

всех переходов правилам  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Эти правила отбора получаются только для жёсткого асимметричного волчка в результате применения  $D_2$ -симметрии; для реальной нежёсткой молекулы они нарушаются.

Для классификации вращат. переходов и соответствующих вращат. спектральных линий используются два способа. В первом указываются значения  $J, K_a, K_c$  обоих уровней, причём значения этих чисел для ниж. уровня всегда записываются справа. Напр.,  $1_{10} - 1_{11}$  означает, что  $J' = 1, K'_a = 1, K'_c = 0$  для верхнего и  $J'' = 1, K''_a = 1, K''_c = 1$  для ниж. уровня. Этот способ обозначений обычно используется для молекул типа асимметричных волчков. Для молекул типа асимметричного волчка переходы с  $\Delta J = -1, 0, +1$  обозначаются лат. буквами  $P, Q, R$  соответственно, а значения  $J$  и  $K$  указываются в скобках, напр. вращат. переход  $P(2, 1)$  (в комбинац. рассеянии разрешены также переходы с  $\Delta J = -2$  и  $+2$ , к-рые обозначаются буквами  $O$  и  $S$ ). При  $\Delta K > 0$  значение  $\Delta K$  указывают (индексом слева сверху) буквами  $o, p, q, r, s$  для  $\Delta K = -2, -1, 0, +1, +2$  соответственно.

Во вращат. спектрах обычно наблюдаются сотни и даже тысячи линий, из частот к-рых с высокой точностью (до 1 КГц) определяются величины вращат. и центробежных констант молекул, к-рые используются при построении *потенциальных поверхностей* молекул. В случае нежёстких молекул, имеющих неск. равновесных конфигураций, наблюдаются туннельные расщепления вращат. линий, по к-рым определяются высота и форма барьеров на потенц. поверхности.

**Колебательная структура электронных спектров.** Поверхности потенц. энергии и соответствующие им системы колебат. уровней разл. электронных состояний могут существенно отличаться друг от друга, поэтому колебат. структура электронных переходов подчиняется довольно сложным правилам отбора и электронно-колебат. спектр сильно отличается от чисто колебат. спектра. Тем не менее осн. особенности колебат. структуры поддаются не только качеств., но и количеств. анализу. Теоретич. основой этого анализа является *Франка — Кондона принцип*, позволяющий предсказывать распределение интенсивностей полос колебат. структуры.

Рассмотрим переход между двумя электронными состояниями  $e'$  и  $e''$  двухатомной молекулы, потенц. ф-ции  $V(h)$  к-рых смещены друг относительно друга (рис. 3).

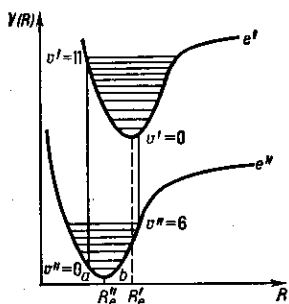


Рис. 3. Схема электронных ( $e'$  и  $e''$ ) и колебат. уровней энергии двухатомной молекулы и образование электронно-колебат. полос ( $R'_e, R''_e$ ) в соответствии с принципом Франка — Кондона.

чительно быстрее. Электронный переход происходит столь быстро, что за время перехода ядра остаются в тех же поворотных точках, и поэтому наиб. вероятный путь перехода должен быть вертикальным, при этом колебат. квантовое число может изменяться, вообще говоря, на любую величину.

