

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ** — спектры поглощения, испускания или рассеяния, возникающие при *квантовых переходах* молекул из одного энергетич. состояния в другое. М. с. определяются составом молекулы, её структурой, характером хим. связи и взаимодействием с внеш. полями (и, следовательно, с окружающими её атомами и молекулами). Наиб. характерными получаются М. с. разреженных молекулярных газов, когда отсутствует *уширение спектральных линий* давлением: такой спектр состоит из узких линий с доплеровской шириной.

В соответствии с тремя системами уровней энергии в молекуле — электронной, колебательной и вращательной (рис. 1), М. с. состоят из совокупности электронных, колебат. и вращат. спектров и лежат в широком диапазоне эл.-магн. волн — от радиочастот до рентг. области спектра. Частоты переходов между вращат. уровнями энергии обычно попадают в микроволновую область (в шкале волновых чисел 0,03—30 см<sup>-1</sup>), частоты переходов между колебат. уровнями — в ИК-область (400—10 000 см<sup>-1</sup>), частоты переходов между электронными уровнями — в ви-

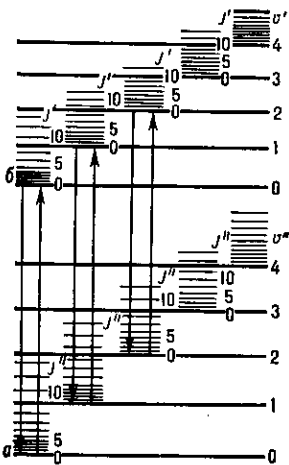


Рис. 1. Схема уровней энергии двухатомной молекулы: а и б — электронные уровни; v' и v'' — колебательные квантовые числа; J' и J'' — вращательные квантовые числа.

димую и УФ-области спектра. Это разделение условное, т. к. часто вращат. переходы попадают и в ИК-область, колебат. переходы — в видимую область, а электронные переходы — в ИК-область. Обычно электронные переходы сопровождаются и изменением колебат. энергии молекулы, а при колебат. переходах изменяется и вращат. энергия. Поэтому чаще всего электронный спектр представляет собой системы электронно-колебат. полос, причём при высоком разрешении спектральной аппаратуры обнаруживается их вращат. структура. Интенсивность линий и полос в М. с. определяется вероятностью соответствующего квантового перехода. Наиб. интенсивные линии соответствуют переходу, разрешённому *отбора правилами*. К М. с. относят также оже-спектры и рентг. спектры молекул (в статье не рассматриваются; см. *Оже-эффект, Оже-спектроскопия, Рентгеновские спектры, Рентгеновская спектроскопия*).

**Электронные спектры.** Чисто электронные М. с. возникают при изменении электронной энергии молекул, если при этом не меняются колебат. и вращат. энергии. Электронные М. с. наблюдаются как в поглощении (спектры поглощения), так и в испускании (спектры люминесценции). При электронных переходах обычно заменяется электр. дипольный момент молекулы. Электр. дипольный переход между электронными состояниями молекулы типа симметрии  $\Gamma'$  и  $\Gamma''$  (см. *Симметрия молекул*) разрешён, если прямое произведение  $\Gamma' \times \Gamma''$  содержит тип симметрии, по крайней мере одной из компонент вектора дипольного момента  $d$ . В спектрах поглощения обычно наблюдают переходы из основного (полносимметричного) электронного состояния в возбуждённые электронные состояния. Очевидно, что для осуществления такого перехода типа симметрии возбуждённого состояния и дипольного момента должны совпадать. Т. к. электр. дипольный момент не зависит от спина, то при электронном переходе спин должен сохраняться, т. е. разрешены только переходы между состояниями с одинаковой мультиплетностью (интеркомбинац. запрет). Это правило, однако, нарушается

для молекул с сильным спин-орбитальным взаимодействием, что приводит к *интеркомбинационным квантовым переходам*. В результате таких переходов возникают, напр., спектры фосфоресценции, к-рые соответствуют переходам из возбуждённого триплетного состояния в осн. синглетное состояние.

