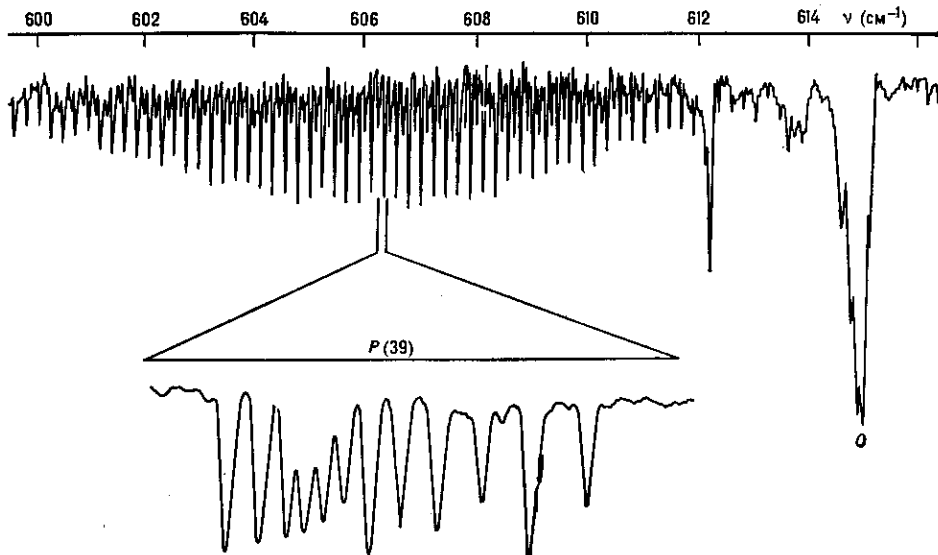


Оси, колебат. полосы линейной многоатомной молекулы, соответствующие переходам из осн. колебат. состояния, могут быть двух типов: параллельные (\parallel) полосы, соответствующие переходам с дипольным моментом перехода, направленным по оси молекулы, и перпендикулярные (\perp) полосы, отвечающие переходам с дипольным моментом перехода, перпендикулярным оси молекулы. Параллельная полоса состоит только из R - и P -ветвей, а в перпендикулярной полосе разрешена также и Q -ветвь (рис. 2). Спектр осн. полос поглощения молекулы типа симметричного волчка также состоит из \parallel и \perp полос, но вращат. структура этих полос (см. ниже) более сложная; Q -ветвь в \parallel полосе также не разрешена. Разрешённые колебат. полосы обозначают ν_k . Интенсивность полосы ν_k зависит от квадрата производной $(\partial d/\partial Q_k)^2$ или $(\partial \alpha/\partial Q_k)^2$. Если полоса соответствует переходу из возбуждённого состояния на более высокое, то её наз. горячей.

Рис. 2. ИК-полоса поглощения ν_k молекулы SF_6 , полученная на фурье-спектрометре с разрешением $0,04 \text{ см}^{-1}$; ниже показана тонкая структура линии $P(39)$, измеренная на диодном лазерном спектрометре с разрешением 10^{-4} см^{-1} .



При учёте ангармонизма колебаний и нелинейных членов в разложениях d и α по Q_k становятся вероятными и переходы, запрещённые правилом отбора по ν_k . Переходы с изменением одного из чисел ν_k на 2, 3, 4 и т. д. наз. обертонами ($\Delta \nu_k = 2$ — первый обертон, $\Delta \nu_k = 3$ — второй обертон и т. д.). Если при переходе изменяются два или более из чисел ν_k , то такой переход наз. комбинационным или суммарным (если все ν_k увеличиваются) и разностным (если нек-рые из ν_k уменьшаются). Обертонные полосы обозначаются $2\nu_k, 3\nu_k, \dots$, суммарные полосы $\nu_k + \nu_l, 2\nu_k + \nu_l$ и т. д., а разностные полосы $\nu_k - \nu_l, 2\nu_k - \nu_l$ и т. д. Интенсивности полос $2\nu_k, \nu_k + \nu_l$ и $\nu_k - \nu_l$ зависят от первых и вторых производных d по Q_k (или α по Q_k) и кубич. коэффициентов ангармонизма потенц. энергии; интенсивности более высоких переходов зависят от коэф. более высоких степеней разложения d (или α) и потенц. энергии по Q_k .

