень его вырождения равна  $g_J = 2J + 1$ .

Рассмотрим влияние колебательного движения на вращательную энергию молекулы. Поскольку частота колебательного движения на 1 – 2 порядка ниже, чем частота вращения молекулы, при записи моментов инерции молекулы можно использовать средние значения межъядерных расстояний, которые зависят от колебательной энергии (от колебательных квантовых чисел  $\nu_s$ ). Эта зависимость учитывается эмпирической формулой:

$$B_v = B_e - \sum_{s=1}^{\gamma} \alpha_s \left( \nu_s + \frac{g_s}{2} \right), \quad (2.12)$$

где  $B_v$  – вращательная постоянная молекулы, находящейся в колебательном состоянии, определяемом набором квантовых чисел  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_s, \dots, \nu_\gamma$  (индекс  $s$  нумерует нормальные колебания);

$B_e$  – вращательная постоянная равновесной конфигурации молекулы;

$\alpha_s$  – постоянная колебательно-вращательного взаимодействия для  $s$ -го нормального колебания;

$\nu_s$  – колебательное квантовое число  $s$ -го нормального колебания;

$g_s$  – степень вырождения  $s$ -го нормального колебания;

$\gamma \leq k_v$  – число колебательных степеней свободы молекулы (с учетом вырождения колебаний).

При небольших значениях квантового числа  $J$  центробежным растяжением молекулы можно пренебречь и учитывать только деформации молекулы, обусловленные её колебаниями.

На основе экспериментальных вращательных спектров (методы МВ – спектроскопии) можно определить геометрические параметры молекул. Геометрическими параметрами молекулы в общем случае являются межъядерные расстояния (длины химических связей) и валентные углы. Как следует из выше сказанного, измерив частоты МВ спектра, для линейной молекулы можно определить единственное значение момента инерции ( $I = I_b = I_c$ ) или связанное с ним значение вращательной постоянной  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ .

## 2.4 Расчет межъядерных расстояний в линейных молекулах на основе их МВ спектров

Поскольку моменты инерции выражаются через координатные параметры (формула (2.1)), можно, решив обратную задачу, определить координаты ядер в системе главных осей и, следовательно, длины связей и валентные углы.

Таким образом, из экспериментальных значений МВ частот определяются значения вращательной постоянной  $B_v$  в определенном колебательном состоянии. Общая задача определения геометрических параметров разделяется на две:

1) Определение  $r_\nu$  – структуры – оценка значений эффективных геометрических параметров, усредненных по  $\nu$  - му колебательному состоянию;

2) Определение  $r_e$  – структуры – определение величины равновесных геометрических параметров (из найденного в соответствии с (2.12) значения вращательной постоянной  $B_e$

Определим  $r_\nu$  – и  $r_e$  – структуру (межъядерные расстояния  $\rho_{XY}$  и  $\rho_{YZ}$ ) для линейной трехатомной молекулы XYZ (рисунок 2.1). Как видно из рисунка 2.1,

$$\rho_{XY} = |a_X| + a_Y, \quad \rho_{YZ} = a_Z - a_Y. \quad (2.13)$$

Воспользуемся формулой (2.1) и запишем для рассматриваемой молекулы формулу для момента инерции

$$I = m_X a_X^2 + m_Y a_Y^2 + m_Z a_Z^2. \quad (2.14)$$

Здесь  $m_X, m_Y, m_Z$  – массы ядер X, Y, Z молекулы,  $a_X, a_Y, a_Z$  – их координаты по оси  $a$ .

Уравнение (2.2) для рассматриваемой молекулы имеет вид:

$$-m_X a_X + m_Y a_Y + m_Z a_Z = 0 \quad (2.15)$$

Учтем, что экспериментально определяемые значения частот вращательного спектра характеризуют молекулу, находящуюся во время регистрации спектра в определенном колебательном состоянии  $\nu$ , и связаны с величиной вращательной постоянной  $B_\nu$  соотношением (2.10).

Воспользуемся выражением (2.14) и запишем в соответствии с (2.9) формулу для вращательной постоянной исходной молекулы XYZ ( $B_\nu$ ), а также для изотопозамещенной молекулы  $X^iYZ$  ( $B_\nu^i$ ):

$$B_\nu = \frac{\hbar^2}{2(m_X a_{\nu X}^2 + m_Y a_{\nu Y}^2 + m_Z a_{\nu Z}^2)}, \quad (2.16)$$

$$B_\nu^i = \frac{\hbar^2}{2(m_X^i a_{\nu X}^2 + m_Y a_{\nu Y}^2 + m_Z a_{\nu Z}^2)}. \quad (2.17)$$

Здесь индекс  $\nu$  обозначает усредненные координаты ядер молекулы в  $\nu$  - ом колебательном состоянии.

Решаем систему уравнений (2.15) – (2.17) относительно координат ядер  $a_{\nu X}, a_{\nu Y}, a_{\nu Z}$ . Затем в соответствии с (2.13) выражаем межъ-

ядерные расстояния рассматриваемой молекулы. Это и есть ее  $r_v$  – структура.

Далее определим  $r_e$  – структуру рассматриваемой молекулы. Для расчета параметров  $r_e$  – структуры необходимо найти значения вращательной постоянной равновесной конфигурации молекулы  $B_e$ . Поскольку измерение частот МВ спектра дает возможность определить значения  $B_v$ , воспользуемся связью  $B_e$  и  $B_v$  (2.12). Отметим, что посредством этой формулы описывается влияние колебаний молекулы на её вращательное движение. Запишем аналогичное выражение для рассматриваемой молекулы, для чего проанализируем ее колебательные степени свободы. Линейная молекула имеет  $k_v = 3N - 5$  колебательных степеней свободы, где  $N$  – число ядер в молекуле. Для нашего случая  $k_v = 4$ . Причем два из них – валентные невырожденные колебания ( $s = 1, 2$ ), два других составляют одно двукратно вырожденное деформационное колебание ( $s = 3$ ).

Уравнение (2.12) для рассматриваемой молекулы запишется:

$$B_v = B_e - \alpha_1\left(\nu_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_2\left(\nu_2 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_3(\nu_3 + 1). \quad (2.18)$$

Для того чтобы на основе (2.18) определить  $B_e$  (при неизвестных  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ), необходимо иметь 4 уравнения типа (2.18) – для четырех различных колебательных состояний молекулы, характеризующихся, к примеру, следующими значениями колебательных квантовых чисел:

$\nu$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0	1	0
4	0	0	1

Система уравнений (2.18) в этом случае имеет вид:

$$B_1 = B_e - \frac{1}{2}\alpha_1 - \frac{1}{2}\alpha_2 - \alpha_3,$$

$$B_2 = B_e - \frac{3}{2}\alpha_1 - \frac{1}{2}\alpha_2 - \alpha_3,$$

$$B_3 = B_e - \frac{1}{2}\alpha_1 - \frac{3}{2}\alpha_2 - \alpha_3,$$

$$B_4 = B_e - \frac{1}{2}\alpha_1 - \frac{1}{2}\alpha_2 - 2\alpha_3.$$

Решение этой системы дает возможность определить значение вращательной постоянной  $B_e$ . Далее, так же как и при определении  $r_v$ , воспользуемся уравнениями вида (2.15) – (2.17), но для вращательных постоянных  $B_e$  и  $B_e^i$ , найдем значения координат ядер молекулы  $a_{eX}$ ,  $a_{eY}$ ,  $a_{eZ}$ . Найдем  $r_e$  – структуру молекулы, выразив ее межъядерные равновесные расстояния в соответствии с (2.13).

### **Вопросы для самоконтроля**

- 1 Перечислите физические величины, характеризующие вращательное движение молекулы и запишите их правила квантования.
- 2 Запишите правило квантования энергии вращательного движения линейной молекулы в приближении жесткого ротатора.
- 3 Постройте схему вращательных энергетических уровней линейной молекулы и изобразите на ней разрешенные в МВ и КР спектрах квантовые переходы.
- 4 Каким образом в теоретической модели вращения учитывается нежесткость молекулы по причине центробежного растяжения ?
- 5 Каким образом при описании вращательного движения учесть колебательно-вращательное взаимодействие ?
- 6 Изложите методику расчета геометрических параметров линейной молекулы.

## **Лекция 3 Вращательные спектры многоатомных нелинейных молекул**

- 3.1 Описание вращательных спектров нелинейных молекул в модели сферического волчка
- 3.2 Закономерности во вращательных спектрах молекул типа симметричного волчка
- 3.3 Особенности вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка
- 3.4 Расчет геометрических параметров нелинейных молекул

### **3.1 Описание вращательных спектров нелинейных молекул в модели сферического волчка**

Вращательное движение нелинейных молекул характеризуется тремя вращательными степенями свободы. В зависимости от структу-



ры нелинейных молекул их вращательную энергию и спектр описывают в рамках одной из трёх моделей: *сферического, симметричного и асимметричного* волчка. Для простоты рассмотрим описание вращательного движения нелинейных молекул в приближении жесткого ротатора.

*Модели сферического волчка* удовлетворяют молекулы, имеющие несколько осей симметрии  $C_n$ , порядок которых  $n \geq 3$ . Рассмотрим квантовое описание вращательного движения и закономерностей во вращательных спектрах в рамках этой модели. Для таких молекул справедливо следующее соотношение между моментами инерции:

$$I_a = I_b = I_c = I.$$

Тогда общая формула для вращательной энергии (2.7) принимает вид:

$$E_J = \frac{1}{2I} (M_a^2 + M_b^2 + M_c^2) = \frac{M^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1). \quad (3.1)$$

Как видно из формул (3.1) и (2.7), выражение для вращательной энергии (следовательно, и закономерности в схеме энергетических уровней, а также закономерности во вращательных спектрах) для линейных молекул и нелинейных молекул типа сферического волчка совпадают. Различие состоит в степени вырождения энергетических уровней. Для молекул типа сферического волчка полная степень вырождения определяется вырождением по квантовым числам  $m_J$  и  $k$ :

$$g_J = (2J+1)(2J+1) = (2J+1)^2.$$

### 3.2 Закономерности во вращательных спектрах молекул типа симметричного волчка

*Модели симметричного волчка* удовлетворяют молекулы, имеющие одну ось симметрии  $C_n$  порядка  $n \geq 3$ .

Для таких молекул имеют место следующие соотношения между моментами инерции:

1)  $I_b = I_c = I > I_a$ . – *вытянутый волчок*, ось  $a$  совпадает с осью  $C_n$ .

Аналогично (2.9) сделаем обозначения вращательных постоянных:

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_c}. \quad (2.9')$$

Тогда выражение для вращательной энергии (2.7) имеет вид:

$$E_J = \frac{1}{2I}(M_c^2 + M_b^2) + \frac{1}{2I_a} M_a^2 = \frac{1}{2I}(M_a^2 + M_b^2 + M_c^2) + \frac{1}{2I_a} M_a^2 - \frac{1}{2I} M_a^2 = BJ(J+1) + \left( \frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I} \right) M_a^2.$$

Воспользуемся формулой (2.5), обозначениями (2.9), (2.9') и тогда для вращательной энергии молекулы получим

$$E_J = BJ(J+1) + (A-B)k^2. \quad (3.2)$$

Построим схему энергетических уровней, воспользовавшись (3.2), учитывая, что  $k = 0, \pm 1, \dots, \pm J$ .

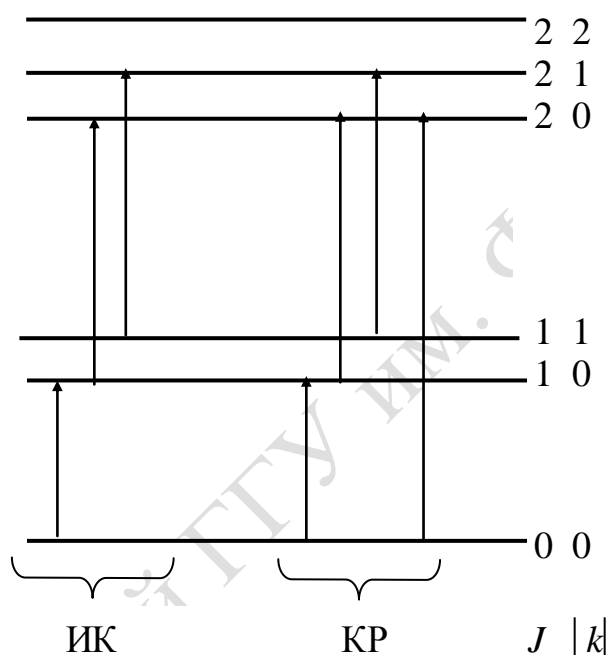


Рисунок 3.1 – Схема вращательных энергетических уровней молекулы типа вытянутого симметричного волчка

2)  $I_a = I_b < I_c$  – сплюснутый волчок, ось  $c$  совпадает с осью  $C_n$ .

Для молекулы типа сплюснутого волчка вращательная энергия, как легко показать, записывается следующим образом:

$$E_J = BJ(J+1) + (C-B)k^2. \quad (3.3)$$

В отличие от расположения вращательных уровней, соответствующих модели сплюснутого волчка, в схеме энергетических уровней молекулы типа вытянутого волчка при заданном значении квантового числа  $J$  с ростом значения числа  $k$  энергия уменьшается, поскольку в формуле (3.3)  $C-B < 0$ , тогда как для молекулы типа сплюснутого волчка энергия возрастает с ростом  $k$ , т.к. в формуле (3.2)  $A-B > 0$ .

Для того чтобы проанализировать спектральные закономерности вращательного спектра молекулы типа симметричного волчка, воспользуемся правилами отбора:

- для спектров МВ поглощения  $\Delta J = \pm 1; \Delta k = 0$ ;
- для спектров КР  $\Delta J = \pm 1, \pm 2; \Delta k = 0$ .

Поскольку разрешенные переходы не сопровождаются изменением квантового числа  $k$ , спектральные закономерности во вращательных спектрах молекул сплюснутого и вытянутого волчка имеют идентичный характер.

Запишем выражение для частоты спектральных линий вращательного спектра молекулы типа симметричного волчка в МВ области:

$$\nu = \frac{E_{J+1,k} - E_{J,k}}{h} = \frac{2B}{h}(J+1), \quad (3.4)$$

то есть частоты вращательного спектра поглощения или испускания принимают значения  $\nu = \frac{2B}{h}; \frac{4B}{h}; \frac{6B}{h}; \dots$

Величина смещения сателлитов во вращательных спектрах КР определяется:

- в соответствии с правилами отбора  $\Delta J = \pm 1, \Delta k = 0$

$$\Delta\nu = \frac{E_{J+1,k} - E_{J,k}}{h} = \frac{2B}{h}(J+1), \quad (3.5)$$

то есть смещение линий КР относительно частоты возбуждающего излучения принимают значения  $\Delta\nu = \frac{2B}{h}; \frac{4B}{h}; \frac{6B}{h}; \dots$

- в соответствии с правилами отбора  $\Delta J = \pm 2, \Delta k = 0$

$$\Delta\nu = \frac{E_{J+2,k} - E_{J,k}}{h} = \frac{2B}{h}(2J+3), \quad (3.6)$$

и смещение линий относительно частоты возбуждающего излучения принимают значения  $\Delta\nu = \frac{6B}{h}; \frac{10B}{h}; \frac{14B}{h}; \dots$

Степень вырождения энергетических уровней молекул типа симметричного волчка определяется следующим образом:

$$g_{J,k} = 2(2J+1).$$

Как видно из формул для частот вращательных спектров молекул типа симметричного волчка, из их экспериментальных спектров можно определить значение только одной вращательной постоянной, т.е. одного из моментов инерции молекулы.

### 3.3 Особенности вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка

Модели асимметричного волчка удовлетворяют молекулы, имеющие одну ось симметрии  $C_n$  порядка  $n \leq 2$ . Для таких молекул справедливо следующее соотношение между моментами инерции:

$$I_a \neq I_b \neq I_c.$$

Характер асимметрии молекулы количественно выражается через параметр асимметрии:

$$\chi = \frac{2B - A - C}{A - C},$$

где  $A, B, C$  – вращательные постоянные, определяемые в соответствии с выражениями (2.9) и (2.9').

Вращательная энергия такой молекулы выражается следующим образом:

$$E_J = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E_k^J(\chi). \quad (3.7)$$

Для данного значения вращательного квантового числа  $J$  имеется  $(2J+1)$  количество функций  $E_k^J(\chi)$ , задаваемых квантовым числом  $k = 0, \pm 1, \dots, \pm J$ . В зависимости от значения параметра асимметрии  $\chi$  значения  $E_k^J(\chi)$  табулированы.

Правила отбора для молекул типа асимметричного волчка определяют изменение  $\Delta J = 0, \pm 1$  и изменения  $\Delta k$ , которые от направления дипольного момента молекулы в системе главных осей. Из спектра молекул этого типа можно определить все три момента инерции  $I_a, I_b, I_c$ .

### 3.4 Расчет геометрических параметров нелинейных молекул

Рассмотрим, как решается задача определения геометрического строения нелинейных молекул на примере трехатомной молекулы  $XU_2$  (рисунок 3.2), соответствующей модели асимметричного волчка. Определим  $r_v$  – структуру рассматриваемой молекулы. Из эксперимента для нее можно определить значения двух моментов инерции  $I_a$  и  $I_b$ .

Как видно из рисунка 3.2, молекула  $XU_2$  обладает осью симметрии второго порядка  $C_2$ , совпадающей с осью  $a$ . Для описания геометри-

ческого строения этой молекулы достаточно определить межъядерное расстояние  $l_o$  и валентный угол  $\angle \theta$ .

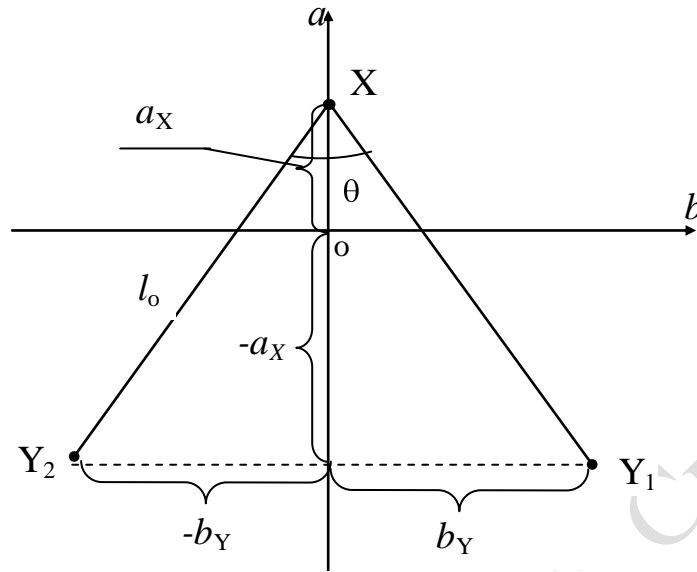


Рисунок 3.2 – Нелинейная трехатомная молекула типа асимметричного волчка

Вспользуемся формулой (2.1) и запишем выражения для моментов инерции  $I_a$  и  $I_b$ :

$$I_a = 2m_Y b_Y^2, \quad (3.8)$$

$$I_b = m_X a_X^2 + 2m_Y a_Y^2. \quad (3.9)$$

Уравнение (2.2) для рассматриваемой молекулы имеет вид:

$$m_X a_X - 2m_Y a_Y = 0. \quad (3.10)$$

Решив систему из трех уравнений (3.8) – (3.10), можно определить значения координат  $a_X$ ,  $a_Y$ ,  $b_Y$ . Но поскольку конечной целью является определение межъядерного расстояния  $l_o$  и валентного угла  $\angle \theta$ ; выразим предварительно координаты  $a_X$ ,  $a_Y$ ,  $b_Y$  через эти геометрические параметры, чтобы получить выражения, связывающие искомые величины  $l_o$  и  $\angle \theta$  непосредственно с экспериментальными величинами  $I_a$  и  $I_b$ . Для этого рассмотрим треугольник  $Y_2 X Y_1$ . Из него следует:

$$b_Y = l_o \sin \frac{\theta}{2}; \quad (3.11)$$

$$a_X + a_Y = l_o \cos \frac{\theta}{2}. \quad (3.12)$$

Из системы уравнений (3.10), (3.12) найдем выражения для координат  $a_X$  и  $a_Y$ :

$$a_X = \frac{2m_Y}{2m_Y + m_X} l_0 \cos \frac{\theta}{2}; \quad (3.13)$$

$$a_Y = \frac{m_X}{2m_Y + m_X} l_0 \cos \frac{\theta}{2}. \quad (3.14)$$

Выражение (3.11) подставим в формулу (3.8), а выражения (3.13) и (3.14) – в (3.9), получим соотношения, связывающие значения моментов инерции молекулы, определяемые экспериментально, и её геометрические параметры:

$$I_a = 2m_Y l_0^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (3.15)$$

$$I_b = \frac{2m_Y m_X}{2m_Y + m_X} l_0^2 \cos^2 \frac{\theta}{2}. \quad (3.16)$$

Разделим почленно выражения (3.15) на (3.16), после чего получим:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{2m_Y + m_X}{m_X} \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}, \quad (3.17)$$

откуда легко выразить валентный угол:

$$\angle \theta = 2 \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{m_X}{2m_Y + m_X} \frac{I_a}{I_b}}. \quad (3.18)$$

Далее, умножив формулу (3.15) на величину  $\frac{m_X}{2m_Y + m_X}$  и сложив полученный результат с формулой (3.16), выразим межъядерное расстояние:

$$l_0 = \sqrt{\frac{m_X I_a + (m_Y + m_X) I_b}{2m_Y m_X}}. \quad (3.19)$$

Выражения (3.18) и (3.19) позволяют найти усредненные значения геометрических параметров рассматриваемой молекулы, находящейся в определенном  $\nu$ -ом колебательном состоянии во время регистрации её вращательного спектра. Для того, чтобы определить значения равновесных геометрических параметров данной молекулы ( $r_e$  – структуру), необходимо по аналогии с рассмотрением линейных молекул воспользоваться связью (2.12) вращательных постоянных в  $\nu$ -ом колебательном состоянии и при её равновесной конфигурации. Очевидно, что при этом необходимо располагать спектральными сведениями о частотах вращательных переходов молекул, находящихся в различных колебательных состояниях.

Для более сложных молекул, имеющих большее количество геометрических параметров, необходимое для их определения число уравнений получают, используя дополнительно значения моментов инерции, найденных из экспериментальных спектров соответствующих изотопозамещенных молекул.

### **Вопросы для самоконтроля**

- 1 Сформулируйте критерии отнесения молекул к модели:
  - сферического волчка,
  - симметричного волчка,
  - асимметричного волчка.
- 2 Какова степень вырождения вращательных энергетических уровней в модели сферического волчка (сравнить с линейной молекулой).
- 3 Запишите правило квантования вращательной энергии молекулы типа сферического волчка.
- 4 Как определяются частоты МВ и КР вращательных спектров молекулы типа сферического волчка ?
- 5 Постройте схему вращательных энергетических уровней молекулы типа симметричного волчка.
- 6 Что называется параметром асимметрии молекулы?

## **Лекция 4 Колебательные спектры двухатомных молекул**

- 4.1 Модель гармонических колебаний двухатомной молекулы
- 4.2 Колебательный спектр двухатомной молекулы в ангармоническом приближении
- 4.3 Классическая и квантовая теории комбинационного рассеяния
- 4.4 Определение внутренних характеристик молекулы методами колебательной спектроскопии

### **4.1 Модель гармонических колебаний двухатомной молекулы**

Колебательным движением молекулы называется периодическое изменение взаимного расположения ядер молекулы (межъядерных расстояний и валентных углов). Молекулярные колебательные спек-

тры имеют волновые числа в диапазоне от 100 до 4000 см<sup>-1</sup>, или длины волн от 100 до 2,5 мкм. При этом обертоны некоторых колебаний ( $2\nu_i$ ;  $3\nu_i$  и т. д.) могут выходить за пределы этого диапазона. Спектр обертонов, как правило, менее интенсивен, чем спектр основных колебаний. Колебательные квантовые переходы проявляются в спектрах поглощения и испускания (ближняя ИК область) и в спектрах комбинационного рассеяния (УФ и видимая область).

Рассмотрим квантовомеханическое описание колебательных спектров двухатомных молекул. При анализе колебательного движения молекул в спектроскопии широко используется понятие о кривых потенциальной энергии  $U(\rho)$ , где  $\rho$  – межъядерное расстояние. Для колебательного движения ядер молекулы роль потенциальной энергии играет полная энергия электронов (электронная энергия). Действительно, при смещении ядер из положения равновесия силы химической связи стремятся вернуть их в исходное положение. Поскольку химическая связь определяется движением электронов, естественно, что возвращающая сила возникает за счет изменения электронной энергии, обусловленного изменением взаимного положения ядер, для которых, в свою очередь, указанная энергия имеет смысл потенциальной энергии  $U(\rho)$ .

Рассмотрим колебательное движение двухатомной молекулы в системе координат, начало которой совмещено с центром масс молекулы (рисунок 4.1). Здесь  $m_1$  и  $m_2$  – массы ядер молекулы,  $r_1$  и  $r_2$  – их координаты (по модулю) в системе центра масс. Обозначим межъядерное расстояние в молекуле  $\rho = r_1 + r_2$ .

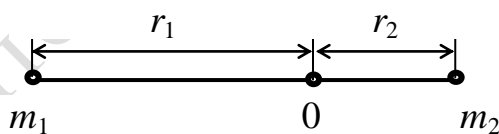


Рисунок 4.1 – Модель двухатомной молекулы

Вопрос об аналитическом виде кривых  $U(\rho)$  двухатомных молекул в широкой области значений  $\rho$  достаточно сложен. Вместе с тем известно, что эти кривые обладают минимумом при  $\rho = \rho_e$ , называемом равновесным межъядерным расстоянием.

В общем случае под *равновесной конфигурацией молекулы* понимается такое расположение ее ядер, которое соответствует минимуму энергии молекулы для данного электронного состояния. Для теории колебательных спектров особую роль играет основное (невозбужден-



ное) электронное состояние молекул, так как молекулы в обычных условиях находятся в этом состоянии. От равновесной конфигурации молекулы существенным образом зависит ее колебательный спектр, в связи с тем, что колебания ядер совершаются около равновесных положений.

В случае двухатомной молекулы независимо от вида функции  $U(\rho)$  её можно разложить в ряд в окрестности  $\rho_e$  по параметру  $q = \rho - \rho_e$ . При этом получим

$$U(\rho) \approx U(\rho_e) + \left(\frac{dU}{d\rho}\right)_{\rho_e} (\rho - \rho_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{d\rho^2}\right)_{\rho_e} (\rho - \rho_e)^2 + \dots \quad (4.1)$$

Величина  $q = \rho - \rho_e$  называется колебательной координатой.

Поскольку  $\left(\frac{dU}{d\rho}\right)_{\rho_e} = 0$ , то при малых амплитудах колебаний, т.е.

при малых значениях  $q = \rho - \rho_e$  выражение (4.1) можно представить в виде

$$U(\rho) \approx U(\rho_e) + \frac{k(\rho - \rho_e)^2}{2} = \frac{kq^2}{2}, \quad (4.2)$$

где

$$k = \left(\frac{d^2U}{d\rho^2}\right)_{\rho_e} \quad (4.3)$$

– силовая постоянная химической связи.

Из формулы (4.2) следует, что при небольших амплитудах колебаний (небольших смещениях ядер) реальная кривая  $U(\rho)$  с хорошей точностью аппроксимируется кривой параболического вида. Иначе говоря, малые колебания двухатомных молекул могут рассматриваться как колебания гармонического осциллятора.

Чтобы описать состояние колебательного движения молекулы с позиций квантовой механики, необходимо решить стационарное уравнение Шрёдингера

$$\hat{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v. \quad (4.4)$$

Оператор Гамильтона для двухатомной молекулы запишется

$$\hat{H}_v = \hat{T} + \hat{U}, \quad (4.5)$$

где

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} \quad (4.6)$$

– оператор кинетической энергии колебательного движения молекулы;  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  – приведенная масса молекулы.

В приближении гармонических колебаний оператор потенциальной энергии  $\hat{U}$  в соответствии с формулой (4.2) запишется:

$$\hat{U} = \frac{kq^2}{2}. \quad (4.7)$$

Вид потенциальной кривой для гармонического осциллятора приведен на рисунке 4.2.

В результате решения уравнения Шредингера (4.4) с учетом (4.5) – (4.7) получаем собственные значения энергии колебательного движения в виде:

$$E_\nu = h\nu_0\left(\nu + \frac{1}{2}\right). \quad (4.8)$$

Здесь

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.9)$$

– собственная частота колебания молекулы;  
 $\nu = 0, 1, 2, \dots$  – колебательное квантовое число.

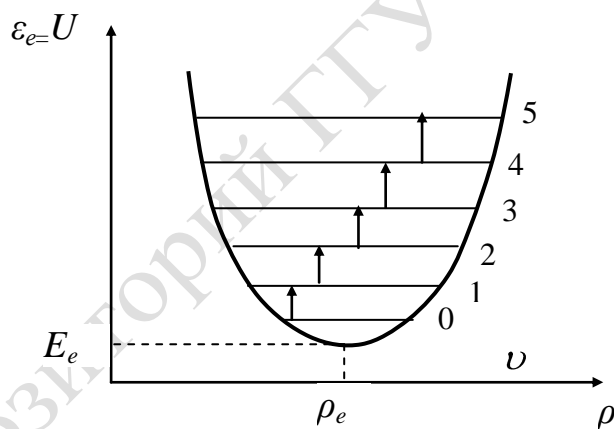


Рисунок 4.2 Потенциальная кривая, уровни энергии и разрешенные переходы в спектре поглощения гармонического осциллятора

Воспользуемся формулой (4.8) и изобразим схему колебательных уровней двухатомной молекулы на рисунке 4.2.

Анализ матричного элемента дипольного момента колебательного перехода

$$\mu_{\nu, \nu'} = \int \Psi_{\nu'}^* e q \Psi_{\nu} dq$$

позволяет получить правила отбора

$$\Delta\nu = \nu' - \nu = \pm 1. \quad (4.10)$$

В ИК области исследуются как правило спектры поглощения (рисунк 4.2). Выразим частоту переходов, сопровождающихся ИК поглощением.

$$\nu = \frac{E_{\nu+1} - E_{\nu}}{h} = \nu_0 \left[ \nu + 1 + \frac{1}{2} - \nu - \frac{1}{2} \right] = \nu_0. \quad (4.11)$$

Видим, что в соответствии с моделью гармонического осциллятора колебательный спектр двухатомной молекулы содержит одну спектральную линию с частотой, равной частоте собственных колебаний.

#### 4.2 Колебательный спектр двухатомной молекулы в ангармоническом приближении

Отметим, что реальные колебательные спектры имеют более сложную структуру. Кроме того, в рамках модели гармонических колебаний не представляется возможным объяснить такое важное явление, как диссоциация молекулы. Объяснение наблюдаемых фактов требует использования более общей модели колебательного движения. Как отмечалось выше, модель гармонических колебаний справедлива лишь при малых амплитудах колебаний. При больших амплитудах колебания становятся ангармоническими. Поэтому более общей моделью колебаний является модель ангармонических колебаний. В этом случае необходимо рассматривать общий вид функции (4.1), описывающей потенциальную энергию колебательного движения. К настоящему времени предложено множество разнообразных формул, позволяющих в определенном приближении описывать реальные кривые  $U(r)$ . Одним из наиболее распространенных выражений такого рода является формула Морзе

$$U = D_e \left[ 1 - e^{-aq} \right]^2, \quad (4.12)$$

где  $D_e$  – энергия диссоциации (энергия, необходимая для того, чтобы разрушить химическую связь в молекуле);  $a$  – постоянная для данной молекулы величина, характеризующая форму потенциальной кривой (рисунок 4.3).

Колебательная энергия двухатомной молекулы в ангармоническом приближении определяются следующим образом:

$$E_{\nu} = h\nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (4.13)$$

где  $\chi$  – параметр ангармоничности ( $\chi \ll 1$ ).

Как следует из выражения (4.13), колебательные энергетические уровни с ростом колебательного квантового числа  $\nu$  сгущаются и при  $E_\nu = D_e$  образуют сплошной спектр значений, что соответствует свободно движущимся атомам.

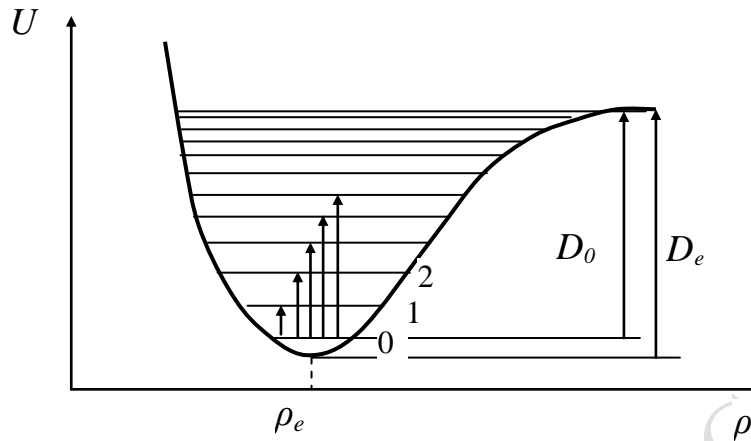


Рисунок 4.3 – Потенциальная кривая, уровни энергии и разрешенные переходы в спектре поглощения ангармонического осциллятора

Правила отбора для колебательных переходов, проявляющихся в ИК и КР спектрах имеют вид:

$$\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Спектральные линии, соответствующие переходам  $\Delta\nu = \pm 1$ , называются основным тоном, соответствующие переходам  $\Delta\nu = \pm 2$ , называются первым обертоном, соответствующие переходам  $\Delta\nu = \pm 3$ , называются вторым обертоном и т.д.

Воспользуемся правилом частот Бора, а также выражениями для колебательной энергии (4.13) и найдем выражение для частоты спектральных линий в ИК-спектре поглощения, обозначив  $\Delta\nu = 1, 2, 3, \dots = K$ .

$$\nu = \frac{E_{\nu+K} - E_\nu}{h} = \nu_0 \left( \nu + K + \frac{1}{2} - \nu - \frac{1}{2} \right) - \nu_0 \chi \left[ \left( \nu + K + \frac{1}{2} \right)^2 - \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] = \nu_0 K \left[ 1 - \chi (K + 2\nu + 1) \right]. \quad (4.14)$$

Из формулы (4.14) нетрудно выразить частоты:

– основного тона  $\nu^0 = \nu_0 \left[ 1 - 2\chi(\nu + 1) \right]$ ,

– первого обертона  $\nu^1 = 2\nu_0 \left[ 1 - \chi(2\nu + 3) \right]$ ,

а также последующих обертонов.

На рисунке 4.4 приведен вид модельного колебательного спектра двухатомной молекулы в приближении ангармонического осциллятора.

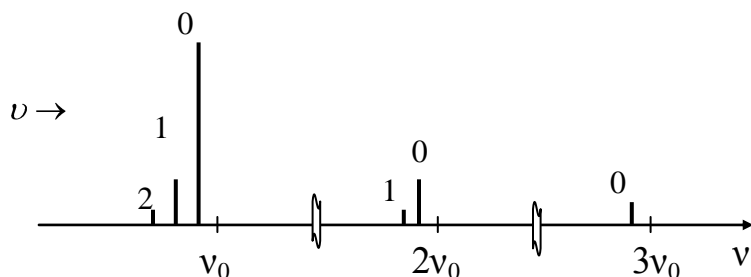


Рисунок 4.4 – Модельное представление колебательного спектра поглощения двухатомной молекулы в ангармоническом приближении

Таким образом, в сравнении с гармоническим осциллятором в ангармоническом приближении дополнительно возможны переходы, обусловленные правилами отбора  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ . Вследствие этого в спектре наблюдаются обертоновые частоты. Как показывает расчет, вероятность разрешенных колебательных переходов резко падает с ростом  $\Delta v$ . Следовательно, интенсивность спектральных линий основного тона значительно выше, чем интенсивность первого и, тем более, второго обертона. На рисунке 4.4 показаны спектральные линии поглощения, обусловленные переходами с различных колебательных уровней ( $v=0, 1, 2$ ). Как показывает теоретический расчет и эксперимент, интенсивность спектральных линий быстро уменьшается с ростом  $v$ . Этот факт объясняется в первую очередь распределением молекул по колебательным уровням. Действительно, воспользовавшись распределением Больцмана, и взяв для разности энергий нулевого и первого колебательных уровней значение, соответствующее  $\approx 10^3 \text{ см}^{-1}$ , получим для отношения заселенностей первого и нулевого колебательных уровней:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} \approx 0,008$$

Видим, что заселенность колебательных уровней с  $v \geq 1$  незначительна по сравнению с заселенностью основного (нулевого) уровня. Следовательно, интенсивность всех спектральных линий, соответствующих переходам с уровней с  $v \geq 1$ , пренебрежимо мала. То есть при идентификации экспериментальных спектров поглощения с до-

статочно хорошей точностью можно ограничиться рассмотрением следующих спектральных линий:

$\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$  – основной тон, частота которого  $\nu^0 = \nu_0 \left( - 2\chi \right)$ ; линия характеризуется высокой интенсивностью;

$\nu = 0 \rightarrow \nu = 2$  – первый обертон, частота которого  $\nu^1 = 2\nu_0 \left( - 3\chi \right)$ ; линия характеризуется слабой интенсивностью;

$\nu = 0 \rightarrow \nu = 3$  – второй обертон, частота которого  $\nu^2 = 3\nu_0 \left( - 4\chi \right)$ ; линия характеризуется очень слабой интенсивностью.

Как было показано выше, колебательные спектры молекул расположены в ближней ИК-области. Однако частоты, соответствующие собственным колебаниям молекул, можно изучать и в видимой части спектра благодаря явлению комбинационного рассеяния излучения.

### 4.3 Классическая и квантовая теории комбинационного рассеяния

Спектр электромагнитного излучения, рассеянного молекулярным веществом, называемый спектром комбинационного рассеяния, кроме спектральных линий, характерных для источника возбуждающего излучения, содержит дополнительные линии (сателлиты). Спектры КР наблюдаются в видимой и ультрафиолетовой (УФ) области электромагнитных волн. Принципиальный вид колебательного спектра КР двухатомной молекулы, обладающей, как известно, единственной колебательной степенью свободы, показан на рисунке 4.5. Как видим, в спектре рассеяния кроме линии с частотой возбуждающего излучения  $\nu_0$  (линия релеевского рассеяния) присутствуют линии с частотами  $\nu_c'$  (стоксов или красный сателлит) и  $\nu_{ac}'$  (антистоксов или фиолетовый сателлит). Сателлиты симметрично смещены относительно линии релеевского рассеяния на величину  $\nu_{01}$ , значение которой определяется природой рассеивающего молекулярного вещества.

Происхождение спектра комбинационного рассеяния описывается как с классической, так и с квантовой точки зрения.

*Рассмотрим классическую теорию КР.*

Согласно электромагнитной теории излучения, поглощение и испускание света связано с движущимися зарядами. Величина испускаемой и поглощаемой энергии излучения зависит от изменения дипольного момента молекулы при ее колебании. Если дипольный мо-

мент молекулы при колебании не меняется, то испускание или поглощение энергии не происходит.

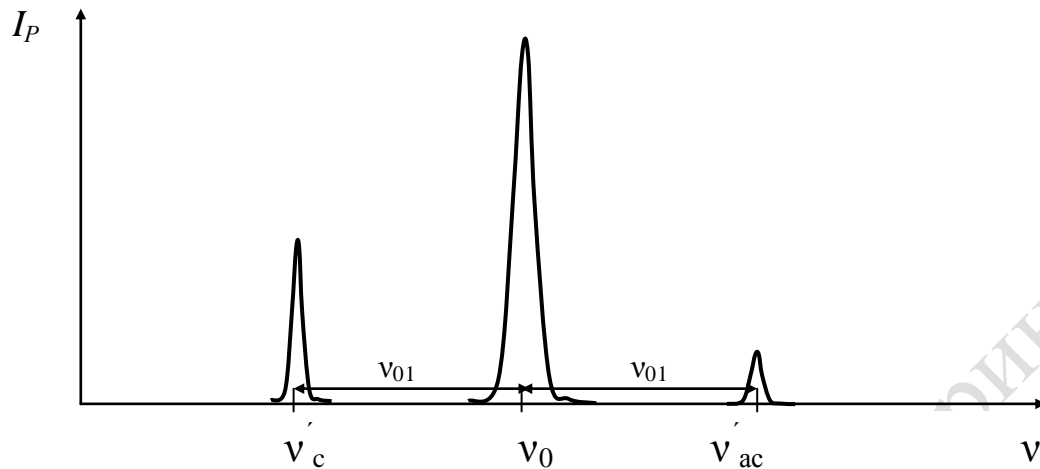


Рисунок 4.5 – Схематическое изображение спектра комбинационного рассеяния излучения двухатомной молекулой

Для явления комбинационного рассеяния света существенное значение имеет *поляризуемость молекулы*  $\alpha$ , характеризующая способность ее электронной оболочки смещаться при взаимодействии со световой волной. При колебаниях атомов (ядер) электронная оболочка молекулы деформируется. Но деформированная и недеформированная оболочки неодинаково смещаются под воздействием световой волны. Поэтому поляризуемость молекулы  $\alpha$  является функцией межатомного расстояния  $\rho$ .

Поляризуемость молекулы, так же как и ее дипольный момент, можно разложить в ряд около равновесного положения ядер  $\rho_e$ :

$$\alpha(\rho) \approx \alpha(\rho_e) + \left( \frac{d\alpha}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e) + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{d^n \alpha}{d\rho^n} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e)^n. \quad (4.15)$$

Пусть на молекулу падает световая волна

$$E = E_0 \cos(\pi \nu_0 t + \varphi).$$

Под ее воздействием в молекуле индуцируется дипольный момент

$$P = \alpha(\rho) E = \alpha(\rho_e) E + \Delta\alpha(\rho) E, \quad (4.16)$$

где

$$\Delta\alpha(\rho) = \alpha(\rho) - \alpha(\rho_e) \quad (4.17)$$

характеризует дополнительную поляризуемость молекулы, возникающую вследствие колебания ее ядер и деформации электронной оболочки.

Первый член в (4.16)

$$P_0 = \alpha \rho_e E_0^2 = \alpha \rho_e E_0^2 \cos^2(\pi\nu_0 t + \varphi) \quad (4.18)$$

характеризует когерентное *релеевское рассеяние* с частотой возбуждающего света  $\nu_0$ . В чистой, не содержащей примесей, среде оно наблюдается вследствие нарушения ее оптической однородности за счет флуктуаций плотности или анизотропии. Если изотропные молекулы вещества распределены равномерно по всему объему, вторичные волны, излучаемые индуцированными дипольными моментами молекул, будут интерферировать (вследствие их когерентности), и свет будет гаситься по всем направлениям, отличным от направления его прямолинейного распространения. Рассеянного света в этом случае быть не должно. Однако при обычных температурах всегда имеются флуктуации плотности и анизотропии вещества, вследствие чего и наблюдается молекулярное когерентное релеевское рассеяние света.

Дополнительный индуцированный момент

$$\Delta P = \Delta \alpha \rho_e E_0^2 \quad (4.19)$$

обуславливает возникновение комбинационного рассеяния света с частотой  $\nu$ , отличающейся от частоты возбуждающего света  $\nu_0$ . В гармоническом приближении колебаний межъядерное расстояние молекулы меняется по гармоническому закону с частотой собственных колебаний  $\nu_{01}$ :

$$\rho - \rho_e = d_0 \cos(\pi\nu_{01}t + \delta), \quad (4.20)$$

где  $d_0$  – амплитуда колебания,  $\delta$  – начальная фаза колебания.

Величина  $\Delta \alpha$  в соответствии с (4.15) в гармоническом приближении имеет вид:

$$\Delta \alpha = \alpha \rho_e \left( \frac{d\alpha}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e). \quad (4.21)$$

С учетом выражений (4.20) и (4.21) формула (4.19) приобретает вид:

$$\Delta P = \left( \frac{d\alpha}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_e} d_0 E_0^2 \cos(2\pi\nu_0 t + \varphi) \cos(\pi\nu_{01}t + \delta)$$

После преобразований этот дополнительный дипольный момент запишется в виде:

$$\begin{aligned} \Delta P = & \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_e} d_0 E_0^2 \cos[\pi(\nu_0 - \nu_{01})t + (\varphi - \delta)] + \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_e} d_0 E_0^2 \cos[\pi(\nu_0 + \nu_{01})t + (\varphi + \delta)] \end{aligned} \quad (4.22)$$



В результате модуляции колебаний индуцированного дипольного момента молекулы колебаниями ее ядер в спектре рассеянного излучения появятся новые линии с частотами  $\nu_0 - \nu_{01}$  (красный сателлит) и  $\nu_0 + \nu_{01}$  (фиолетовый сателлит).

Интенсивность красного и фиолетового сателлитов при рассеянии света в единице объема вещества в соответствии с классической теорией комбинационного рассеяния определяются следующим образом:

$$I_{кр} = \frac{2^7 \pi^5}{3c^4} \epsilon_0 - \nu_{01} \left( \frac{d\alpha}{d\rho} \right)_{\rho-\rho_e}^2 d_0^2 I_0 N \quad (4.23)$$

$$I_{\phi} = \frac{2^7 \pi^5}{3c^4} \epsilon_0 + \nu_{01} \left( \frac{d\alpha}{d\rho} \right)_{\rho-\rho_e}^2 d_0^2 I_0 N, \quad (4.24)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего (возбуждающего) света,  $N$  – число молекул в единице объема.

Таким образом, производная поляризуемости молекулы по колебательной координате играет существенную роль в явлении комбинационного рассеяния света. Из формул (4.23) и (4.24) следует, что интенсивности красного и фиолетового сателлитов должны быть практически одинаковы, что противоречит экспериментальным данным. Это противоречие может быть устранено лишь в рамках квантовой теории комбинационного рассеяния света.

*Рассмотрим квантовую теорию КР.* Сущность комбинационного рассеяния света согласно квантовой теории можно представить следующим образом. Пусть с молекулой, находящейся в основном колебательном состоянии  $E_0$ , взаимодействует возбуждающий квант излучения с энергией  $h\nu_0$ , величина которого значительно больше разности энергии между соседними колебательными уровнями молекулы ( $\nu_0 \gg \nu_{01}$ ). Часть энергии падающего кванта может расходоваться на возбуждение молекулы, вследствие чего молекула перейдет в более высокое энергетическое состояние  $E_1$ , а оставшаяся, большая часть, рассеется в виде кванта света  $h\nu'_c$  (рисунок 4.6a).

В спектре рассеяния появляется красный (стоксов сателлит) с частотой  $\nu'_c = \nu_0 - (E_1 - E_0)/h$ .

Если возбуждающий квант излучения взаимодействует с молекулой, находящейся в возбужденном колебательном состоянии с энергией  $E_1$ , молекула может перейти в основное состояние с энергией  $E_0$  с передачей энергии рассеянному кванту излучения (рисунок 4.6b). Это ведет к образованию фиолетового (антистоксова) сателлита с частотой

$$\nu'_c = \nu_0 + (E_1 - E_0)/h.$$

Релеевское рассеяние происходит в том случае, когда молекула в процессе рассеяния не изменяет своего первоначального энергетического состояния. Квант рассеянного излучения будет иметь ту же частоту  $\nu_0$ , что и квант возбуждающего излучения.

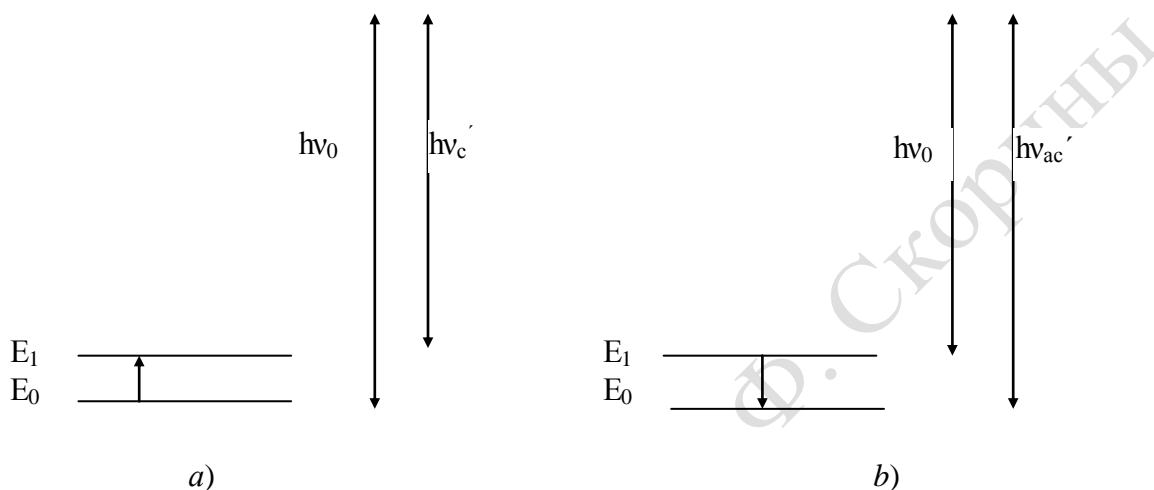


Рисунок 4.6 - Схема элементарных квантовых актов в случае образования красного (а) и фиолетового (b) сателлитов

В результате спектр рассеяния имеет вид, схематически изображенный на рисунке 4.5. Величина  $\nu_{01} = (E_1 - E_0)/h$  является колебательной частотой рассматриваемой молекулы.

Отношение интенсивностей фиолетового и красного сателлитов в соответствии с квантовой теорией определяется формулой

$$\frac{I_{\phi}}{I_{kp}} = \left( \frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu} \right)^4 \exp\left( -\frac{h\nu_{01}}{kT} \right).$$

Как следует из этого соотношения, при комнатной температуре интенсивность фиолетовых сателлитов значительно меньше интенсивности красных, что полностью согласуется с экспериментом.

#### 4.4 Определение внутренних характеристик молекулы методами колебательной спектроскопии

Прикладная роль колебательной спектроскопии состоит в том, что, анализируя экспериментальные спектры, можно:

- определить основные характеристики колебательного движения молекулы и её энергию диссоциации;

- определить симметрию молекул;
- провести идентификацию, качественный и количественный анализ молекулярного вещества.

Рассмотрим задачу определения основных характеристик колебательного движения на примере простейшей двухатомной молекулы. Основными характеристиками колебания двухатомной молекулы, обладающей единственной колебательной степенью, является собственная частота колебаний  $\nu_0$  и параметр ангармоничности колебаний  $\chi$ . Определить эти характеристики можно, зная частоты колебательного спектра (формула (4.14)).

Запишем (4.14) для основного тона ( $K=1$ ) и первого обертона ( $K=2$ ) в спектре ИК поглощения для переходов с основного колебательного уровня ( $\nu = 0$ ):

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0(1 - 2\chi) \\ \nu_2 &= 2\nu_0(1 - 3\chi) \end{aligned} \right\}. \quad (4.25)$$

Используя экспериментальные значения частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , и решив систему уравнений (4.25), получим значения  $\nu_0$  и  $\chi$ :

$$\chi = \frac{2\nu_1 - \nu_2}{2(3\nu_1 - \nu_2)}, \quad (4.26)$$

$$\nu_0 = 3\nu_1 - \nu_2. \quad (4.27)$$

Определив собственную частоту колебаний молекулы  $\nu_0$ , и воспользовавшись формулой (4.9), можно рассчитать силовую постоянную её химической связи:

$$k = 4\pi^2 \mu \nu_0^2 = 4\pi^2 \mu (3\nu_1 - \nu_2)^2. \quad (4.28)$$

Определив собственную частоту и параметр ангармоничности колебаний молекулы, можно найти её *энергию диссоциации*.

Как было сказано выше, в ангармоническом приближении колебаний двухатомной молекулы имеем

$$\begin{aligned} U &= D_e \left[ 1 - e^{-a(\rho - \rho_e)} \right]^2, \\ E_\nu &= h\nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Из рисунка 4.3 видно, что энергия диссоциации  $D_e$  есть не что иное как колебательная энергия молекулы при некотором значении колебательного квантового числа  $\nu_{zp}$ , при котором соседние колебательные уровни начинают сливаться, т.е.  $E_{\nu_{zp}} = D_e$ . Следовательно, при  $\nu = \nu_{zp}$  имеет место условие

$$\frac{dE_\nu}{d\nu} = 0 . \quad (4.30)$$

Запишем условие (4.30) с учетом (4.29):

$$h\nu_0 - 2h\nu_0\chi\left(\nu_{zp} + \frac{1}{2}\right) = 0;$$

откуда находим

$$\left(\nu_{zp} + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2\chi} . \quad (4.31)$$

Подставив (4.31) в (4.29), получим выражение для  $D_e$ :

$$D_e = E_{\nu_{zp}} = \frac{h\nu_0}{4\chi} . \quad (4.32)$$

Таким образом, энергия диссоциации молекулы  $D_e$  падает с ростом ангармоничности её колебаний. Иначе говоря, чем больше значение параметра ангармоничности молекулы  $\chi$ , тем быстрее происходит сгущение её колебательных уровней и их слияние и тем меньшее значение энергии необходимо подвести к молекуле, чтобы разрушить химическую связь в ней.

Заметим, что экспериментально определяется не величина  $D_e$ , а  $D_0$ , поскольку минимальная (нулевая) колебательная энергия молекулы  $E_0 = \frac{h\nu_0}{2}$  не равна нулю.

Для определения значения реальной энергии диссоциации  $D_0$  молекулы, необходимо из теоретического значения энергии диссоциации  $D_e$  вычесть энергию её нулевых колебаний:

$$D_0 = D_e - E_0 = h\nu_0 \left( \frac{1}{4\chi} - \frac{1}{2} + \frac{\chi}{4} \right).$$

Таким образом, анализируя колебательные ИК и (или) КР спектры, представляется возможным определить не только характеристики колебательного движения молекулы, но и получить информацию о силе химической связи в ней.

### **Вопросы для самоконтроля**

1 Запишите уравнение Шрёдингера для колебательного движения двухатомной молекулы в приближении гармонических колебаний.

2 Запишите правило квантования энергии колебательного движения двухатомной молекулы в приближении гармонических колебаний.

3 Постройте схему колебательных энергетических уровней двухатомной молекулы в гармоническом приближении и изобразите на ней разрешенные в спектрах квантовые переходы.

4 Запишите функцию Морзе и изобразите график описываемой ею зависимости.

5 Запишите правило квантования энергии колебательного движения двухатомной молекулы в приближении ангармонических колебаний.

6 Проанализируйте спектральные закономерности в колебательном спектре двухатомной молекулы (ангармоническое приближение).

## **Лекция 5 Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул**

5.1 Вращательная структура колебательных полос в приближении жёсткого ротатора

5.2 Спектральные закономерности колебательно-вращательной ИК – полосы поглощения

5.3 Влияние нежесткости молекулы на структуру колебательно-вращательной полосы

5.4 Определение геометрических параметров молекулы

### **5.1 Вращательная структура колебательных полос в приближении жёсткого ротатора**

Колебательно-вращательные спектры молекул образуются в результате квантовых переходов, сопровождающихся одновременным изменением колебательной  $E_v$  и вращательной  $E_J$  энергий молекулы. Они, как и колебательные квантовые переходы, проявляются в средней и ближней ИК области (спектры поглощения и испускания) и в спектрах КР. (в видимой и УФ области). Эти спектры имеют полосатую структуру и содержат информацию о характеристиках как колебательного, так и вращательного движений молекулы. Важным обстоятельством является тот факт, что колебательно-вращательные спектры содержат информацию о вращательном движении молекул,

имеющих нулевой дипольный момент и поэтому не обладающих чисто вращательными спектрами.

В адиабатическом приближении (когда взаимным влиянием колебательного и вращательного движений можно пренебречь) энергия молекулы, осуществляющей колебательное и вращательное движение, может быть записана в виде:

$$E_{\nu, J} = E_{\nu} + E_J$$

Воспользовавшись выражениями для колебательной энергии в ангармоническом приближении и вращательной энергии в модели нежесткого ротатора, получим для двухатомной молекулы:

$$E_{\nu, J} = h\nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + h\nu_0 \chi \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2. \quad (5.1)$$

Пренебрегая центробежным растяжением, т.е. полагая, что  $D=0$ , имеем

$$E_{\nu, J} = h\nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + h\nu_0 \chi \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + BJ(J+1). \quad (5.2)$$

Такое пренебрежение величиной  $D$  оправдано малостью этой величины.

Воспользуемся формулой (5.2) и изобразим схему энергетических уровней двухатомной молекулы. Ограничимся рассмотрением двух колебательных состояний  $\nu'$  и  $\nu''$ , что позволит выявить структуру одной колебательно-вращательной спектральной полосы.

Правила отбора для рассматриваемых переходов имеют вид:

$$\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Delta J = -2, -1, 0, 1, 2.$$

Совокупность переходов, соответствующих определенному значению  $\Delta J$ , называется ветвью полосы. Приняты следующие буквенные обозначения ветвей:

$$\Delta J = -2 (Q), -1 (P), 0 (Q), 1 (R), 2 (S)$$

Ветви  $O$ ,  $Q$ ,  $S$  разрешены (активны) в спектрах КР, ветви  $P$  и  $R$  разрешены (активны) в ИК спектрах.

## 5.2 Спектральные закономерности колебательно-вращательной ИК – полосы поглощения

Для определенности рассмотрим структуру колебательно-вращательной полосы ИК-поглощения, обусловленную переходами с  $\nu''=0$  на  $\nu'=1$ . Такой выбор оправдан тем, что

а) при комнатной температуре заселенность всех колебательных уровней кроме  $v''=0$  незначительна, а следовательно, интенсивность остальных полос будет очень мала,

б) вероятность переходов, соответствующих  $\Delta v=2, 3$  и т.д. существенно меньше, чем для  $\Delta v=1$ , поэтому они также мало интенсивны.

В спектре ИК-поглощения, таким образом, появятся линии, соответствующие переходам

$$\Delta J = J' - J'' = +1 \rightarrow R\text{- ветвь},$$

$$\Delta J = J' - J'' = -1 \rightarrow R\text{- ветвь}.$$

Запишем выражение для частоты спектральных линий  $P$  – ветви, воспользовавшись выражением (5.2):

$$\nu(P) = \frac{E_{1,J'} - E_{0,J''}}{h} = \nu^0 + B'J'(J'+1) - BJ''(J''+1) \frac{1}{h}.$$

Так как  $J'' = J' + 1$ , получим

$$\nu(P) = \nu^0 + B'J'(J'+1) - B(J'+1)(J'+2) \frac{1}{h} = \nu^0 - 2\frac{B}{h}(J'+1). \quad (5.3)$$

Здесь  $\nu^0$  – частота чисто колебательного перехода, значение которой определяется в соответствии с (5.2) для рассматриваемого случая ( $\Delta v=1, v=0$ ) следующим образом:

$$\nu^0 = \nu_0(-2\chi),$$

где  $\nu_0$  – частота собственных колебаний молекулы,  $\chi$  – параметр ангармоничности колебаний.

Аналогичным образом выразим частоту спектральных линий  $R$  – ветви:

$$\nu(R) = \nu^0 + B'J'(J'+1) - BJ''(J''+1) \frac{1}{h}.$$

Так как  $J'' = J' - 1$ , получим:

$$\nu(R) = \nu^0 + \frac{B}{h} [J'(J'+1) - (J'-1)J'] = \nu^0 + \frac{2B}{h}J' \quad (5.4)$$

Изобразим разрешенные переходы в схеме энергетических уровней (рисунок 5.1) и получаемый в результате спектр (рисунок 5.2, сплошные линии).

Аналогичная структура колебательно-вращательной полосы будет наблюдаться и вблизи частоты первого обертона, второго обертона и т.д. для всех полос, разрешенных в ИК-спектре.

### 5.3 Влияние нежесткости молекулы на структуру колебательно-вращательной полосы

Более точное описание структуры колебательно-вращательной полосы можно получить, если учесть влияние колебательного движения на вращение молекулы, т.е. выйдя за рамки адиабатического приближения. Влияние колебательного движения проявляется в зависимости вращательной постоянной от колебательного квантового числа  $B(v)$ .

Действительно,  $B \sim \frac{1}{\rho^2}$ , где  $\rho$  – среднее межатомное расстояние в двухатомной молекуле. С ростом колебательного квантового числа  $v$  значение  $\rho$  растет, т.е. величина вращательной постоянной  $B$  уменьшается.

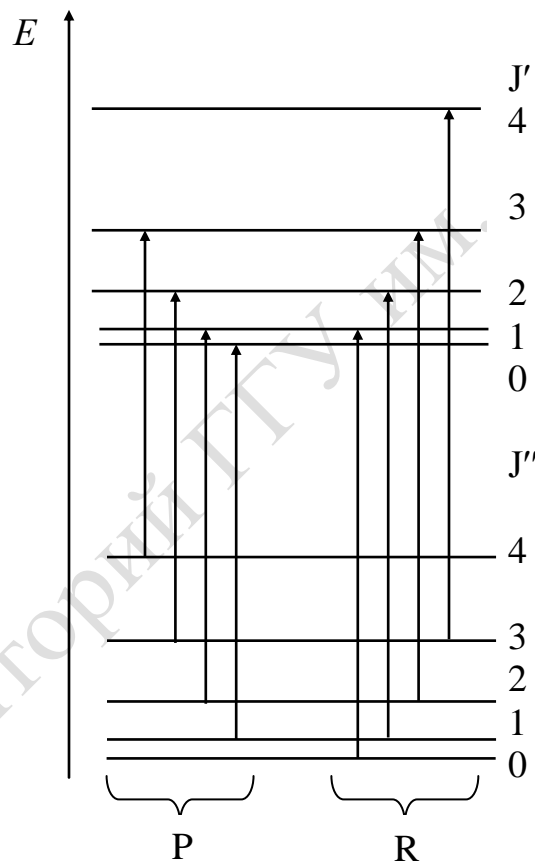


Рисунок 5.1 – Схема формирования колебательно-вращательной полосы ИК поглощения двухатомной молекулы (без соблюдения масштаба)

Зависимость  $B_v = B(v)$ , установленная эмпирически, для двухатомной молекулы имеет вид:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (5.5)$$



где  $B_e \sim \frac{1}{\rho_e^2}$  – равновесное значение вращательной постоянной;

$\alpha_e > 0$  – константа колебательно-вращательного взаимодействия.

Для краткости записи обозначим  $B(\nu') \equiv B'$ ;  $B(\nu'') \equiv B''$ . Учитывая выражение (5.5), видим, что для рассматриваемого случая  $B' < B''$ . В качестве примера приведем значения вращательных постоянных для молекулы CO:  $B_1 = 1.898 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_0 = 1.915 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_e = 1.924 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_e = 0.018 \text{ см}^{-1}$ .

С учетом условия  $B' \neq B''$  для частот колебательно-вращательного ИК спектра  $\nu(P)$  и  $\nu(R)$  вместо (5.3) и (5.4) получим:

$$\nu_P = \nu^0 + B'J'(\nu' + 1) \mp B''J''(\nu'' + 1) \mp \nu^0 + B'J'(\nu' + 1) \mp B''(\nu' + 1)(\nu' + 2) \mp \nu^0 - B' + B''(\nu' + 1) \mp B' - B''(\nu' + 1) \quad (5.6)$$

$$\nu_R = \nu^0 + B'J'(\nu' + 1) \mp B''J''(\nu'' + 1) \mp \nu^0 + B'(\nu'' + 1)(\nu'' + 2) \mp B''J''(\nu'' + 1) \mp \nu^0 + B' + B''(\nu'' + 1) \mp B' - B''(\nu'' + 1) \quad (5.7)$$

Легко увидеть, что формулы (5.6) и (5.7) при  $B' = B''$  переходят в формулы (5.3) и (5.4) соответственно.

Учитывая, что  $B' < B''$ , из выражений (5.6) и (5.7) легко увидеть, что линии в колебательно-вращательной полосе с ростом частоты сгущаются.

Величина  $B/hc$  составляет  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu^0 \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ ). Если разрешающая способность прибора меньше  $10 \text{ см}^{-1}$ , то отдельные линии в спектре не разрешаются и колебательно-вращательная полоса имеет вид, показанный на рисунке 5.2.

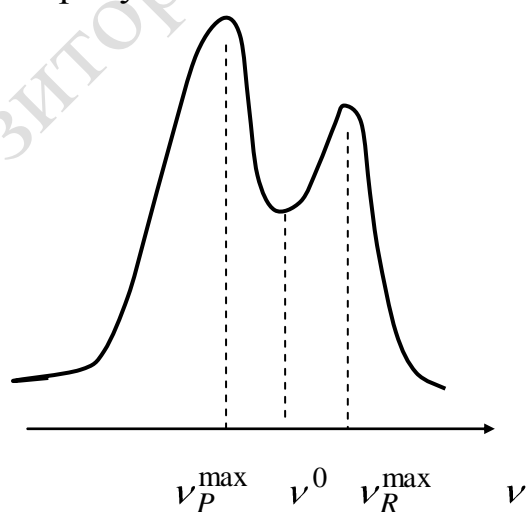


Рисунок 5.2 – Вид колебательно-вращательной полосы ИК поглощения, зарегистрированной при низком разрешении

## 5.4 Определение геометрических параметров молекулы

Используя экспериментально найденные значения частот (волновых чисел) колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы, можно определить её межъядерное расстояние.

Для 2-х атомной молекулы в приближении жесткого ротатора и в отсутствие колебательно-вращательного взаимодействия частоты колебательно-вращательных переходов выражаются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \nu_R &= \nu^0 + \frac{2B}{h}(J'' + 1) \\ \nu_P &= \nu^0 - \frac{2B}{h}(J' + 1) = \\ &= \nu^0 - \frac{2B}{h}J'' \end{aligned} \right\} \quad (5.8)$$

Если вращательная структура колебательной полосы разрешается спектральным прибором, в этом случае, измерив разность частот соседних колебательно-вращательных переходов  $\nu_{J+1} - \nu_J = \Delta\nu$ , можно определить значение вращательной постоянной  $B$ .

$$\Delta\nu = \frac{2B}{h}; \quad B = \frac{1}{2} \Delta\nu \cdot h;$$

Поскольку

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2}, \quad (5.9)$$

межъядерное расстояние  $\rho$  выразится следующим образом:

$$\rho = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu B}} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu \frac{1}{2} \Delta\nu h}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi\mu\Delta\nu}}.$$

Если вращательная структура спектральным прибором не разрешается, и прибор позволяет зарегистрировать лишь контур колебательно-вращательной полосы (рисунок 5.2), можно, определив экспериментально положение максимумов  $R$  и  $P$  ветвей  $\nu_R^{\max}$  и  $\nu_P^{\max}$ , определить значение вращательной постоянной  $B$ .

Распределение интенсивности между компонентами вращательной структуры определяется заселенностью вращательных уровней, описываемой законом Больцмана:

$$N_J = N_0 \frac{g_J}{g_0} e^{-\frac{E_J}{kT}}, \quad (5.10)$$

где  $g_J=2J+1$ ,  $g_0=1$ ,  $E_J=BJ(J+1)$ ,  $E_0=0$ .

Тогда формула (5.10) имеет вид:

$$N_J = N_0 (2J+1) e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}. \quad (5.11)$$

Из условия экстремума функции (5.11)  $\frac{dN_J}{dJ} = 0$  находим значение

вращательного квантового числа  $J_{\max}$  для уровня с максимальной при данной температуре  $T$  заселенностью  $N_J$ :

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2}. \quad (5.12)$$

Подставив выражение (5.12) в формулы (5.8), получим:

$$\begin{aligned} \nu_R^{\max} &= \nu^0 + \frac{2B}{h} \left( \sqrt{\frac{kT}{2B}} + \frac{1}{2} \right); \\ \nu_P^{\max} &= \nu^0 - \frac{2B}{h} \left( \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

Тогда разность частот, соответствующих максимумам  $P$ - и  $R$ -ветвей, выразится следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta\nu &= \nu_R^{\max} - \nu_P^{\max} = \frac{2B}{h} \sqrt{\frac{kT}{2B}} + \frac{1}{2} \frac{2B}{h} + \frac{2B}{h} \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2} \frac{2B}{h} = \\ &= \frac{4B}{h} \sqrt{\frac{kT}{2B}} = \frac{1}{h} \sqrt{8kTB}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Из формулы (5.13), зная экспериментальное значение  $\Delta\nu$ , можно рассчитать значение вращательной постоянной

$$B = \frac{h^2 (\Delta\nu)^2}{8kT}.$$

Далее, воспользовавшись формулой (5.9), найдем выражение для среднего межъядерного расстояния молекулы:

$$\rho = \frac{1}{\pi \Delta\nu} \sqrt{\frac{kT}{\mu}}.$$

Таким образом, для молекул, не имеющих дипольного момента и по этой причине не имеющих чисто вращательных спектров, геометрические параметры можно определить, используя их колебательно-вращательные спектры.

### **Вопросы для самоконтроля**

1 Запишите формулу для энергии двухатомной молекулы, описывающую ее колебательное и вращательное движения в адиабатическом приближении.

2 Запишите правила отбора для колебательно-вращательных квантовых переходов двухатомной молекулы.

3 Постройте схему колебательных и вращательных энергетических уровней двухатомной молекулы и изобразите на ней разрешенные в спектрах ИК и КР квантовые переходы.

4 Проанализируйте влияние колебательно-вращательного взаимодействия на структурные особенности колебательно-вращательной полосы.

5 Изложите последовательность расчета межъядерного расстояния двухатомной молекулы на основе ее экспериментального колебательно-вращательного спектра:

- если вращательная структура полосы разрешена,
- если вращательная структура полосы не разрешена.

## **Лекция 6 Колебательные спектры многоатомных молекул**

6.1 Классификация колебаний многоатомных молекул

6.2 Характеристичность колебаний молекул

6.3 Фундаментальные, обертоновые и составные частоты колебательных спектров

6.4 Вероятность колебательных переходов, проявляющихся в ИК и КР спектрах

### **6.1 Классификация колебаний многоатомных молекул**

В системе центра масс, как было показано выше, колебательное движение  $N$  – ядерной молекулы характеризуется  $k_v = 3N - 5$  (для линейных молекул) или  $k_v = 3N - 6$  (для нелинейных молекул) колеба-

тельными координатами. Наглядное рассмотрение колебаний многоатомной молекулы можно провести, воспользовавшись *естественной* системой колебательных координат. Колебательными координатами являются изменения длин связей ( $\rho_i - \rho_{ie}$ ) и изменения валентных углов ( $\alpha_i - \alpha_{ie}$ ) от их равновесных значений  $\rho_{ie}$  и  $\alpha_{ie}$ . Колебания, приводящие к изменению длин связей, называются *валентными*, а приводящие к изменению углов, – *деформационными*.

Теоретическое описание колебательного движения многоатомной молекулы проводят в системе *нормальных* колебательных координат, в которой каждое колебание осуществляется независимо от остальных.

При колебаниях сложных молекул обычно наблюдается ряд закономерностей. Валентные колебания имеют большие частоты, чем деформационные. При этом частоты антисимметричных колебаний превосходят частоты симметричных. В каждом нормальном колебании в той или иной степени одновременно участвуют многие связи и углы. Изменение длин связей в валентных колебаниях обычно сопровождается изменением углов. Однако при возбуждении деформационных колебаний углы длины связей изменяются незначительно. Поэтому чисто валентные колебания встречаются очень редко, тогда как появление чисто деформационных колебаний имеет достаточно широкое распространение.

## 6.2 Характеристичность колебаний молекул

Несмотря на то, что в каждом нормальном колебании сложной молекулы участвуют все атомы, во многих практически важных случаях удается выделить группу атомов, колебания которых и будут определять частоту данного нормального колебания. При наличии этой группы атомов у других молекул частота выбранного нормального колебания может сохраняться. В этом случае говорят о *характеристической частоте колебания* для данной группы атомов (валентной связи или валентного угла). Например, группы атомов CH, CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> в любых молекулах характеризуются валентными колебаниями связей C–H в области частот  $2600 \div 3100 \text{ см}^{-1}$  и деформационными колебаниями углов H–C–H в области  $1350 \div 1500 \text{ см}^{-1}$ .

Иногда колебание характерной группы атомов в сложной молекуле можно рассматривать изолированно как колебание двухатомной молекулы. Такие группы атомов называются *хромофорами*. В этом случае для грубых оценок частоты такого колебания можно исполь-

зовать формулы (4.9), (4.11). Значения квазиупругой постоянной  $k$ , полученные из колебательных спектров, обычно находятся в следующих пределах: для одиночной связи от  $4 \cdot 10^2$  до  $6 \cdot 10^2$  н/м, для двойной связи  $8 \cdot 10^2 \div 12 \cdot 10^2$  н/м и для тройной связи  $12 \cdot 10^2 \div 19 \cdot 10^2$  н/м. Например, используя значение  $k = 5 \cdot 10^2$  н/м для связи C–H, можно получить значение частоты колебаний  $\nu \approx 2900$  см<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с экспериментальными данными для многих молекул. Также хорошо согласуются расчетные и экспериментальные данные для связей C–O ( $\nu \approx 1100$  см<sup>-1</sup>), C=O ( $\nu \approx 1700$  см<sup>-1</sup>) и C≡O ( $\nu \approx 2000$  см<sup>-1</sup>).

Однако характеристичность частот наблюдается только у определенных классов веществ и колебания отдельных связей в сложной молекуле можно рассматривать как независимые только в том случае, когда значения их частот значительно различаются. Если же они близки, то колебания отдельных связей сильно взаимодействуют между собой. В этом случае теряет смысл приписывать определенные частоты спектра колебаниям отдельных связей. Так, частоты групп атомов C–O, C–N, C–F ( $1000 \div 1100$  см<sup>-1</sup>) очень близки к частотам валентных колебаний углеродной цепочки –C–C–C – предельных углеводов ( $800 \div 1200$  см<sup>-1</sup>). Поэтому названные группы атомов с одиночными связями не имеют характеристических частот, когда они находятся в составе молекул замещенных предельных углеводов. В то же время частоты колебаний связей C–I ( $500 \div 600$  см<sup>-1</sup>), C–Br ( $550 \div 650$  см<sup>-1</sup>), C–Cl ( $650 \div 750$  см<sup>-1</sup>), C–SH ( $650 \div 750$  см<sup>-1</sup>), C=C ( $\approx 1650$  см<sup>-1</sup>), C=O ( $\approx 1700$  см<sup>-1</sup>), C–H ( $\approx 3000$  см<sup>-1</sup>) являются характеристичными в замещенных предельных углеводородах, так как они находятся вне интервала частот  $800 \div 1200$  см<sup>-1</sup>.

Колебания некоторых структурных элементов молекул (например, групп C–H<sub>2</sub>) могут быть характеристичными не только по частоте, но и по форме, т. е. выделенная группа атомов может сохранять форму своего колебания в разных молекулах. Это приводит к тому, что соответствующие линии колебательных спектров в определенном ряду молекул сохраняют не только частоту, но и интенсивность. В таком случае говорят о *характеристических линиях* (или полосах) колебательного спектра, обладающих совокупностью характеристических параметров.

Интенсивности линий (полос) более чувствительны к форме колебания, чем частоты. При отсутствии характеристичности колебаний по форме характеристичность линий по интенсивности может нарушаться, а характеристичность по частоте – сохраняться. Следовательно, наиболее устойчивые характеристические признаки в спектрах

молекул наблюдаются в том случае, когда имеет место характеристичность колебаний по форме. Особенно это относится к таким колебаниям, в которых изменяется лишь одна валентная связь или один валентный угол.

Колебательные энергетические уровни молекулы можно получить решением квантовомеханической задачи. В адиабатическом приближении, позволяющем “разделить” электронное и ядерное движение, а также колебательное и вращательное движение, можно воспользоваться уравнением Шредингера для колебательного движения

$$\hat{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v . \quad (6.1)$$

Каждое  $i$ -ое нормальное колебание происходит со своей собственной частотой

$$\nu_{0i} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} . \quad (6.2)$$

В модели гармонических нормальных колебаний для энергии  $i$ -го колебания получено выражение, совпадающее с формулой для колебательной энергии двухатомной молекулы:

$$E_v^i = h \nu_{0i} \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right) . \quad (6.3)$$

Здесь  $\nu_i = 1, 2, 3, \dots$  – колебательное квантовое число  $i$ -го колебания.

Соотношение собственных частот  $\alpha$ -го и  $\beta$ -го колебаний определяется следующим образом:

$$\frac{\nu_\alpha}{\nu_\beta} = \sqrt{\frac{k_\alpha \mu_\beta}{k_\beta \mu_\alpha}} .$$

Учитывая соотношение между силовыми постоянными деформационных и валентных колебательных координат  $k_{\text{деф}} \ll k_{\text{вал}}$ , получаем для собственных частот колебаний молекулы следующее соотношение:  $\nu_{\text{деф}} \ll \nu_{\text{вал}}$ .

Суммарная колебательная энергия  $N$ -ядерной молекулы в гармоническом приближении выразится следующим образом:

$$E_v(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n) = \sum_{i=1}^n h \nu_{0i} \left( \nu_i + \frac{g_i}{2} \right) , \quad (6.4)$$

где  $g_i$  – степень вырождения  $i$ -го колебания,  $n \leq k_v$  (с учетом вырождения колебаний).

Формула (6.4) описывает достаточно сложную систему энергетических уровней, но при интерпретации экспериментальных колебательных спектров необходимо учитывать, что:

- не все уровни реально существуют, т.к. уровни с высокими значениями  $\nu_i$  соответствуют диссоциированной молекуле;
- интерес представляют только уровни, переходы между которыми лежат в исследуемой (ИК или КР) области;
- не все существующие в этом диапазоне уровни и переходы оказываются одинаково важными для практического рассмотрения, так что возможна их классификация на главные и второстепенные.

### 6.3 Фундаментальные, обертонные и составные частоты колебательных спектров

Проведем классификацию колебательных уровней и колебательных спектральных линий на примере молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Эта молекула состоит из  $N=3$  ядер, следовательно, обладает  $3N-6=3$  колебательными степенями свободы ( $q_1, q_2, \varphi$ ). Колебания, происходящие по координатам  $q_1 = \rho_1 - \rho_{e1}$  и  $q_2 = \rho_2 - \rho_{e2}$ , являются валентными, а колебание, осуществляющееся по координате  $\varphi = \alpha - \alpha_e$ , является деформационным (рисунок 6.1).

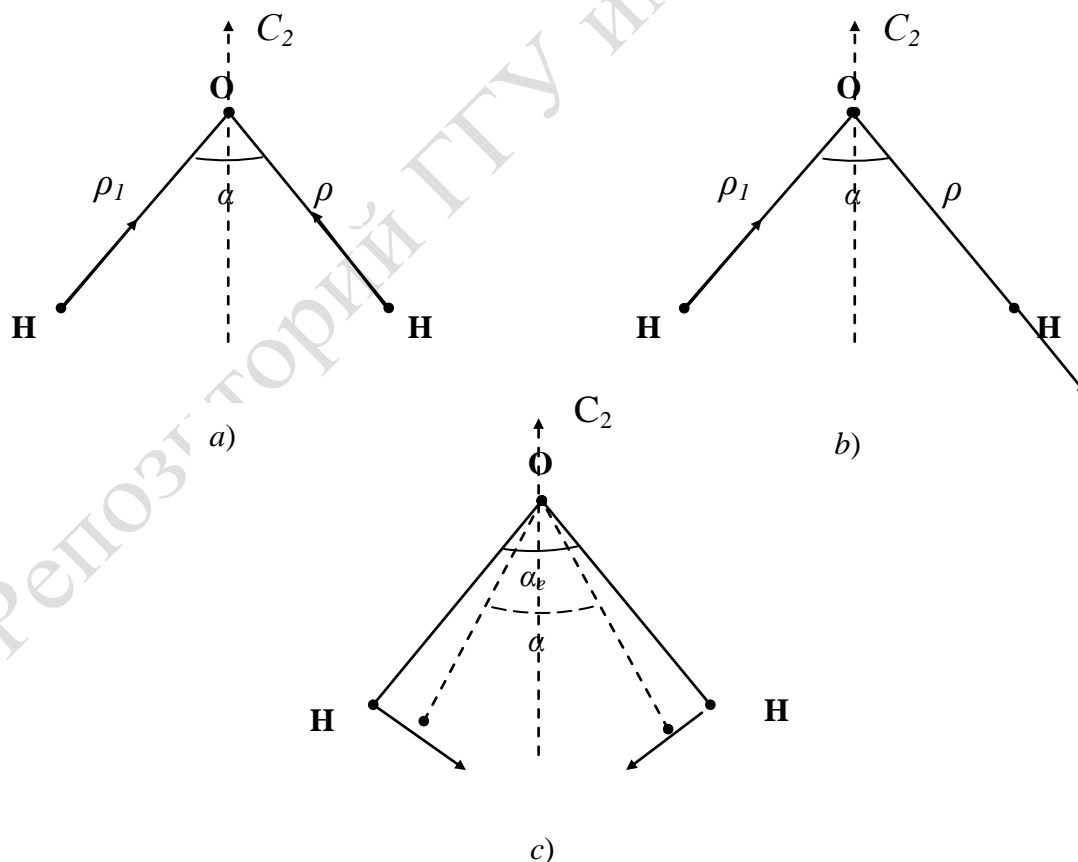


Рисунок 6.1 – Формы колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ :  
 a) симметричное ( $q_s, \nu_s, \nu_s$ ), b) антисимметричное ( $q_{as}, \nu_{as}, \nu_{as}$ ),  
 c) деформационное ( $\varphi, \nu_\delta, \nu_\delta$ )



Поскольку рассматриваемая молекула обладает осью симметрии второго порядка  $C_2$ , вместо колебательных координат  $q_1$  и  $q_2$ , являющихся эквивалентными естественными координатами, удобно ввести координаты симметрии:  $q^s$  – координату симметричного колебания, амплитуда которого не изменяется при действии операции симметрии  $C_2$ , и  $q^{as}$  – координату антисимметричного колебания, амплитуда которого при действии  $C_2$  изменяет знак на противоположный:

$$q^s = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2)$$

$$q^{as} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2)$$

На рисунке 6.1 показаны формы всех трёх колебаний молекулы воды. Обозначим собственные частоты симметричного, антисимметричного и деформационного колебаний  $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$ ,  $\nu_\delta$ , соответственно, а колебательные квантовые числа этих колебаний обозначим  $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$ ,  $\nu_\delta$ .

Построим принципиальную схему колебательных энергетических уровней молекулы воды, основываясь на формуле (6.4) и учитывая соотношения между собственными частотами колебаний  $\nu_{as} > \nu_s > \nu_\delta$  (рисунок 6.2).

Колебательный уровень энергии, характеризуемый набором квантовых чисел, из которых только одно имеет значение 1, а остальные равны нулю, называется *главным* или *фундаментальным*.

Если одно из квантовых колебательных чисел больше единицы, а остальные равны нулю, уровень называется *обертонным*.

Уровень, для которого два или больше квантовых чисел отличны от нуля, называется *составным* или *комбинированным*.

Переходы с основного уровня ( $\nu_s = \nu_{as} = \nu_\delta = 0$ ) на фундаментальные уровни обуславливают *фундаментальные* (основные) частоты в спектре. Переходы с основного уровня на обертоновые проявляются в спектре на *обертонных* частотах, переходы с основного уровня на составные уровни обуславливают *составные* (комбинированные) частоты в спектре. Среди всех разрешенных колебательных переходов наибольшей вероятностью обладают фундаментальные переходы; соответствующие им линии колебательного спектра имеют максимальную интенсивность, поэтому чаще всего в прикладных задачах исследуется спектр фундаментальных колебательных частот.

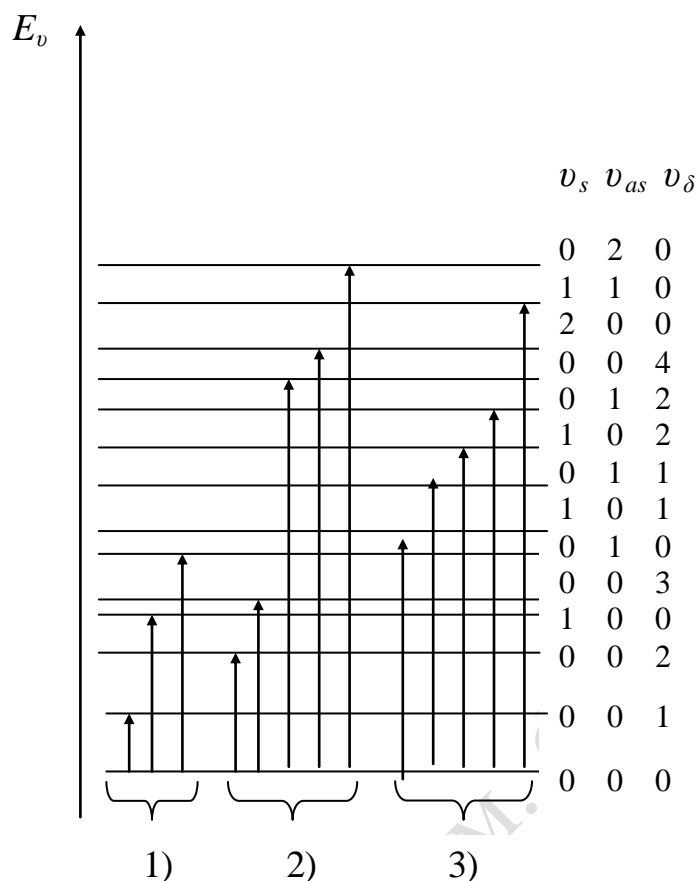


Рисунок 6.2 – Принципиальная схема колебательных уровней и переходов молекулы воды: фундаментальные (1), обертоновые (2), составные (3) частоты

#### 6.4 Вероятность колебательных переходов, проявляющихся в ИК и КР спектрах

При анализе колебательных спектров многоатомных молекул большое значение имеют правила отбора, определяющие активность колебаний сложной молекулы в ИК и КР спектрах.

В ИК спектре поглощения интенсивность спектральной линии пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента соответствующего  $(i - j)$  перехода  $|\mu_{ij}^v|^2$ .

$$\tilde{\mu}_{ij}^v = \int \Psi_v^{i*} \hat{\mu} \Psi_v^j d\tau_v . \quad (6.5)$$

Здесь  $\hat{\mu}$  – оператор электрического дипольного момента.

Выражение (6.5) можно записать и для пространственных составляющих матричного элемента дипольного момента перехода:

$$(\mu_{ij}^v)_x = \int \Psi_v^{i*} \hat{\mu}_x \Psi_v^j d\tau_v,$$

$$(\mu_{ij}^v)_y = \int \Psi_v^{i*} \hat{\mu}_y \Psi_v^j d\tau_v,$$

$$(\mu_{ij}^v)_z = \int \Psi_v^{i*} \hat{\mu}_z \Psi_v^j d\tau_v.$$

Квантовый переход между  $i$  – м и  $j$  – м уровнями возможен, если по крайней мере одна из составляющих  $(\mu_{ij}^v)_x$ ,  $(\mu_{ij}^v)_y$ ,  $(\mu_{ij}^v)_z$  была отлична от нуля.

Если в приближении малых колебаний провести разложение  $(\mu_{ij}^v)_x$  (или  $(\mu_{ij}^v)_y$ ,  $(\mu_{ij}^v)_z$ ) в ряд по степеням колебательных координат  $q$  около положения равновесия, то, пренебрегая высшими членами разложения, получим:

$$(\mu_{ij}^v)_x = \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial q} \right)_{\rho_e} \int \Psi_v^{i*}(q) \cdot q \cdot \Psi_v^j(q) dq. \quad (6.6)$$

Таким образом, чтобы колебательный переход был возможен, хотя бы одна из производных  $\frac{\partial \mu_x}{\partial q}$ ,  $\frac{\partial \mu_y}{\partial q}$ ,  $\frac{\partial \mu_z}{\partial q}$  должна быть отлична от нуля.

В зависимости от того, какая из проекций  $(\mu_{ij}^v)_x$ ,  $(\mu_{ij}^v)_y$ ,  $(\mu_{ij}^v)_z$  имеет наибольшее значение, говорят о поляризации перехода вдоль соответствующей оси.

В КР спектрах интенсивность перехода также пропорциональна вероятности перехода, которая в этом случае зависит от оператора *наведенного* дипольного момента:

$$\bar{\mu}_{ij}^v = A_{ij}^v \cdot \vec{E},$$

где  $A_{ij}^v$  – матричный элемент тензора поляризуемости молекулы;  $\vec{E}$  – напряженность электрического поля возбуждающего электромагнитного излучения. Поляризуемость молекулы описывается тензором

$$A = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}.$$

Тогда для матричного элемента поляризуемости можно записать:

$$(A_{ij})_{mn} = \int \Psi_v^{i*} \alpha_{mn} \Psi_v^j d\tau_v,$$

где  $m, n = x, y, z$ .

Поскольку справедливо  $\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$ , тензор поляризуемости содержит шесть независимых величин  $(A_{ij})_{mn}$ . Для того чтобы переход был разрешен в спектре комбинационного рассеяния, необходимо, чтобы хотя бы один из матричных элементов поляризуемости был отличен от нуля.

В приближении малых смещений имеем:

$$(A_{ij})_{mn} = \left( \frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q} \right)_0 \int \Psi_{\nu}^{i*} \cdot q \cdot \Psi_{\nu}^j dq. \quad (6.7)$$

Использование выражений (6.5) – (6.7) позволяет получить правила отбора для колебательного квантового числа  $\nu_i$ . Их анализ позволяет убедиться в том, что правила отбора для колебательных переходов, проявляющихся (активных) в ИК и КР спектрах, различаются. Следовательно, часть колебательных переходов молекулы может быть разрешена в ИК спектре, другая часть – в КР спектре, и получить полную информацию о колебательном движении молекулы можно, проведя комплексные (ИК и КР) спектральные исследования.

Используя результаты интерпретации экспериментальных колебательных спектров ИК и КР, можно определить основные характеристики колебательного движения молекулы, определить её энергию диссоциации, проанализировать её свойства симметрии. Колебательные спектры молекул являются основой проведения идентификации молекулярных веществ, определения качественного и количественного анализа молекулярных смесей.

### **Вопросы для самоконтроля**

- 1 Проведите классификацию колебаний многоатомной молекулы в системе естественных колебательных координат.
- 2 Запишите формулу для колебательной энергии многоатомной молекулы в приближении гармонических колебаний.
- 3 Постройте схему колебательных энергетических уровней многоатомной молекулы и укажите фундаментальные, обертоновые и составные переходы.
- 4 Дайте определение фундаментальных, обертоновых и составных частот колебательного спектра.
- 5 Значения каких величин определяют интенсивность колебательных ИК и КР спектров?
- 6 Запишите формулы для матричных элементов дипольного момента и поляризуемости колебательного перехода.

## Лекция 7 Определение симметрии молекулы методами колебательной спектроскопии

- 7.1 Точечные группы симметрии, элементы симметрии
- 7.2 Определение группы симметрии молекулы
- 7.3 Типы симметрии нормальных колебаний молекулы
- 7.4 Определение симметрии многоатомных молекул на основе их колебательных спектров

### 7.1 Точечные группы симметрии, элементы симметрии

Большое значение при анализе нормальных колебаний имеет их симметрия, которая определяется свойствами симметрии равновесной ядерной конфигурации молекулы. Учет свойств симметрии, с одной стороны, облегчает расчет колебательных спектров, с другой стороны, симметрия нормальных колебаний молекулы определяет их активность в ИК и КР спектрах (правила отбора). Сопоставление экспериментальных спектров с расчетными позволяет определить *симметрию молекулы*.

Под симметрией какого-либо предмета понимается вся совокупность имеющихся у него *элементов* или симметрии. Элементом симметрии молекулы соответствуют *операции* (пространственные преобразования) симметрии, переводящие молекулу саму в себя. Возможные комбинации операций симметрии, оставляющих без изменения хотя бы одну точку молекулы, называются *точечной группой симметрии молекулы*.

Существуют следующие элементы (операции) симметрии:

- 1)  $C_n$  – поворотная ось симметрии порядка  $n$ . Соответствующая операция симметрии – поворот на угол  $\frac{2\pi}{n}$ .
- 2)  $\sigma$  – плоскость симметрии. Соответствующая операция – отражение в плоскости.
- 3)  $i$  – центр инверсии (симметрии). Соответствующая операция – отражение в точке.
- 4)  $S_n$  – зеркально-поворотная ось симметрии порядка  $n$ . Соответствующая операция – поворот на угол  $\frac{2\pi}{n}$  с одновременным отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения.
- 5)  $I$  (или  $C_1$ ) – вводимый для общности тождественный элемент. Соответствующее преобразование – оставляет предмет в покое.

## 7.2 Определение группы симметрии молекулы

Любая молекула относится к какой-либо точечной группе симметрии, если не исключать тривиальную группу  $C_1$ . Для определения точечной группы симметрии молекулы можно воспользоваться схемой, предусматривающей следующую последовательность действий (рисунок 7.1):

1) Определяют, имеет ли молекула форму, близкую к сферической, т.е. обладает несколькими пересекающимися осями  $C_n$  ( $n > 2$ ). Если да, то она относится к одной из точечных групп высшей симметрии  $T_d, O_h, I_h$ . Если нет, то переходят к следующему действию.

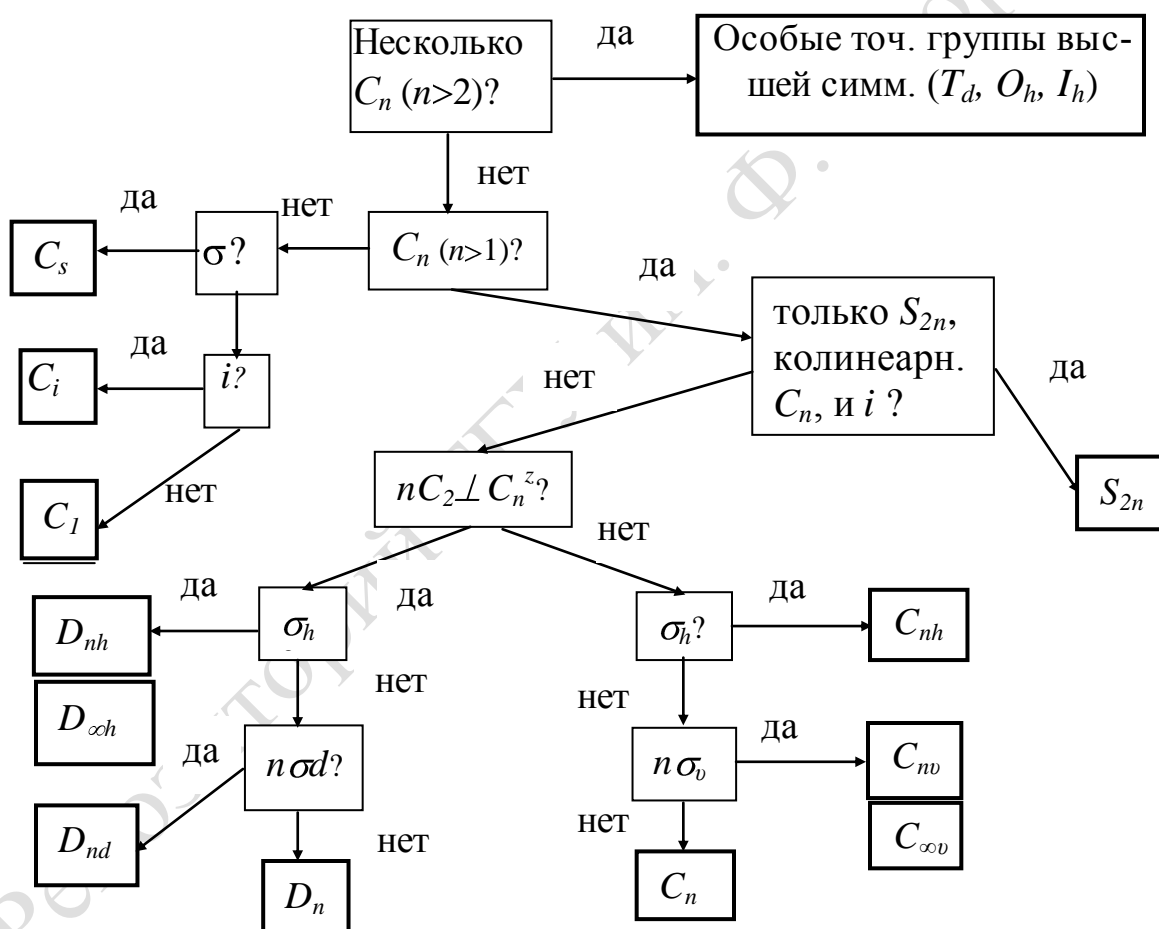


Рисунок 7.1 – Алгоритм определения симметрии молекулы

2) Находят поворотную ось  $C_n$ . Если она есть, то переходят к третьему действию. Если её нет, то определяют, есть ли плоскость  $\sigma$  или центр симметрии  $i$ , определяющие группы  $C_s$  и  $C_i$ . Если их тоже нет, то имеем тривиальную группу  $C_1$ .

3) При наличии оси или осей симметрии выбирается ось наивысшего порядка ( $n > 2$ ), а если и нет, то одна из осей  $C_2$  или единственная ось  $C_n^z$ , ориентированная вдоль главной оси молекулы.

4) Определяют, есть ли зеркально-поворотная ось симметрии. Если таковая есть, причём только  $S_{2n}$ , коллинеарная оси  $C_n^z$ , а кроме неё и центра симметрии  $i$  других элементов симметрии нет, то молекула относится к группе симметрии  $S_{2n}$ . Если кроме  $S_n$  ( $n > 2$ ) есть другие элементы симметрии или вообще нет оси  $S_n$ , то переходят к пятому действию.

5) Находят набор  $n$  осей  $C_2$ , перпендикулярных оси наивысшего порядка  $C_n^z$ . Если таковые есть, то переходят к шестому действию, т.е. к точечным группам ряда  $D_n$ . Если нет, то переходят к седьмому действию, т.е. к точечным группам ряда  $C_n$ .

6) Выясняют, есть ли плоскость симметрии  $\sigma_h$ , перпендикулярная оси  $C_n^z$ . Если такая плоскость есть, то молекула относится к группе  $D_{nh}$ , если её нет, но имеется  $n$  плоскостей  $n\sigma_d$ , параллельных оси  $C_n^z$ , то молекула относится к группе  $D_{nd}$ . Если их тоже нет, – то к группе  $D_n$ .

7) В другом ряду групп при наличии плоскости симметрии  $\sigma_h$  группы обозначаются  $C_{nh}$ ; при отсутствии плоскости симметрии  $\sigma_h$ , но наличии плоскостей  $\sigma_v$  –  $C_{nv}$ , а при отсутствии плоскостей –  $C_n$ .

### 7.3 Типы симметрии нормальных колебаний молекулы

Нормальные колебания молекулы, относящейся к определенной группе симметрии, классифицируются по *типам симметрии* этой группы.

Нормальное колебание называется симметричным ( $s$ ) по отношению к данной операции симметрии, если при её выполнении все амплитуды естественных координат или векторы смещений атомов не меняют знака и абсолютного значения (умножается на +1). Колебание называется антисимметричным ( $as$ ) относительно операции симметрии, если при её выполнении знак смещений меняется на обратный (умножается на -1). Нормальное колебание, симметричное относительно всех элементов симметрии, образующих группу, к которой принадлежит молекула, называется *полносимметричным*.

Полная характеристика типа симметрии нормального колебания описывается его отношением ко всем элементам симметрии данной точечной группы.

*Невырожденные* типы симметрии обозначаются буквами *A* и *B*. Буквой *A* обозначается колебание, симметричное относительно выделенной оси  $C_n^z$ , и колебание при отсутствии осей симметрии – группы  $C_s$  (*I* и  $\sigma$ ),  $C_i$  (*I* и *i*), а буквой *B* – колебание, антисимметричное относительно указанных элементов симметрии.

Индексы *g* и *u* обозначают симметричные и антисимметричные колебания относительно центра инверсии *i*.

Индексы 1 и 2 обозначают симметричные и антисимметричные типы колебаний по отношению к операции отражения в плоскости  $\sigma_v$  или по отношению к повороту относительно  $C_2 \perp C_n^z$ .

Индексы ' и '' обозначают симметричные или антисимметричные типы колебаний относительно плоскости  $\sigma_h$ .

Дважды вырожденные колебания обозначаются буквой *E*, трехкратно вырожденные – буквой *F*.

Воспользовавшись сведениями, изложенными выше, можно определить точечную группу симметрии, к которой относится молекула.

Сведения о типах симметрии, соответствующих данной группе симметрии, размещаются в таблице типов симметрии. В качестве примера ниже приведена таблица для точечной группы симметрии  $C_{2v}$ .

Таблица 7.1 Характеры и типы симметрии группы  $C_{2v}$

$C_{2v}$	<i>I</i>	$C_2^z$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$			
$A_1$	1	1	1	1	$T_z$		<i>xx</i> , <i>yy</i> , <i>zz</i>
$A_2$	1	1	-1	-1		$R_z$	<i>xy</i>
$B_1$	1	1	1	-1	$T_x$	$R_y$	<i>xz</i>
$B_2$	1	-1	-1	1	$T_y$	$R_x$	<i>yz</i>

Симметрия нормальных колебаний и правила отбора для ИК и КР спектров рассматриваются также с помощью теории групп.

Принадлежность нормального колебания к какому-то типу симметрии означает принадлежность к определенному *неприводимому представлению* данной группы. *Представлением* группы называется совокупность линейных преобразований координат, соответствующих операциям симметрии точечной группы. Оно является *приводимым*, если для него можно выбрать координаты так, чтобы они преобразовывались отдельно. Представление называется *неприводимым*,



если его нельзя упростить, т.е. нельзя выбрать новые координаты, которые преобразовывались бы отдельно.

Естественные колебательные координаты разбиваются на совокупности симметрично эквивалентных координат, переводимых операциями симметрии при равновесной конфигурации друг в друга. Эти координаты преобразуются операциями симметрии по-разному, поэтому возможно введение координат симметрии. Координаты симметрии разбиваются по типам симметрии (неприводимым представлениям). При рассмотрении необходимо учитывать, что общее число операций симметрии равно общему числу естественных координат.

Для определения числа координат симметрии данного неприводимого представления, необходимо знать свойства приводимых и неприводимых представлений. Это так называемые *характеры представлений* (суммы диагональных элементов матрицы преобразований координат). Формула для нахождения числа колебаний данного типа симметрии  $n^s$  (с учетом трансляций и вращений) имеет вид:

$$n_{\Sigma}^s = \frac{1}{h} \sum_i h_i \chi_i(R) \chi_i^s(R), \quad (7.1)$$

где  $h$  – число операций симметрии в рассматриваемой группе симметрии (порядок группы),

$h_i$  – число операций симметрии в  $i$ -ом классе (эквивалентные преобразования симметрии объединяются в один класс),

$\chi_i(\mathbb{R})$  – характер приводимого представления в  $i$ -ом классе для операции симметрии  $R$ ,

$\chi_i^s(\mathbb{R})$  – характер неприводимого представления в  $i$ -ом классе для операции симметрии  $R$  (определяется из таблицы типов симметрии рассматриваемой группы).

Суммирование ведется по всем классам (при  $h_i=1$  – по всем операциям симметрии).

Характеры приводимых представлений  $\chi_i(\mathbb{R})$  для  $N$ -ядерной молекулы находят по следующим формулам:

$$\left. \begin{aligned} \chi(\mathbb{C}) &= 3N, \\ \chi(\mathbb{C}) &= N(\mathbb{C}), \\ \chi(\mathbb{C}) &= -3N(\mathbb{C}), \\ \chi(\mathbb{C}_n^p) &= N(\mathbb{C}_n^p) \left[ 1 + 2 \cos\left(\frac{2\pi p}{n}\right) \right], \\ \chi(\mathbb{C}_n^p) &= N(\mathbb{C}_n^p) \left[ (\mathbb{C}_1^p) + 2 \cos\left(\frac{2\pi p}{n}\right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (7.2)$$

Здесь  $N \in \{ \}$ ,  $N \subset \{ \}$ ,  $N \binom{p}{n}$ ,  $N \binom{p}{n}$  – число атомов, не меняющих своего положения при выполнении соответствующей операции симметрии;  $p=1, \dots, n-1$ .

Зная, к какой точечной группе симметрии относится молекула, можно определить:

- 1) число колебаний (с учетом трансляций и вращений), относящихся к каждому типу симметрии;
- 2) типы симметрии трансляций и вращений для получения истинного числа колебаний каждого типа симметрии;
- 3) сколько нормальных колебаний каждого типа симметрии должно проявляться в ИК спектре;
- 4) сколько нормальных колебаний каждого типа симметрии должно проявляться в КР спектре;
- 5) каково состояние поляризации линий КР и для различных нормальных колебаний.

В качестве примера рассмотрим колебания молекулы воды ( $H_2O$ ).

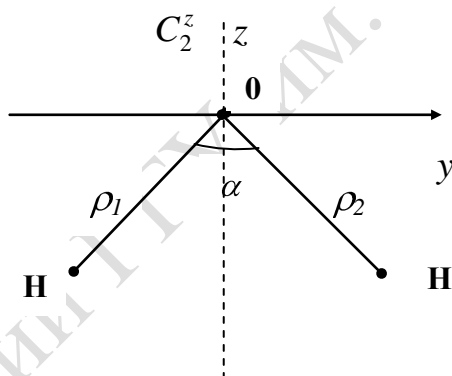


Рисунок 7.2 – Геометрические параметры молекулы воды

Молекула обладает одной осью  $C_2^z$ , имеет две плоскости симметрии  $\sigma_1(xz)$  и  $\sigma_2(yz)$  (см. рисунок 7.2). Таким образом, эта молекула относится к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ . Как видно из таблицы типов симметрии, порядок этой группы симметрии равен четырём ( $h=4$ ). Каждый класс симметрии содержит один элемент ( $h_i=1$ ).

Как было показано в предыдущей теме, рассматриваемая молекула обладает тремя колебательными координатами  $q_s$ ,  $q_{as}$  и  $\varphi$ .

Воспользуемся формулами (7.1), (7.2) и определим число колебаний (с учётом трансляций и вращений), относящихся к каждому типу симметрии группы  $C_{2v}$ .

$$n_{\Sigma}^{A_1} = \frac{1}{4} (-1+1+3) = 3;$$

$$n_{\Sigma}^{A_2} = \frac{1}{4} (-1-1-3) = 1;$$

$$n_{\Sigma}^{B_1} = \frac{1}{4} (+1+1-3) = 2;$$

$$n_{\Sigma}^{B_2} = \frac{1}{4} (+1-1+3) = 3.$$

Вычтем число трансляций ( $T$ ) и вращений ( $R$ ), соответствующее каждому типу симметрии, в результате чего для числа *истинных* колебаний получим:  $n^{A_1} = 2$ ;  $n^{A_2} = 0$ ;  $n^{B_1} = 0$ ;  $n^{B_2} = 1$ .

Для анализа активности отдельных колебаний по таблице типов симметрии необходимо определить тип симметрии трансляций (смещений) относительно осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ( $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$ ). Для того чтобы в ИК спектре было разрешено данное колебание, необходимо, чтобы тип симметрии этого колебания совпадал с типом симметрии трансляции. Для нахождения правил отбора в КР спектре, необходимо определить к какому типу симметрии относится  $\alpha_{mn}$ , т.е. произведения координат  $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$ ,  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ .

Из таблицы типов симметрии видим, что все три колебания активны и в ИК спектрах и в КР спектрах.

#### 7.4 Определение симметрии многоатомных молекул на основе их колебательных спектров

Знание симметрии нормальных колебаний и правил отбора для ИК и КР спектров позволяет, сравнивая результаты группового анализа нормальных колебаний с экспериментально полученными спектрами анализируемой молекулы, решать *обратную задачу*, т.е. определять симметрию равновесной геометрической конфигурации молекулы.

Если известна брутто-формула молекулы, то можно представить несколько геометрических моделей равновесной ядерной конфигурации, имеющих разную симметрию. Для каждой модели определить число фундаментальных частот, активных в ИК и КР спектрах. Сравнив полученные результаты с экспериментальными данными, делают выбор одной из предполагаемых моделей строения.

В качестве дополнительной информации, позволяющей увеличить достоверность решения задачи о симметрии молекулы, может исполь-

зоваться относительная интенсивность спектральных линий и поляризация линий в КР спектрах.

Колебательные спектры обладают очень высокой специфичностью и являются уникальной физической характеристикой вещества. Поэтому ИК и КР спектры широко используются для идентификации индивидуальных химических соединений. Идентификация неизвестного соединения по ИК и КР спектру, если такое соединение ранее было исследовано, может осуществляться сравнением его спектра с эталонным. Для этого существует обширная библиотека эталонных спектров и характеристических частот, занесенных в ЭВМ. Важным фактором является *идентичность экспериментальных условий* получения спектров исследуемого и эталонного вещества.

Идентификация является полностью достоверной только при точном совпадении спектров исследуемого и эталонного вещества по *частоте, форме и относительной интенсивности* всех полос. Наличие в спектре вещества большего числа полос по сравнению с эталонным спектром может быть вызвано как различием веществ, так и загрязнением исследуемого вещества. Отсутствие же каких-то полос в спектре однозначно указывает на то, что исследуемое вещество и эталон – различные соединения.

Еще более сложной, но в то же время более актуальной является задача идентификации новых, ранее не изученных химических веществ. Кроме каталогов спектров и информационно-поисковых систем, которые заведомо не могут «узнать» новые, отсутствующие в памяти ЭВМ соединения, для идентификации служат структурно-спектральные корреляции. В настоящее время уже существуют системы автоматизированных спектрально-аналитических комплексов, сочетающих современное спектральное оборудование и ЭВМ. На рисунке 7.3 приведена общая схема одной из них.

Методы колебательной спектроскопии используются и для *качественного анализа смесей*. Если, например, известен основной компонент смеси, и нужно определить примеси, то на двулучевом ИК спектрометре, поместив в канал сравнения с известным основным компонентом, а в канале измерения – вещество и скомпенсировав поглощение основного компонента в веществе, выделяют спектр примеси (*компенсационный метод*). При наличии в смеси нескольких известных или предполагаемых компонентов можно последовательно вычитать из спектра смеси спектры этих компонентов. В качественном анализе смесей неизвестного состава используется разделение смеси на отдельные составляющие методами фракционной перегонки,

осаждения отдельных компонентов, жидкостной и газовой хроматографии и т.д.

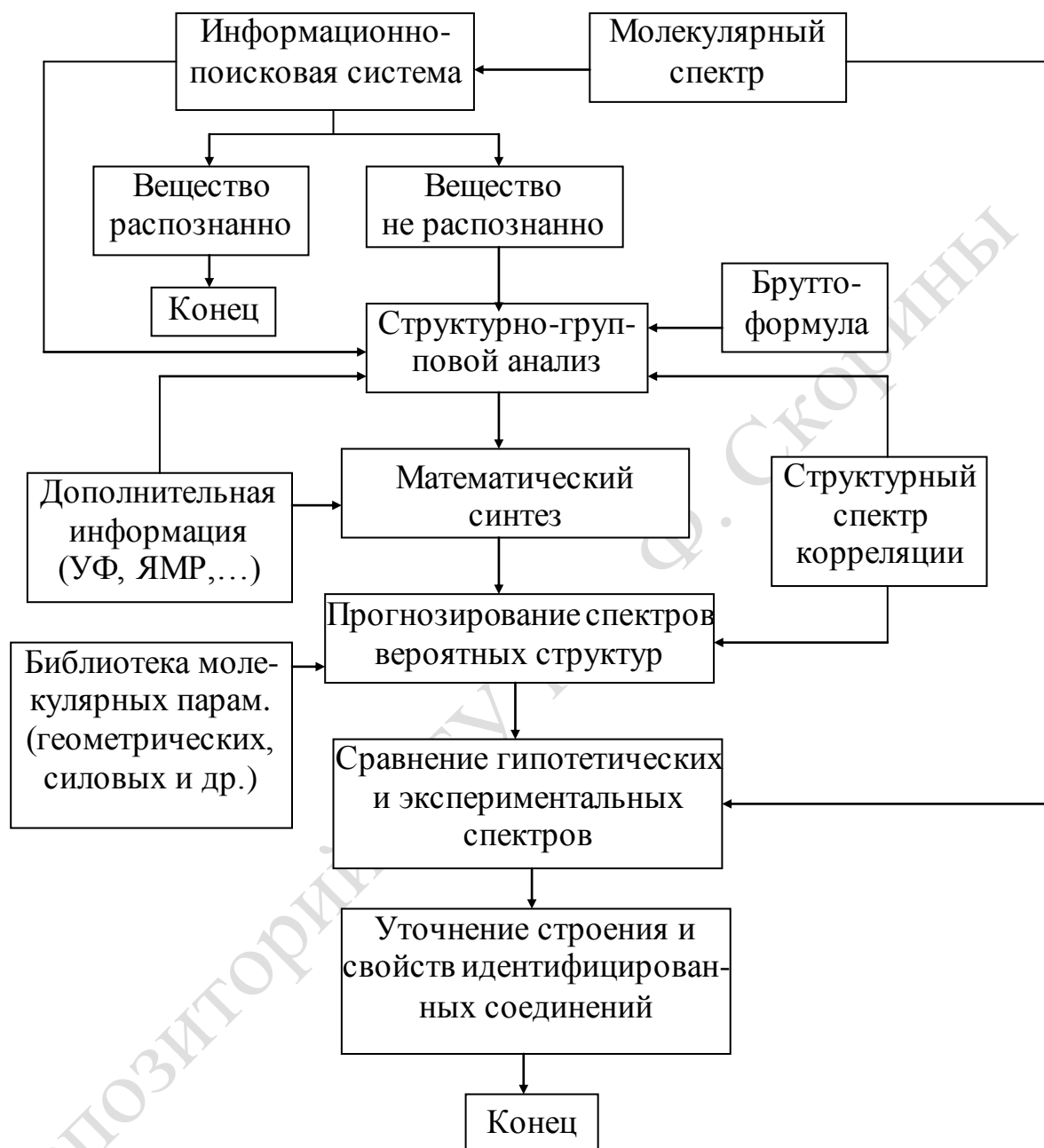


Рисунок 7.3 – Общая схема спектрально-аналитического комплекса

В ИК спектроскопии, как и в абсорбционной спектроскопии в видимой и в УФ области, *количественный спектральный анализ* основывается на законе Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} e^{-k_{\lambda} l} = I_{0\lambda} \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} c l}.$$

Здесь  $I_{0\lambda}$  – интенсивность монохроматического излучения, падающего на вещество,  $I_\lambda$  – интенсивность излучения, прошедшего через слой поглощающего вещества толщиной  $l$ ,  $k_\lambda$  – коэффициент поглощения вещества на длине волны  $\lambda$ .

В логарифмической форме закон Бугера имеет вид:

$$D = \lg \frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda} = \lg \frac{1}{T_\lambda} = \varepsilon_\lambda c l,$$

где  $D$  – оптическая плотность  $\varepsilon_\lambda = -$  коэффициент экстинкции,  $T_\lambda$  – коэффициент пропускания на длине волны  $\lambda$ ,  $c$  – концентрация поглощающего вещества в смеси (растворе).

Экспериментальные спектры представляют собой зависимости  $D(c), T(c)$  или  $D(l), T(l)$ .

Логарифмическая форма закона Бугера-Ламберта-Бера более удобна, т.к. представляет собой линейную зависимость оптической плотности вещества  $D$  от его концентрации  $c$  и от толщины поглощающего слоя  $l$ . Коэффициент экстинкции  $\varepsilon$  является молекулярной характеристикой, не зависящей от  $l$  и  $c$ . Отклонения от линейности зависимостей  $D(l)$  и  $D(c)$ , свидетельствующие о нарушениях закона Бугера-Ламберта-Бера, могут быть вызваны физико-химическими или инструментальными причинами. Поэтому при проведении количественного анализа всегда проводят предварительную проверку выполнимости закона Бугера-Ламберта-Бера и строят *аналитическую кривую*  $D(c)$  для эталонных образцов.

Современная вычислительная техника позволяет разрабатывать и реализовывать на практике расчетные методы количественного анализа по спектроскопическим данным для многокомпонентных систем как известного, так и неизвестного состава.

### ***Вопросы для самоконтроля***

- 1 Перечислите элементы симметрии точечных групп.
- 2 Воспроизведите алгоритм определения симметрии молекулы.
- 3 Каковы обозначения типов симметрии нормальных колебаний молекулы?
- 4 Запишите формулу для определения числа колебаний данного типа симметрии  $n^s$ .
- 5 Пользуясь таблицей типов симметрии, определите активность колебаний молекулы в ИК и КР спектрах.

6 Запишите закон Бугера-Ламберта-Бера в интегральной и логарифмической форме и прокомментируйте его.

## Лекция 8 Электронные состояния двухатомных молекул

8.1 Классификация электронных состояний двухатомных молекул

8.2 Закономерности колебательной структуры электронных полос двухатомной молекулы

8.3 Диаграмма Яблонского

8.4 Интенсивность электронно-колебательных переходов

### 8.1 Классификация электронных состояний двухатомных молекул

Для характеристики электронных состояний двухатомной молекулы важны, с одной стороны, свойства симметрии, позволяющие классифицировать эти состояния, и с другой стороны, зависимость электронной энергии молекулы от расстояния между ядрами, иллюстрируемая потенциальной кривой. Необходимо рассматривать потенциальные кривые, описывающие как притяжение атомов, обуславливающее образование химической связи, так и их отталкивание. Во втором случае атомы при их сближении можно рассматривать как неустойчивую молекулу и определенным образом характеризовать ее электронное состояние, например, свойствами симметрии.

Существенно, что вопрос об устойчивости электронных состояний есть вопрос о химической связи. Поэтому спектроскопические исследования электронных состояний имеют большое значение для теории химической связи.

Теоретическое рассмотрение электронных состояний молекулы можно вести в рамках двух подходов:

- рассматривать молекулу как целое с учетом взаимодействия всех составляющих её частиц (метод валентных связей (ВС)),
- описывать электронное состояние молекулы на основе одноэлектронных состояний атомов, составляющих её (метод молекулярных орбиталей (МО)).

Классификация электронных состояний двухатомной молекулы как целого определяется прежде всего наличием аксиальной симметрии – осью симметрии бесконечного порядка  $C_\infty$ , проходящей через ядра молекулы. Двухатомная молекула может принадлежать по сим-

метрии к одной из двух точечных групп ( $C_{\infty v}$  или  $D_{\infty h}$ ). Наличие оси симметрии бесконечного порядка приводит к тому, что момент импульса молекулы на эту ось не сохраняется, инвариантной остаётся его проекция  $M_z$  на ось симметрии бесконечного порядка  $C_{\infty}$ . Проекция момента импульса молекулы квантуется по закону

$$M_z = m_M \hbar.$$

и характеризует электронное состояние молекулы.

В целом классификация электронных состояний линейной (в том числе двухатомной) молекулы проводится по следующим критериям:

– по величине проекции момента импульса молекулы  $M_z$  на направление химической связи .

Электронная энергия молекулы определяется значением квантового числа  $\Lambda = |m_M| = 0, 1, 2, \dots$ . Приняты следующие буквенные обозначения электронных состояний двухатомной молекулы:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$$

Видим, что электронные энергетические уровни, соответствующие  $\Lambda \neq 0$  двукратно вырождены.

– по мультиплетности.

Спиновый момент молекулы, на который аксиально-симметричное поле не действует, квантуется по обычному закону. Электронное состояние молекулы характеризуется определенным значением спинового квантового числа  $S$ . При заданном значении  $S$  полный спиновый момент может ориентироваться  $\infty = 2S+1$  способами ( $\infty$  – мультиплетность). В соответствии с этим у молекул могут быть:

синглетные состояния	$^1\Sigma, ^1\Pi, ^1\Delta, \dots$
дублетные состояния	$^2\Sigma, ^2\Pi, ^2\Delta, \dots$
триплетные состояния	$^3\Sigma, ^3\Pi, ^3\Delta, \dots$

и т. д.

– по симметрии функции состояния.

Функция электронного состояния двухатомной молекулы при действии операций симметрии, соответствующих рассматриваемой молекуле, может либо оставаться неизменной (симметричной), либо может менять знак на противоположный (антисимметричной).

Состояние молекулы, описываемое симметричной функцией относительно отражения в плоскости  $\sigma_v$ , содержащей аксиальную ось, обозначается (+), описываемое антисимметричной функцией, обозначается (–).



Состояние молекулы, описываемое симметричной функцией относительно отражения в центре, обозначается ( $g$ ), описываемое антисимметричной функцией, обозначается ( $u$ ).

Состояния, которым соответствует  $\Lambda = 0$  ( $\Sigma$ -состояния), по причине невырожденности могут быть либо  $\Sigma^+$  либо  $\Sigma^-$ . Состояния, которым соответствует  $\Lambda \neq 0$ , двукратно вырождены и представляют собой совокупность  $\Pi^+$  и  $\Pi^-$ ,  $\Delta^+$  и  $\Delta^-$  и т.д. При снятии вырождения эти уровни расщепляются.

Если молекула принадлежит к группе симметрии  $D_{\infty h}$ , то электронное состояние обозначается следующим образом:

$$\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Pi_g, \Delta_g, \dots,$$

$$\Sigma_u^+, \Sigma_u^-, \Pi_u, \Delta_u, \dots$$

Рассмотрим электронное состояние молекулы, исходя из состояний составляющих её атомов. Основное состояние чаще всего образуется из основных состояний нейтральных атомов. Из определенных электронных состояний исходных атомов возникает вполне определенный набор электронных состояний молекулы, причем можно установить на их основе свойства симметрии этих состояний (значения  $\Lambda$  и  $S$ , (+) или (-),  $g$  или  $u$ ).

Прежде всего определяется значение квантового числа  $\Lambda$  из орбитальных квантовых чисел  $L_1$  и  $L_2$  исходных атомов.

Проекция орбитальных моментов импульса исходных атомов на ось молекулы квантуется. Соответствующие магнитные квантовые числа атомов принимают следующие значения:

$$m_{L_1} = L_1, L_1 - 1, \dots - L_1;$$

$$m_{L_2} = L_2, L_2 - 1, \dots - L_2.$$

Величина проекции момента импульса молекулы определяется значением квантового числа

$$m_M = m_{L_1} + m_{L_2}, \quad (8.1)$$

т. е. квантовое число  $\Lambda$  принимает значения, лежащее в интервале от 0 до  $L_1 + L_2$ .

Число электронных состояний молекулы, обозначаемых  $\Sigma$ , равно количеству значений квантового числа  $\Lambda = m_{L_1} + m_{L_2} = 0$ ; число состояний молекулы, обозначаемых  $\Pi$ , равно количеству значений  $\Lambda = m_{L_1} + m_{L_2} = \pm 1$  и т. д.

Рассмотрим пример формирования электронных состояний двухатомной молекулы из  $P$  – состояний атомов. Для этого воспользуемся

графическим отображением пространственного квантования моментов импульса исходных атомов, находящихся в  $P$  – состояниях.

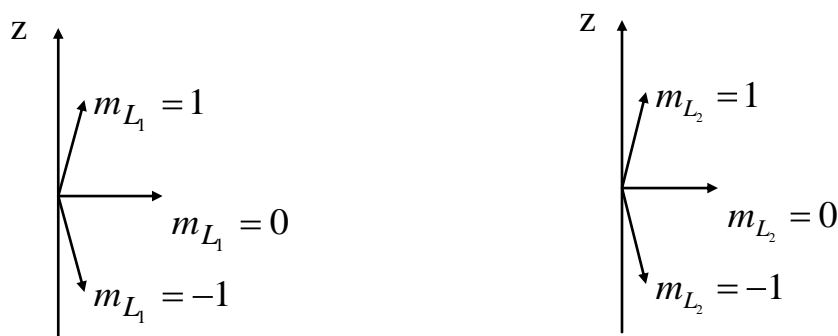


Рисунок 8.1 – Пространственное квантование моментов импульса двух атомов, находящихся в  $P$ - состояниях

Определим возможные значения квантового числа  $m_M$ , для чего воспользуемся формулой (8.1), и занесем результаты в таблицу.

$m_{L_1}$	1	0	-1
$m_{L_2}$			
1	2	1	0
0	1	0	-1
-1	0	-1	-2

Из таблицы видим, что квантовое число  $\Lambda = |m_M|$  один раз принимает значение, равное 2, дважды принимает значение, равное 1, и трижды принимает значение, равное нулю. Следовательно, при образовании молекулы из двух атомов в результате взаимодействия их  $P$ – состояний формируется одно двукратно вырожденное  $\Delta$  – состояние, два двукратно вырожденных  $\Pi$  – состояния и три невырожденных  $\Sigma$  – состояния.

Спиновый момент молекулы является векторной суммой спиновых моментов исходных атомов:  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ . При этом значение спинового квантового числа молекулы определяются

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|,$$

а мультиплетность принимает следующие значения:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 - 1, \alpha_1 + \alpha_2 - 3, \dots, |\alpha_1 - \alpha_2| + 1.$$

В результате разрешенных для электромагнитного излучения квантовых переходов между электронными состояниями формируются электронные спектры поглощения и испускания молекулы, распо-

лагающиеся в видимой и ультрафиолетовой области шкалы электромагнитных волн.

## 8.2 Закономерности колебательной структуры электронных полос двухатомной молекулы

При переходе между двумя электронными состояниями с электронными энергиями  $E_e'$  и  $E_e''$  одновременно изменяются колебательная  $E_v$  и вращательная  $E_J$  энергии молекулы. Но поскольку

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_J,$$

изменением вращательной энергии  $\Delta E_J$  пренебрежём.

Таким образом, каждый электронный переход между двумя электронными состояниями характеризуется колебательной структурой, которая определяется видом потенциальных кривых этих состояний, и обуславливает формирование электронно-колебательной полосы в спектре поглощения (испускания) молекулы.

Частота электронно-колебательного перехода в соответствии с правилом частот Бора определяется следующим образом:

$$\nu = \frac{E_e' - E_e''}{h} + \frac{E_v' - E_v''}{h}, \quad (8.2)$$

где одним штрихом обозначено электронное состояние с более высокой энергией, двумя штрихами – ниже лежащее в шкале энергии состояние.

Здесь

$$\frac{E_e' - E_e''}{h} = \frac{\Delta E_e}{h} = \nu_e \quad (8.3)$$

– частота чисто электронного перехода, постоянная для данной пары электронных уровней молекулы.

Колебательная энергия молекулы, находящейся в выше лежащем электронном состоянии, записывается следующим образом:

$$E_v' = h\nu_0' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0'\chi' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (8.4)$$

Аналогичным образом выражается колебательная энергия молекулы, находящейся в ниже лежащем электронном состоянии:

$$E_v'' = h\nu_0'' \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0''\chi'' \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (8.5)$$

Частоты собственных колебаний молекулы в различных электронных состояниях  $\nu_0'$  и  $\nu_0''$  в общем случае различны. Для простоты будем считать, что электронное состояние с энергией  $E_e''$  является основным (нормальным), а электронное состояние с энергией  $E_e'$  – возбужденным (рисунок 8.2). Так как равновесное межъядерное расстояние молекулы, находящейся в возбужденном состоянии  $\rho_e'$ , больше, чем её межъядерное расстояние  $\rho_e''$  в основном электронном состоянии, то  $\nu_0' < \nu_0''$ . Следовательно, и расстояние между соседними энергетическими колебательными уровнями возбужденного электронного состояния меньше, чем для основного электронного состояния.

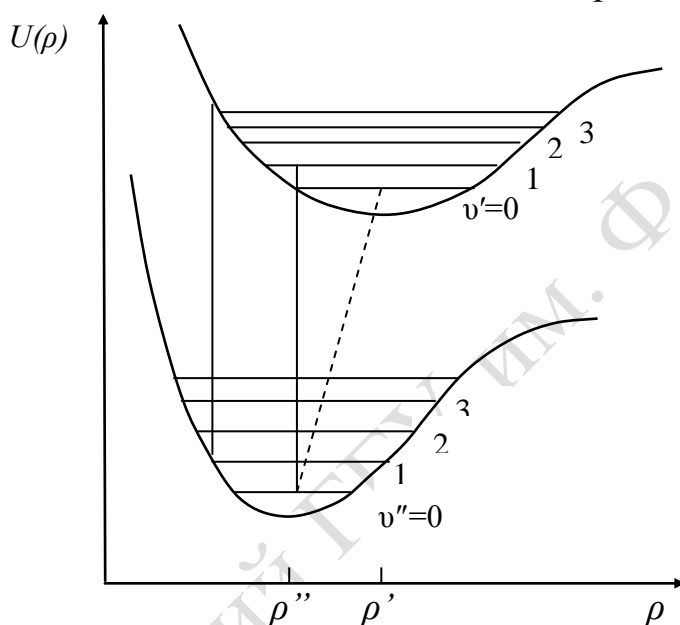


Рисунок 8.2 – Иллюстрация электронно-колебательных переходов двухатомной молекулы

Характерным фактом для электронно-колебательных переходов молекул является отсутствие строгих правил отбора для колебательных квантовых чисел. В принципе могут комбинировать колебательные уровни с любым изменением колебательного квантового числа  $\Delta\nu = \nu' - \nu''$ .

### 8.3 Диаграмма Яблонского

Рассмотрим схему формирования спектров поглощения и люминесценции. Для конкретизации рассмотрим молекулы с четным числом электронов (таких молекул, особенно органических,

подавляющее большинство). Основное состояние молекулы синглетно и обозначается  $S_0$ .

Под электронным (электронно-колебательным) *спектром поглощения* понимают зависимость коэффициента поглощения  $k$  (или оптической плотности  $D$ , или коэффициента экстинкции  $\varepsilon$ ) вещества от длины волны  $\lambda$  (частоты  $\nu$ , энергии кванта  $E$ ) падающего излучения, когда поглощение обусловлено электронными переходами.

*Люминесценция* вещества – это излучение, избыточное над тепловым при данной температуре на заданной длине волны и характеризующееся длительностью свечения, превышающей период световых колебаний ( $\sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ).

*Спектром люминесценции* называется функция распределения энергии (интенсивности, мощности) люминесцентного излучения, испускаемого веществом, по частоте  $\nu$  (длине волны  $\lambda$ , энергии кванта  $E$ ) люминесценции.

При возбуждении одного из валентных электронов на более высокоэнергетическую орбиталь может реализоваться один из двух возможных случаев взаимной ориентации спинов:

–параллельная, при которой  $S=1$  и образуются триплетные состояния, обозначаемые T;

–антипараллельная, при которой  $S=0$  и образуются синглетные состояния, обозначаемые S.

На рисунке 8.3 изображена диаграмма Яблонского, иллюстрирующая механизм формирования полос поглощения и испускания электромагнитного излучения молекулами с четным числом электронов на валентной молекулярной орбитали. Квантовые переходы 1, 2 обуславливают синглетное поглощение, 3, 6 – переходы внутренней конверсии (безызлучательные переходы между состояниями одинаковой мультиплетности), 4–переходы, сопровождающиеся флуоресценцией, 5, 5' – переходы интеркомбинационной конверсии, 7 – переходы, сопровождающиеся фосфоресценцией, 8 – переходы, обуславливающие триплетное поглощение.

Механизм  $1 \rightarrow 4$  обуславливает быструю флуоресценцию, механизм  $1 \rightarrow 5 \rightarrow 9 \rightarrow 9' \rightarrow 5' \rightarrow 4$  обуславливает замедленную флуоресценцию. Как видно из диаграммы Яблонского, спектры быстрой и замедленной флуоресценции совпадают. Их отличие состоит в длительности свечения. Быстрая флуоресценция характеризуется

длительностью  $\tau \sim 10^{-8}$  с; замедленная –  $\tau \leq 10^4$  с. Фосфоресценция обладает длительностью  $\tau \sim 10^{-4}$  с.

Электронные спектры молекул достаточно сложны и разнообразны. Число полос, их интенсивность и форма зависят от строения молекул, температуры среды, концентрации раствора и др. У сравнительно простых многоатомных молекул (а также у двухатомных) колебательные уровни имеют дискретную структуру, которая достаточно четко выделяется в спектре (вибронная структура). Структурные вибронные спектры простых многоатомных молекул строго индивидуальны. Для разных соединений они различаются спектральным положением, числом, взаимным расположением и интенсивностью вибронных полос, полушириной и асимметрией.

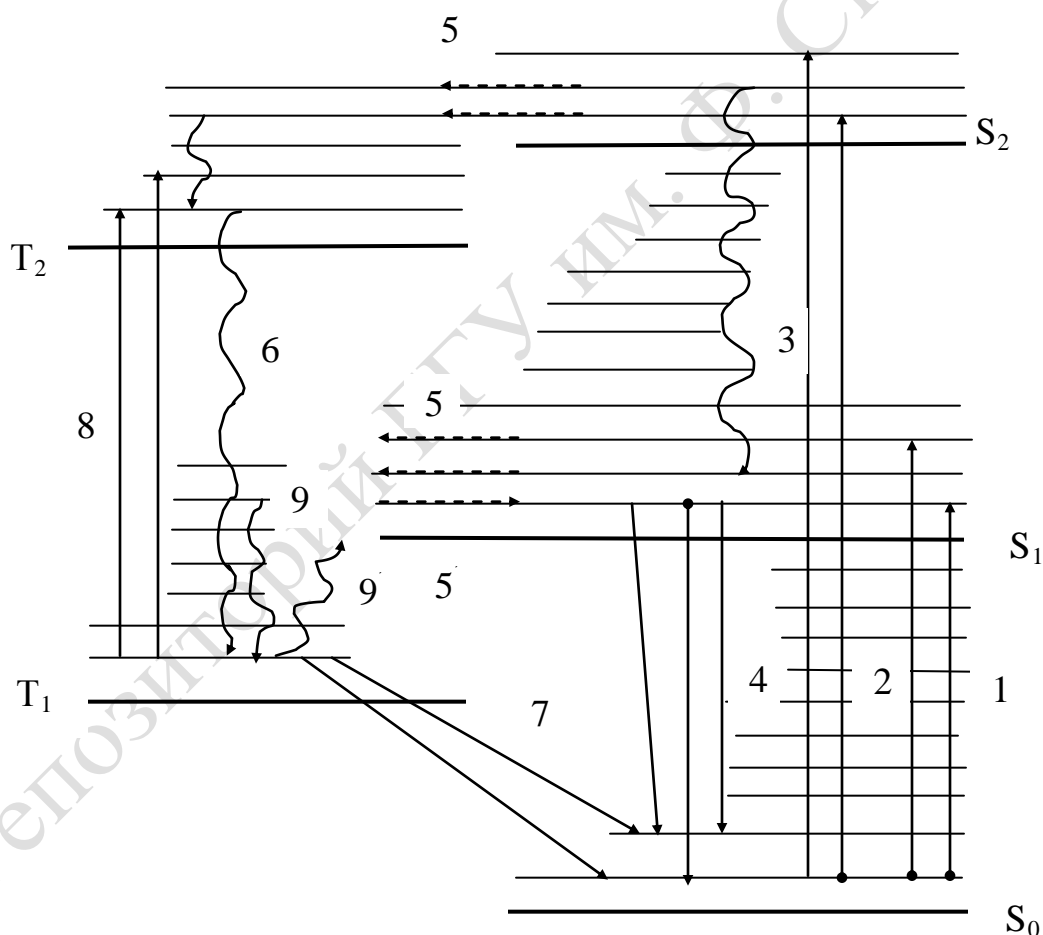


Рисунок 8.3 – Диаграмма Яблонского

У сложных молекул вследствие большого количества колебательных степеней свободы колебательная структура

электронных состояний имеет квазинепрерывный характер. Поэтому при электронных переходах в сложных молекулах возникают сложные асимметричные поглощения и люминесценция с одним максимумом. Спектры разных соединений различаются положением, полушириной, асимметрией.

#### 8.4 Интенсивность электронно-колебательных переходов

Распределение интенсивностей в системе электронно-колебательной полосы определяется соотношением вероятностей различных переходов и зависит от формы и взаимного расположения потенциальных кривых основного и возбужденного электронных состояний. Анализ распределения интенсивностей можно провести на основе принципа Франка-Кондона.

Сущность принципа Франка-Кондона заключается в следующем. Электронный переход состоит в перестройке электронных оболочек и происходит очень быстро по сравнению с движением ядер. Поэтому за время электронного перехода относительное положение ядер ( $\rho$ ) и их скорости не успевают измениться. Наибольшая вероятность наблюдается у переходов, при которых  $\rho = \text{const}$ , что соответствует вертикальным переходам, изображенным в координатах  $U(\rho)$  (рисунок 8.2). Межъядерное расстояние, характеризующееся максимальной вероятностью, соответствует поворотным точкам на потенциальных кривых (за исключением нулевого колебательного состояния, для которого максимальная вероятность соответствует среднему межъядерному расстоянию).

Если потенциальные кривые комбинирующих состояний подобны и соответствуют одному и тому же значению равновесного межъядерного расстояния  $\rho_e$ , то наибольшей вероятностью обладают переходы с  $\Delta\nu = \nu' - \nu'' = 0$ . Однако этот случай нетипичный. В большинстве случаев потенциальная кривая возбужденных электронных состояний смещена в область больших значений  $\rho$ .

Вероятность электронно-колебательного перехода из  $m$ -го состояния в  $n$ -ое определяется матричным элементом дипольного момента перехода. Матричный элемент  $\mu_{mn}$  является векторной величиной с компонентами  $\mu_{mn}^x, \mu_{mn}^y, \mu_{mn}^z$ , которые определяются следующим образом:

$$\mu_{mn}^x = \int \Psi_m^* \hat{\mu}_x \Psi_n d\tau. \quad (8.6)$$

Здесь  $\hat{\mu}_x$  – оператор проекции электрического дипольного момента на ось  $x$ ;  $\Psi_m$  и  $\Psi_n$  – волновые функции (функции состояния) начального и конечного состояний при квантовом переходе. Интегрирование проводится по пространству всех переменных функций состояния.

Аналогичным образом определяются компоненты  $\mu_{mn}^y$  и  $\mu_{mn}^z$ . Интенсивность электронно-колебательного перехода в полосе поглощения определяется

$$I_{mn} = B_{mn} \cdot \rho(\nu) \cdot N_m \cdot h\nu_{mn}, \quad (8.7)$$

где  $\rho(\nu)$  – объемная плотность излучения, падающего на вещество;  $B_{mn} \sim |\mu_{mn}|^2$  – коэффициент Эйнштейна для поглощения;  $N_m$  – заселенность исходного уровня;  $h\nu_{mn}$  – энергия поглощаемого фотона.

Из выше сказанного следует, что интенсивность полосы поглощения, обусловленной переходом из  $m$ -го состояния в  $n$ -ое состояние, отлична от нуля, если хотя бы один из компонентов  $\mu_{mn}^x$ ,  $\mu_{mn}^y$  и  $\mu_{mn}^z$  не равен нулю. Таким образом, по интенсивности полос, измеренным в спектре, можно определить вероятности переходов и, сопоставляя их с результатами теоретических оценок, относить полосы спектра по типам переходов.

Рассмотрим более детально уравнение (8.6), определяющее правило отбора. При электронно-колебательном переходе операторы  $\hat{\mu}_x$ ,  $\hat{\mu}_y$ ,  $\hat{\mu}_z$  (и в целом  $\hat{\mu}$ ) в *адиабатическом приближении* можно разделить на две составляющие, одна из которых зависит только от ядерных координат ( $\hat{\mu}^v$ ), а другая – только от электронных ( $\hat{\mu}^e$ ). Волновые функции как исходного, так и конечного состояний в этом случае можно представить как произведение функций состояния электронного движения и функций состояния колебательного движения:

$$\Psi_{mn} = \Psi_{mn}^{es} \cdot \Psi_{mn}^v,$$

Тогда уравнение (8.6) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_{mn}^x = \int (\Psi_m^{es})^* \cdot (\Psi_m^v)^* (\hat{\mu}_x^v + \hat{\mu}_x^e) \Psi_n^{es} \cdot \Psi_n^v d\tau = \\ \int (\Psi_m^{es})^* \cdot \Psi_n^{es} d\tau_e \cdot \int (\Psi_m^v)^* \hat{\mu}_x^v \Psi_n^v d\tau_v + \int (\Psi_m^v)^* \cdot \Psi_n^v d\tau_v \cdot \int (\Psi_m^{es})^* \hat{\mu}_x^e \Psi_n^{es} d\tau_e \end{aligned} \quad (8.8)$$

Электронные волновые функции  $\Psi_m^{es}$  и  $\Psi_n^{es}$  ортогональны, т.е.  $\int (\Psi_m^{es})^* \Psi_n^{es} d\tau = 0$ , поэтому первое слагаемое в выражении (8.8) обращается в нуль.



Электронную функцию  $\Psi_m^{es}$  в отсутствие спин-орбитального взаимодействия можно записать следующим образом:

$$\Psi_m^{es} = \Psi_m^e \cdot \Psi_m^s,$$

где  $\Psi_m^e$  – функция пространственных электронных координат;  
 $\Psi_m^s$  – функция спиновых координат электронов.

Аналогичным образом можно записать и функцию  $\Psi_n^{es}$ .

Учитывая, что оператор  $\hat{\mu}_x^e$  на спиновую составляющую не действует, перепишем (8.8) в виде:

$$\mu_{mn}^x = \int \Psi_m^{v*} \cdot \Psi_n^v d\tau_v \int \Psi_m^{e*} \hat{\mu}_x^e \Psi_n^e d\tau_e \int \Psi_m^{s*} \Psi_n^s d\tau_s \quad (8.9)$$

Квадрат первого интеграла в (8.9) называется фактором Франка–Кондона, второго – орбитальным фактором (или моментом собственно электронного перехода), а третьего – спиновым фактором. Переход  $m \rightarrow n$  запрещен, если хотя бы один из интегралов равен нулю.

Относительно самым строгим является правило отбора по спиновому квантовому числу  $\Delta S = 0$  (при этом третий интеграл отличен от нуля). В реальности вследствие спин–орбитального взаимодействия запрет на интеркомбинационные переходы ( $\Delta S \neq 0$ ) частично снимается, и при этом в спектре появляются слабые полосы поглощения ( $\varepsilon = (10^{-5} \div 1) \text{ э} \cdot \text{й} \ddot{\text{е}} \ddot{\text{и}}^{-1} \cdot \tilde{n} \ddot{\text{л}}^{-1}$ ).

Вторым интегралом определяются правила отбора по симметрии. Например, для линейных молекул они имеют вид:

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \quad + \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow -, \quad g \leftrightarrow u.$$

Переходы, разрешенные как спиновым правилом отбора, так и правилом отбора по симметрии, называются полностью разрешенными и дают наиболее интенсивные полосы поглощения ( $\varepsilon = (10^3 \div 10^5) \text{ э} \cdot \text{й} \ddot{\text{е}} \ddot{\text{и}}^{-1} \cdot \tilde{n} \ddot{\text{л}}^{-1}$ ). Интенсивность разрешенных по спину, но запрещенных по симметрии переходов имеют отличную от нуля интенсивность за счет вибронного взаимодействия, т.е. взаимодействия колебательного и электронного движений.

### **Вопросы для самоконтроля**

1 По каким критериям классифицируются электронные состояния двухатомных молекул?

2 Запишите формулу для энергии двухатомной молекулы с учетом электронного и колебательного движения в ней.

3 Изобразите диаграмму Яблонского и поясните процессы, отображенные на ней.

4 В чем состоит отличие флуоресценции от фосфоресценции?

5 Анализ какой величины позволяет получить информацию о правилах отбора для электронно-колебательных переходов?

6 Запишите формулу для одной из проекций матричного элемента дипольного момента электронно-колебательного перехода.