Электронно-колебат. система полос двухатомной молекулы состоит из прогрессий и секвенций. Если все молекулы находятся в осн. электронно-колебат. состоянии ( $e'' = 0, v'' = 0$ ), то в спектре поглощения могут наблюдаться переходы из этого состояния на все возбуждённые состояния  $e'v'$ . Совокупность этих полос наз. ( $v'' = 0$ )-прогрессией (рис. 4, а, б). Аналогично пере-

ходы из состояния с  $v'' = 1$  на все верх. состояния образуют ( $v'' = 1$ )-прогрессию и т. д. В то же время переходы из верх. состояний  $e'v'$  на все ниж. состояния (испускание) наз.  $v''$ -прогрессиями. В гармонич. приближении для обоих состояний эти прогрессии состоят из равноотстоящих полос с частотами  $\nu_0 + \omega'v'$  (для  $v'$ -прогрессии) и  $\nu_0 - \omega''v''$  (для  $v''$ -прогрессии). Если частоты колебания  $\omega$  в верх. ( $\omega'$ ) и ниж. ( $\omega''$ ) состояниях отличаются не сильно, то переходы с одинаковым

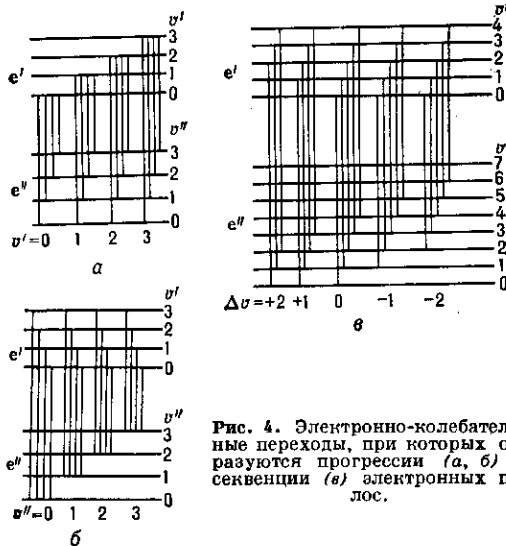


Рис. 4. Электронно-колебат. переходы, при которых образуются прогрессии (а, б) и секвенции (в) электронных полос.

значением  $\Delta v = v' - v''$  дают близкорасположенные полосы, к-рые составляют секвенцию (рис. 4, в).

Обычно частоты (или волновые числа) электронно-колебат. полос заносят в таблицу Деландра, к-рая строится таким образом: строки нумеруют значениями  $v'$ , а столбцы — значениями  $v''$ ; полосы по строке образуют  $v'$ -прогрессию, а полосы по столбцу —  $v''$ -прогрессию. Если объединить клетки этой таблицы, содержащие наиб. интенсивные полосы кривой, то получается нек-рая парабола, симметричная относительно гл. диагонали таблицы; она наз. параболой Кондона. Чем шире парабола Кондона, тем больше отличаются друг от друга потенц. ф-ции верх. и ниж. электронных состояний.

В случае многоатомных молекул при электронном переходе одновременно изменяются квантовые числа неск. колебаний. Поэтому полосы относятся к многомерным прогрессиям и секвенциям, т. к. теперь для каждого колебания возможны серии прогрессий, соответствующие разл. значениям квантовых чисел остальных колебаний.

В случае симметричных многоатомных молекул принцип Франка — Кондона ограничивает возможные переходы между колебат. уровнями энергии верх. и ниж. электронных состояний. Согласно этому принципу, не только электронный переход  $e' - e''$  должен быть разрешённым, но и т. н. фактор Франка — Кондона должен быть инвариантным относительно всех операций группы симметрии молекулы, т. е. колебат. уровни  $v'$  и  $v''$  должны относиться к одному и тому же типу симметрии. В частности, если все молекулы находятся в осн. полностью симметричном вибронном состоянии, то в спектре поглощения должны наблюдаться только прогрессии полос полностью симметричных колебаний, а полосы всех остальных колебаний будут запрещёнными. Для антисимметричных колебаний  $\nu_k$  типа  $A_2, B_1, A''$  и т. д. уровни с чётным  $\nu_k$  полностью симметричны, а уровни с нечётным  $\nu_k$  антисимметричны. Поэтому если переход осуществляется с нек-рого уровня такого колебания, то будут разрешены только полосы секвенций с чётным  $\Delta \nu_k$  ( $\Delta \nu_k = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ ).