

Эти правила, справедливые только в приближении Франка — Кондона, нарушаются, и многие из запрещённых переходов можно наблюдать. Гл. причина нарушения принципа Франка — Кондона — электронно-колебат. взаимодействия, в результате к-рых приближение Борна — Оппенгеймера становится неприменимым. Кроме того, электронный дипольный момент перехода в этом случае зависит от нормальных координат. Эти обстоятельства приводят к тому, что правило отбора по типам симметрии вибранных уровней становится менее жёстким, а именно: дипольный переход между вибранными состояниями типов симметрии  $\Gamma'_{ev}$  и  $\Gamma''_{ev}$  разрешён, если прямое произведение  $\Gamma'_{ev} \times \Gamma''_{ev}$  содержит тип симметрии по крайней мере одной из компонент электрич. дипольного момента:

$$\Gamma'_{ev} \times \Gamma''_{ev} \subset \Gamma_d. \quad (8)$$

Это правило можно переформулировать: произведение волновых ф-ций нач. и конечного состояний  $\psi_v^*, \psi_v''$  может быть неполносимметричным по отношению к тем операциям симметрии, относительно к-рых неполносимметрично произведение  $\psi_e^*, d \psi_e''$ . Др. словами, запрещённый электронный или вибранный переход может стать активным, если типы симметрии  $\psi_v^*, \psi_v''$  и  $\psi_e^*, d \psi_e''$  совпадают.

В электронных спектрах молекул часто наблюдаются запрещённые электронно-колебат. полосы. Напр., электронный переход  $B_{2u} - A_{1g}$  в молекуле бензола (точечная группа симметрии  $D_{6h}$ ), запрещённый по чисто электронному правилу отбора  $\Gamma'_e \times \Gamma'_e \subset \Gamma_d$ , может происходить в соответствии с более точным правилом (8), если возбуждены колебания типов  $b_{1g}$  и  $e_{2g}$ , т. к.  $\psi_e^*, d_2 \psi_e''$  и  $\psi_e^*, d_{x,y} \psi_e''$  относятся к типам симметрии  $B_{1g}$  и  $E_{2g}$  соответственно. Действительно, в спектре поглощения бензола наблюдается довольно сильная система полос ок. 2600 Å с колебат. структурой, характерной для перехода  $B_{2u} - A_{1g}$ .

Вращательная структура колебательных спектров. В газовой фазе при комнатной темп-ре вращат. уровни энергии молекул заселены в соответствии с *Больцмана распределением*. Поэтому изменение колебат. энергии сопровождается изменением вращат. энергии. Полосы поглощения двухатомных молекул состоят из двух ветвей — *R* и *P*, соответствующих переходам с  $\Delta J = +1$ ,  $\Delta J = -1$ ; *Q*-ветвь ( $\Delta J = 0$ ) запрещена.

Колебат. переходы высокосимметричных молекул часто запрещены по чисто колебат. правилам отбора, но их вращат. структура разрешается вследствие эффектов колебательно-вращат. взаимодействия. Напр., в ИК-спектре поглощения метана ( $CH_4$ ) из четырёх осн. полос  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4(F_2)$  в соответствии с колебат. правилами отбора разрешены только полосы  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . Кориолисово взаимодействие колебания  $\nu_3$  с колебаниями  $\nu_3$  и  $\nu_4$  приводит к активизации полосы  $\nu_2$ , а эффекты колебательно-вращат. взаимодействия более высокого порядка активизируют и полосу  $\nu_1$ , хотя чисто колебат. полосы  $\nu_1$  и  $\nu_2$  ( $J = 0$ ) остаются запрещёнными.

Вращат. структуру колебат. полос обычно исследуют методами *Фурье спектроскопии*, *лазерной спектроскопии*, двойного ИК — МВ-резонанса и др.; эти методы обеспечивают спектральное разрешение  $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  и лучше и позволяют полностью (для лёгких молекул) или частично разрешить структуру полос. Каждая полоса наблюдается в виде сотен и даже тысяч вращат. линий. Существуют эфф. теоретич. методы для моделирования такого большого массива линий. Из частот переходов определяются величины молекулярных параметров, к-рые затем используются при построении потенц. поверхности и при расчёте частот линий в др. участках спектра.

Интенсивность отд. линий полосы и интегральная интенсивность всей полосы несут информацию о строении молекул и используются в молекулярном спектральном анализе. Относит. интенсивность линий используется обычно для идентификации линий. Интегральная интенсивность осн. полосы зависит гл. обр. от первой производной дипольного момента молекулы по данной нормальной координате. Интегральные интенсивности обертонов и составных полос зависят от более высоких производных дипольного момента по нормальным координатам и от коэф. ангармонизма. Кроме того, интенсивности отд. линий вследствие эффектов колебательно-вращат. взаимодействия зависят от определ. комбинаций дипольного момента и его производных. Поэтому измеряемые величины интенсивности линий и полос дают ценную информацию о функции дипольного момента.

Помимо дипольных переходов иногда удаётся наблюдать также переходы, обусловленные изменением квадратного момента молекулы. Так, дипольные колебательно-вращат. спектры гомоядерных двухатомных молекул строго запрещены, но они имеют квадратный момент, при изменении к-рого возникают квадратурные спектры. Такие спектры наблюдались для молекул  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $O_2$  и др.

Вращательная структура электронных спектров. Согласно принципу Франка — Кондона, при разрешённом электронном переходе тип симметрии колебат. уровня энергии не изменяется, вращат. структура вибранный полосы определяется гл. обр. типом электронного перехода. В частности, вращат. структура электронного перехода  ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$  двухатомной или линейной многоатомной молекулы состоит, как и в случае чисто колебат. спектра, из *P*- и *R*-ветвей, соответствующих вращат. переходам с  $\Delta J = -1$  и  $+1$  соответственно. В случае переходов  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ ,  ${}^3\Sigma - {}^3\Sigma$  и т. д. *J* заменяется на *N*. Если при этом спин-орбитальное взаимодействие невелико, а дублетное, триплетное и т. д. расщепления отсутствуют, то вращат. структура этих переходов будет такая же, как и перехода  ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$ . Все эти переходы связаны с проекцией электрич. дипольного момента на ось *z* и не имеют *Q*-ветви, т. к.  $K = \Lambda = 0$ . Переходы же с изменением  $\Lambda$  ( $\Pi - \Sigma$ ,  $\Delta - \Pi$  и т. д.) связаны с проекциями  $d_x$  и  $d_y$  ( $\perp$  переходы) и имеют интенсивные *Q*-ветви. Эффекты  $\Lambda$ -удвоения, спиновое расщепления и др. проявляются в спектре и приводят к расщеплению *P*-, *Q*- и *R*-ветвей на подветви, причём картина расщепления зависит от того, какие взаимодействия преобладают или к какому случаю Хунда (см. *Молекула*) относятся рассматриваемые состояния. Напр., если  ${}^2\Pi$ -состояние относится к случаю «b», то в полосе перехода  ${}^2\Pi - {}^2\Pi$  наблюдается простое удвоение *P*-, *Q*-, *R*-ветвей, а если состояние  ${}^2\Pi$  относится к случаю «a», то эта полоса состоит из двух подполос,  ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$  и  ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$ , каждая из к-рых состоит из трёх ветвей.

Т. к. величины молекулярных констант (*B*, *D<sub>J</sub>* и т. д.) в разл. электронных состояниях могут сильно отличаться друг от друга, структура *P*-, *Q*-, *R*-ветвей электронных полос может сильно отличаться от структуры этих ветвей в чисто колебат. полосах. Именно этим обусловлена более сильная сходимость линий и образование кантов (резких краёв) полос в электронных спектрах, при  $B' < B''$  образуется *V*Ч-конт *R*-ветви (красное оттенение полосы), а при  $B' > B''$  образуется *Н*Ч-конт *P*-ветви (фиолетовое оттенение полосы). Образование кантов лучше всего иллюстрируется диаграммой Фортра, т. е. зависимостью *J* от частоты перехода (рис. 5), к-рая оказывается полезной для идентификации отд. линий.

Анализ вращат. структуры вибранных полос нелинейных многоатомных молекул намного сложнее. Практически для каждого типа полос нужно вводить свою модель взаимодействий. Отметим, что если данный вибранный переход запрещён в соответствии с вибранным