7 Сформулируйте правила отбора для электронно-колебательных переходов.

## Лекция 9 Теория химической связи в молекулах

9.1 Приближение Борна-Оппенгеймера

9.2 Решение уравнения Шрёдингера для молекулы водорода (нулевое приближение)

9.3 Решение уравнения Шрёдингера для молекулы водорода (первое приближение)

9.4 Электронная энергия молекулы водорода

### 9.1 Приближение Борна-Оппенгеймера

Квантовая механика позволяет полностью описать электронное строение атомов. Она дает также ответы на основные вопросы теории химического строения:

– почему атомы отдельных элементов соединяются в молекулу, т.е. почему устойчивы одни молекулы и неустойчивы другие;

– в каком порядке могут объединяться атомы, т.е. каково химическое и пространственное строение молекул, каковы свойства химических связей.

Запишем и проанализируем уравнение Шрёдингера для молекулы, состоящей из  $N$  ядер и  $n$  электронов, обозначив массу электрона  $m$ , массу ядра  $M$ .

Уравнение Шрёдингера в общем виде записывается:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (9.1)$$

Оператор Гамильтона для рассматриваемой молекулы имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i<j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_\alpha}{M_\alpha} +$$

$$+ \sum_{\alpha<\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\rho_{\alpha\beta}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}}, \quad (9.2)$$

где индексы  $i, j$  относятся к электронам, индексы  $\alpha, \beta$  относятся к ядрам молекулы.

Поскольку масса ядра значительно превышает массу электрона, скорость движения ядер мала по сравнению со скоростью движения электрона. Поэтому в первом приближении движение электронов можно рассматривать как независимое от медленного движения ядер, полагая ядра фиксированными. Такое приближение эквивалентно допущению, что полная волновая функция молекулы  $\Psi(\mathbf{r}, \rho)$  может быть выражена в виде произведения электронной и ядерной функций:

$$\Psi(\mathbf{r}, \rho) \approx \Psi_e(\mathbf{r}, \rho) \Psi_j(\rho). \quad (9.3)$$

Координаты ядер  $\rho$  входят в функцию  $\Psi_e$  в качестве параметров.

Приближение (9.3) является весьма существенным для квантовой химии и называется *приближением Борна-Оппенгеймера* или *адиабатическим приближением*. В этом приближении полная энергия молекулы представляет собой сумму электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер, и колебательно-вращательной энергии ядер:

$$E = E_e + E_j. \quad (9.4)$$

Основные задачи теории строения молекул сводятся к решению уравнения Шрёдингера для электронного движения

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (9.5)$$

где

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i<j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha<\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\rho_{\alpha\beta}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}}. \quad (9.6)$$

Одним из эффективных подходов решения квантовомеханической задачи для электронного движения, является *метод валентных связей*. Этот метод основан на том, что при образовании молекулы из атомов последние в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию, а силы связывания между атомами обусловлены обменом электронов между ними. Это означает, что молекулярную

волновую функцию необходимо строить исходя из волновых функций отдельных атомов, причем вблизи ядер волновая функция молекулы должна быть близка к атомной функции состояния.

## 9.2 Решение уравнения Шрёдингера для молекулы водорода (нулевое приближение)

На примере молекулы водорода, являющейся простейшей молекулой, в которой химическая связь осуществляется двумя электронами, проследим механизм квантовомеханического расчета электронных состояний. Решение этой задачи дает возможность обсудить свойства химической связи в молекулах. Схематическое изображение молекулы водорода, состоящей из двух ядер, обозначенных А и В, и двух электронов, обозначенных 1 и 2, приведено на рисунке 9.1.

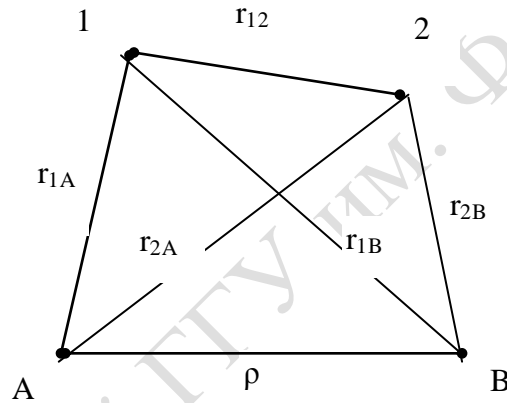


Рисунок 9.1 – Схематическое изображение молекулы водорода

Оператор Гамильтона (9.6) для молекулы водорода запишется в виде:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + \frac{e^2}{\rho} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} = \quad (9.7)$$

$$\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{12}$$

где

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{1A}} \quad (9.8)$$

– оператор Гамильтона первого электрона в поле ядра А,

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{2B}} \quad (9.9)$$

– оператор Гамильтона второго электрона в поле ядра В,

$$V_{12} = +\frac{e^2}{\rho} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} \quad (9.10)$$

– оператор энергии межатомного взаимодействия.

Уравнение Шредингера имеет вид:

$$\hat{H}\Psi(1,2) = E(\rho)\Psi(1,2). \quad (9.8)$$

Функция состояния  $\Psi$  является функцией пространственных координат обоих электронов и зависит от межъядерного расстояния  $\rho$  молекулы как от параметра.

Данная задача не имеет точного решения, поэтому собственные функции и собственные значения оператора Гамильтона ищутся методом последовательных приближений.

Рассмотрим *нулевое приближение*, в рамках которого взаимодействие между отдельными атомами водорода отсутствует, т.е.  $\rho \rightarrow \infty$ ,  $r_{1B} \rightarrow \infty$ ,  $r_{2A} \rightarrow \infty$ ,  $r_{12} \rightarrow \infty$ ; при этом электрон (1) находится у ядра А, электрон (2) – у ядра В. Тогда гамильтониан рассматриваемой системы имеет вид:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{2B}} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2. \quad (9.9)$$

Уравнение (9.8) с гамильтонианом в виде (9.9) принимает вид:

$$[\hat{H}_1 + \hat{H}_2] \Psi_0(1,2) = E_0 \Psi_0(1,2), \quad (9.10)$$

в котором переменные (1) и (2) электронов разделяются. Решение уравнения (9.10) ищем в виде

$$\Psi_0(1,2) = \Psi_A(1) \Psi_B(2), \quad (9.11)$$

$$E_0 = 2E_0. \quad (9.12)$$

Получаем два одноэлектронных уравнения:

$$\hat{H}_1 \Psi_A = E_0 \Psi_A, \quad (9.13)$$

$$\hat{H}_2 \Psi_B = E_0 \Psi_B. \quad (9.14)$$

Если электрон (2) находится у ядра А, а электрон (1) – у ядра В, то вследствие тождественности электронов (1) и (2) получаем решение, аналогичное (9.11):

$$\Psi_0(1,2) = \Psi_A(1) \Psi_B(2).$$

Условиям симметрии относительно перестановки электронов удовлетворяют симметричная  $\Psi_s$  и антисимметричная  $\Psi_a$  функции:

$$\begin{aligned}\Psi_s &= c \Psi_A \Psi_B \pm \Psi_A \Psi_B \\ \Psi_a &= c \Psi_A \Psi_B \mp \Psi_A \Psi_B\end{aligned}\quad (9.15)$$

где  $c$  – постоянный множитель.

Полученные функции являются собственными функциями гамильтониана электронного движения молекулы водорода в нулевом приближении. Энергия рассматриваемой системы в нулевом приближении определяется:

$$E \approx 2E_0. \quad (9.16)$$

### 9.3 Решение уравнения Шрёдингера для молекулы водорода (первое приближение)

В соответствии с вариационным методом нахождения приближенных решений энергия молекулы в *первом приближении* находится усреднением оператора Гамильтона (9.7) по функциям нулевого приближения:

$$E_1 = \int \Psi_A \Psi_B \pm \Psi_A \Psi_B \hat{H} \Psi_A \Psi_B \pm \Psi_A \Psi_B \pm \Psi_A \Psi_B d\tau, \quad (9.17)$$

где  $d\tau = d\tau_1 \cdot d\tau_2$  – элементарный объем в пространственных координатах первого и второго электронов.

Выражение для постоянной  $c$  определяется из условия нормировки функций состояния, взятых в виде (9.15) с учетом ортонормированности одноэлектронных функций состояния:

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}, \quad (9.18)$$

где  $S = \int \Psi_A \Psi_B d\tau_1 = \int \Psi_A \Psi_B d\tau_2$  – интеграл перекрывания.

Тогда, воспользовавшись выражениями (9.7), (9.17) и (9.18), учитывая уравнения (9.13), (9.14), для электронной энергии молекулы водорода в первом приближении получим:

$$\begin{aligned}E_1 &= \frac{1}{2(1 \pm S^2)} \int \Psi_A \Psi_B \pm \Psi_A \Psi_B \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{12} \times \\ &\times [\Psi_A \Psi_B \pm \Psi_A \Psi_B] d\tau_1 d\tau_2 = 2E_0 + \frac{K \pm A}{1 + S^2}\end{aligned}\quad (9.19)$$

Здесь

$$K = \int \Psi_A \Psi_B \frac{1}{r_{12}} \Psi_A \Psi_B d\tau_1 d\tau_2$$

– кулоновский интеграл, выражающий среднее значение энергии электростатического взаимодействия электронов и имеющий положительный знак;

$$A = \int \Psi_A \Psi_B \frac{1}{r_{12}} \Psi_A \Psi_B d\tau_1 d\tau_2$$

– обменный интеграл, отражающий степень перекрывания одноэлектронных функций, относящихся к различным ядрам молекулы и имеющий отрицательный знак.

#### 9.4 Электронная энергия молекулы водорода

Запишем выражения для энергии симметричного ( $s$ ) и антисимметричного ( $a$ ) состояний в первом приближении отдельно.

$$\begin{aligned} E_{1s} &= 2E_0 + \frac{K}{1+S^2} + \frac{A}{1+S^2}; \\ E_{1a} &= 2E_0 + \frac{K}{1-S^2} - \frac{A}{1-S^2}. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Проиллюстрируем схематически полученный для электронной энергии результат. Введем обозначения:

$$\frac{K}{1+S^2} = D_{1s}; \quad \frac{K}{1-S^2} = D_{1a}; \quad \frac{A}{1+S^2} = D_{2s}; \quad \frac{A}{1-S^2} = D_{2a}.$$

Тогда выражения (9.20) можно представить в виде

$$\begin{aligned} E_{1s} &= 2E_0 + D_{1s} + D_{2s}; \\ E_{1a} &= 2E_0 + D_{1a} - D_{2a}. \end{aligned} \quad (9.21)$$

Поскольку  $S^2 < 1$ ,  $K > 0$ , ( $D_{1s} > 0$ ,  $D_{1a} > 0$ ),  $A < 0$  ( $D_{2s} < 0$ ,  $D_{2a} < 0$ ) взаимное расположение энергетических уровней может быть отражено схематически как это показано на рисунке 9.2.

Из формул (9.20) и рисунка 9.2 видно, что  $E_{1s} < E_{1a}$ , следовательно,  $E_{1s}$  – энергия основного электронного состояния молекулы водорода,  $E_{1a}$  – энергия первого возбужденного состояния

Зависимость энергий этих состояний от межъядерного расстояния показана на рисунке 9.3. Расчеты показывают, что энергетическая кривая, соответствующая состоянию, описываемому функцией  $\Psi_s$ , имеет минимум, т.е. описывает притяжение атомов. Такое электронное состояние называется *устойчивым*. Состояние, описываемое

функцией  $\Psi_a$ , соответствует отталкиванию атомов водорода и называется *неустойчивым*.

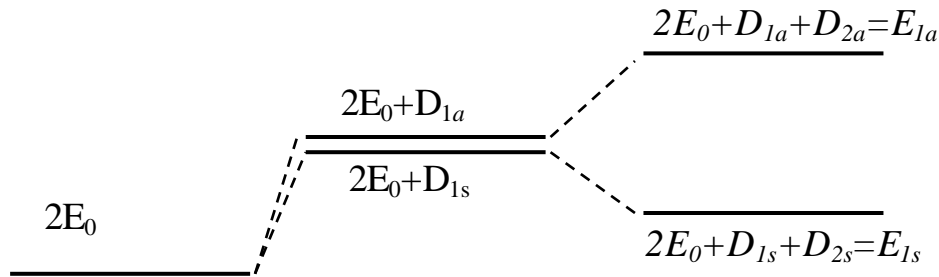


Рисунок 9.2 – Схематическое отображение энергетических уровней молекулы водорода в нулевом и первом приближении

В целом функция состояния  $\varphi$  электронного движения молекулы определяется произведением функции состояния орбитального движения  $\Psi$ , рассмотренной выше, и функции состояния спинового движения  $\sigma$ , т.е.

$$\varphi = \Psi \cdot \sigma.$$

Поскольку функция состояния  $\varphi$  должна быть антисимметрична, то основному состоянию молекулы соответствует функция

$$\varphi^{\uparrow\downarrow} = \Psi_s \cdot \sigma_a. \quad (9.21)$$

Спиновая функция  $\sigma_a$  описывает состояние с антипараллельными спинами электронов. При этом суммарное спиновое квантовое число  $S = 0$ , т.е. мультиплетность состояния  $\varkappa = 2S + 1 = 1$ , и соответствующее состояние является синглетным.

Первому возбужденному электронному состоянию соответствует функция

$$\varphi^{\uparrow\uparrow} = \Psi_a \cdot \sigma_s. \quad (9.22)$$

Спиновая функция  $\sigma_s$  описывает состояние, в котором суммарное спиновое квантовое число  $S = 1$ , т.е. мультиплетность состояния  $\varkappa = 2S + 1 = 3$ , и состояние является триплетным.

Запишем обозначения полученных состояний, пользуясь спектроскопической классификацией (см. лекцию 8). Поскольку атомы водорода, образующие молекулу, находятся в основном состоянии, их орбитальные квантовые числа  $L_1 = L_2 = 0$ . Следовательно, орбитальное квантовое число молекулы в обоих электронных состояниях равно нулю ( $L=0$ ), что соответствует  $\Lambda = |m_L| = 0$ , и состояния обозначаются  $\Sigma$ . Обе функции симметричны относительно любой плоскости, проходящей через ось молекулы, и соответствующее обозначение имеет



вид  $\Sigma^+$ . Функция  $\Psi_s$  симметрична по отношению к перестановке ядер, т.е. симметрична относительно центра инверсии, и обозначается  $\Sigma_g^+$ , функция  $\Psi_a$  – антисимметрична относительно центра инверсии и обозначается  $\Sigma_u^+$ .

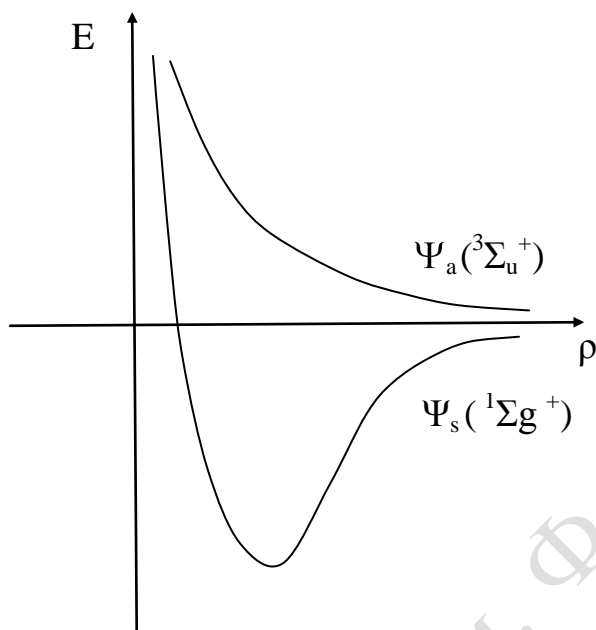


Рисунок 9.3 – Зависимости электронной энергии молекулы водорода от межъядерного расстояния

С учетом мультиплетности электронных состояний получаем: основным состоянием молекулы водорода является состояние  $^1\Sigma_g^+$  с энергией  $E_{1s}$ , пространственное распределение электронной плотности в котором описывается функцией  $\Psi_s$ . Первое возбужденное электронное состояние молекулы обозначается  $^3\Sigma_u^+$ , обладает энергией  $E_{1a}$ , и пространственное распределение электронной плотности в нем описывается функцией  $\Psi_a$  (смотри рисунок 9.3).

Воспользуемся формулами (9.15) и выразим плотность вероятности обнаружить электроны (т.е. электронную плотность) в окрестности ядер молекулы водорода.

$$\begin{aligned} \omega &\cong \Psi_A \Psi_B \Psi_A \Psi_B = \\ &= \Psi_A^2 \Psi_B^2 + 2\Psi_A \Psi_B \Psi_A \Psi_B \end{aligned}$$

Первые два слагаемых соответствуют плотности вероятности обнаружить каждый из электронов в отдельных атомах водорода. Третье слагаемое описывает дополнительную плотность вероятности, обусловленную перекрытием  $\Psi$ -функций ( $\Psi_A(1) \Psi_B(1)$ ) и ( $\Psi_A(2)$

$\Psi_B(2)$ ) электронов в межъядерной области. Как видим, в состоянии, описываемом функцией  $\Psi_s$ , электронная плотность в межъядерной области увеличивается за счет перекрывания  $\Psi$ -функций, что и приводит образованию химической связи. Для состояния  $\Psi_a$  в межъядерной области электронная плотность уменьшается по сравнению с изолированными атомами, поэтому атомы отталкиваются; и химическая связь не образуется. Мерой прочности химической связи в молекуле служат величины  $D_{1a}$  и  $D_{2a}$ , значения которых определяются преимущественно величиной обменного интеграла.

Таким образом, информация, полученная об электронных переходах и электронных состояниях молекул, является основой для анализа природы химической связи в них.

### ***Вопросы для самоконтроля***

- 1 Запишите уравнение Шрёдингера для электронного движения много атомной молекулы.
- 2 В чем состоит сущность адиабатического приближения?
- 3 Запишите формулы для функции состояния и энергии молекулы водорода в нулевом приближении.
- 4 Каков физический смысл кулоновского и обменного интегралов?
- 5 Изобразите графики зависимости электронной энергии молекулы водорода от ее межъядерного расстояния для основного и первого возбужденного состояний.
- 6 Какой величиной характеризуется прочность химической связи в молекуле водорода?

## Литература

- 1 Практикум по спектроскопии : учеб. пособие для студ. физ. фак. вузов / А. И. Акимов [и др.]. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 354 с.
- 2 Лебедева, В. В. Техника оптической спектроскопии / В. В. Лебедева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 352 с.
- 3 Мальцев, А. А. Молекулярная спектроскопия : учеб. пособие для вузов / А. А. Мальцев. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 272 с.
- 4 Казаченко, Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкости : учеб. пособие для вузов / Л. П. Казаченко – Мн.: Изд-во БГУ, 1978. – 176 с.
- 5 Бенуэлл, К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл; под ред. Е. Б. Гордона; пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
- 6 Артеменко, А. И. Практикум по органической химии : учеб. пособие для вузов / А. И. Артеменко, И. В. Тикунова, У. К. Ануфриев. – М.: Высшая школа, 2001. – 187 с.
- 7 Драго, Р. Физические методы в химии: в 2 т. Т. 1 / Р. Драго; под ред. О.А. Реутова; пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 424 с.
- 8 Драго, Р. Физические методы в химии: в 2 т. Т. 2 / Р. Драго; под ред. О. А. Реутова; пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 456 с.
- 9 Сидоренко, В. М. Молекулярная спектроскопия биологических сред: учеб. пособие для вузов / В. М. Сидоренко.– М.: Высшая школа, 2004. – 191 с.
- 10 Банкер, Ф. Симметрия молекул и спектроскопия / Ф. Банкер; пер. с англ. – М.: Мир, 2004. – 763 с.
- 11 Зайдель, А. Н. Техника и практика спектроскопии: учеб. пособие для вузов / А. Н. Зайдель, Г. В. Островская, Ю. И. Островский. – М.: Наука, 1976. – 284 с.
- 12 Кизель, В. А. Практическая молекулярная спектроскопия: учеб. пособие для вузов / В. А. Кизель.– М.: Изд-во МФТИ, 1998. – 276 с.
- 13 Минкин, В. И. Теория строения молекул: учеб. пособие для вузов / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – М.: Высшая школа, 1979. – 407 с.

Учебное издание

ШОЛОХ Валентина Григорьевна

## **СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ**

### **ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ**

**для студентов специальности**

**1-31 04 01 02 «Физика (производственная  
деятельность)»**

Подписано в печать 12.11.2009 (101). Формат 60x84 1/16. Бумага писчая № 1. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л.5,3. Уч.-изд. л.4.1. Тираж 25 экз.

Отпечатано в учреждении образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»  
246019, г. Гомель, ул. Советская, 104