Для молекул, не имеющих элементов симметрии, разрешены все колебат. переходы как при поглощении энергии возбуждения, так и при комбинац. рассеянии света. Для молекул, имеющих центр инверсии (напр., CO_2, C_2H_4 и др.), переходы, разрешённые в поглощении, запрещены для комбинац. рассеяния, и наоборот (альтернативный запрет). Переход между колебат. уровнями энергии типов симметрии Γ_1 и Γ_2 разрешён в поглощении, если прямое произведение $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ содержит тип симметрии дипольного момента, и разрешён в комбинац. рассеянии, если произведение $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ содержит тип симметрии тензора поляризуемости. Это правило отбора приближённое, т. к. оно не учитывает взаимодействия колебат. движения с электронными и вращат. движениями. Учёт этих взаимодействий приводит к возникновению полос, запрещённых согласно чисто колебат. правилам отбора.

Изучение колебат. М. с. позволяет установить гармонич. частоты колебаний, константы ангармонизма. По колебат. спектрам проводится конформац. анализ

(см. Конформации молекулы), изучаются межмолекулярные взаимодействия. Колебат. спектроскопия — эфф. метод качеств. и количеств. спектрального анализа в химии, биологии, медицине.

Вращательные спектры формируются при квантовых переходах между вращат. уровнями энергии молекулы. Их наблюдают обычно в поглощении методами микроволновой спектроскопии, реже в испускании и комбинац. рассеянии. Для двухатомной и линейной мно-

гоатомной молекул вращат. спектры, обусловленные дипольными электрич. переходами (изменение вращат. квантового числа $\Delta J = \pm 1$), состоят из линий с частотами

$$\nu = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 \quad (6)$$

(R -ветвь; B — вращательная, D_J — центробежная постоянные, $D_J \ll B$). Вращат. спектр состоит из почти эквидистантных линий, интервал между K -рями примерно равен $2B$. Вращат. спектр молекул типа симметричного волчка также прост, в соответствии с правилами отбора для таких молекул $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0$, он состоит из линий с частотами

$$\nu = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2 \quad (7)$$

(R -ветвь). В отличие от спектров линейных молекул каждая J -линия в этом случае имеет т. н. K -структуру, соответствующую последнему члену в (7). Напр., для NH_3 $D_{JK} = -45 \text{ МГц}$ и с высокочастотной стороны каждой J -линии наблюдаются K -линии, отстоящие от линии с $K = 0$ на $90(J + 1)K^2 \text{ МГц}$. Правило отбора $\Delta K = 0$ нарушается при учёте колебательно-вращат. взаимодействия, ангармонизма и нежесткости молекулы.

Вращат. спектры молекул типа асимметричного волчка более сложны, т. к. изменения чисел K_a, K_c при квантовых переходах не ограничены правилами отбора. В отличие от молекул типа симметричного волчка, у K -рых единств. компонента дипольного момента направлена по оси симметрии, у молекул типа асимметричного волчка все 3 компонента дипольного момента могут быть отличными от нуля. Переходы, осуществляемые при взаимодействии d_a, d_b, d_c по гл. осям инерции a, b, c с электрич. вектором поля излучения, наз. переходами типа «а», «b», «с» соответственно. Эти переходы удовлетворяют след. правилам отбора по числам K_a, K_c (при условии $K_a = K_c = J$ или $J + 1$): для переходов типа «а» $\Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots; \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$; для переходов типа «с» $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots; \Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$; для переходов типа «b» $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots; \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$, а также общим для