Молекулы в разл. электронных состояниях часто имеют разную геом. симметрию. В таких случаях условие  $\Gamma' \times \Gamma'' \subset \Gamma_d$  должно выполняться для точечной группы низкосимметричной конфигурации. Однако при использовании перестановочно-инверсионной (ПИ) группы такая проблема не возникает, т. к. ПИ группа для всех состояний может быть выбрана одинаковой.

Для линейных молекул симметрии  $C_{\infty v}$  тип симметрии дипольного момента  $\Gamma_d = \Sigma^+(d_z) + \Pi(d_x, d_y)$ , поэтому для них разрешены только переходы  $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ ,  $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$ ,  $\Pi \rightarrow \Pi$  и т. д. с дипольным моментом перехода, направленным по оси молекулы, и переходы  $\Sigma^+ \rightarrow \Pi$ ,  $\Pi \rightarrow \Delta$  и т. д. с моментом перехода, направленным перпендикулярно оси молекулы (обозначения состояний см. в ст. *Молекула*).

Вероятность  $B$  электр. дипольного перехода с электронного уровня  $m$  на электронный уровень  $n$ , просуммированная по всем колебательно-вращат. уровням электронного уровня  $m$ , определяется ф-лой:

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3hc^3} |M_{mn}|^2, \quad (1)$$

где

$$M_{mn} = \int \psi_{en}^* d \psi_{em} d\tau_e = \langle \psi_{em} | d | \psi_{en} \rangle - \quad (2)$$

матричный элемент дипольного момента для перехода  $n \rightarrow m$ ,  $\psi_{en}$  и  $\psi_{em}$  — волновые ф-ции электронов. Интегральный коэф. поглощения, к-рый можно измерить экспериментально, определяется выражением

$$\int K \nu d\nu = N_m B_{mn} h \nu_{nm} = \frac{8\pi^3}{3hc} N_m \nu_{nm} |M_{mn}|^2, \quad (3)$$

где  $N_m$  — число молекул в нач. состоянии  $m$ ,  $\nu_{nm}$  — частота перехода  $m \rightarrow n$ . Часто электронные переходы характеризуются силой осциллятора

$$f_{nm} = \frac{m_e h c^2 \nu_{nm}}{\pi e^2} B_{mn}, \quad (4)$$

где  $e$  и  $m_e$  — заряд и масса электрона. Для интенсивных переходов  $f_{nm} \sim 1$ . Из (1) и (4) определяется ср. время жизни возбуждённого состояния:

$$\tau_n = \frac{1}{8\pi h c \nu_{nm} B_{mn}}. \quad (5)$$

Эти ф-лы справедливы также и для колебат. и вращат. переходов (в этом случае следует переопределить матричные элементы дипольного момента). Для разрешённых электронных переходов обычно коэф. поглощения на неск. порядков больше, чем для колебат. и вращат. переходов. Иногда коэф. поглощения достигает величины  $\sim 10^3 - 10^4$  см<sup>-1</sup> атм<sup>-1</sup>, т. е. электронные полосы наблюдаются при очень низких давлениях ( $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$  мм рт. ст.) и малых толщинах ( $\sim 10 - 100$  см) слоя вещества.

**Колебательные спектры** наблюдаются при изменении колебат. энергии (электронная и вращат. энергии при этом не должны меняться). Нормальные колебания молекул обычно представляют как набор невзаимодействующих гармонич. осцилляторов. Если ограничиться только линейными членами разложения дипольного момента  $d$  (в случае спектров поглощения) или поляризуемости  $\alpha$  (в случае комбинац. рассеяния) по нормальным координатам  $Q_k$ , то разрешёнными колебат. переходами считаются только переходы с изменением одного из квантовых чисел  $\nu_k$  на единицу. Таким переходам соответствуют осн. колебат. полосы, они в колебат. спектрах наиб. интенсивны.