

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.Ф. Штанько

**ВВЕДЕНИЕ В АТОМНУЮ
И МОЛЕКУЛЯРНУЮ СПЕКТРОСКОПИЮ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 531.184+539.194(075.8)

ББК 22.38я73

Ш87

Штанько В.Ф.

Ш87

Введение в атомную и молекулярную спектроскопию: учебное пособие / В.Ф. Штанько. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 164 с.

ISBN 5-98298-357-8

В учебном пособии рассмотрены вопросы систематики атомных спектров, изложены основы векторной модели атома и ее применения для интерпретации атомных спектров, даны понятия вероятностей переходов и правила отбора для квантовых переходов, основные представления о формировании электронных, колебательных и вращательных спектров молекул.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Неразрушающий контроль» и предназначено для студентов, обучающихся по специальности 200203 «Опτικο-электронные приборы и системы».

УДК 531.184+539.194(075.8)

ББК 22.38я73

Рецензент

Доктор физико-математических наук
заведующий лабораторией газовых лазеров ИСЭ СО РАН РФ

В.Ф. Лосев

ISBN 5-98298-357-8

© ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», 2008

© Штанько В.Ф., 2008

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2008

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных явлений, сопровождающих прохождение электрического тока через газ, является испускание данным объемом газа электромагнитного излучения в оптическом диапазоне длин волн. Именно это свойство электрического тока в газе положено в основу его практического использования в качестве источника излучения.

Испускание электромагнитного излучения – один из взаимосвязанных элементарных процессов, протекающих в плазме газового разряда. Спектр излучения является фундаментальной характеристикой атома. Поэтому спектроскопическим методам исследования плазмы часто отдается предпочтение. С другой стороны, во время спектральных измерений отсутствует возмущающий эффект, который присутствует практически всегда при зондовых измерениях. Кроме того, измеренные калиброванные спектры содержат значительный объем информации о состоянии плазмы. В частности, сам факт присутствия линий дает информацию о состоянии возбуждения или ионизации атомов, профиль линии – сведения о кинетической температуре излучающего атома, полная энергия излучения в линии позволяет сделать заключение о температуре возбуждения и плотности излучающих частиц данного сорта и т. д.

Не менее важную роль играют спектроскопические методы при исследовании свойств твердых тел, используемых в качестве рабочих сред в источниках излучения. Данные методы позволяют получать информацию о структуре собственных энергетических зон диэлектриков и полупроводников, валентном состоянии и параметрах уровней примесных центров, симметрии кристаллического поля, что особенно важно при разработке активных сред лазеров, фотолюминофоров.

Понимание обширного круга вопросов, связанных с преобразованием энергии в разнообразных источниках излучения, требует знакомства с современными представлениями о структуре и свойствах атома. В предлагаемом учебном пособии излагаются основные модельные представления о строении атома, анализ энергетической структуры атома, способы применения векторной модели в атомной спектроскопии. Рассмотрены электронная конфигурация и оптические спектры атомов, представлена систематика термов атомов и ее зависимость от заполнения электронных состояний. Продуктивность векторной модели атома продемонстрирована на примерах расщепления спектральных линий в магнитном поле.

1. РАЗВИТИЕ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ АТОМА

1.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В АТОМНЫХ СПЕКТРАХ

Прежде чем рассматривать современные модели строения атомов и их оптические свойства, рассмотрим кратко историю развития данных вопросов. Еще до создания первых моделей атома было установлено, что атомы излучают, так называемый, линейчатый спектр, т. е. спектр, состоящий из набора узких интервалов длин волн, в которых происходит излучение. Было установлено, что линии в атомных спектрах располагаются не беспорядочно, но во многих случаях составляют определенные группы или серии. При этом положение линии в серии четко определено. Так, швейцарский физик И. Бальмер открыл, что длины волн в видимой и близкой ультрафиолетовой (УФ) части спектра водорода могут быть представлены простой формулой:

$$\lambda = \lambda_0 n^2 / n^2 - 4, \quad (1.1)$$

где λ_0 – постоянная; $n = 3, 4, 5 \dots$

Сразу заметим, что длина волны в выражении (1.1) является функцией целочисленного аргумента n , принимающего ряд значений от 3 до ∞ .

Формуле Бальмера можно придать более простой вид, если вместо длины волн характеризовать спектральные линии частотами или пропорциональными им величинами – волновыми числами. Волновым числом называется число длин волн, укладывающихся в один сантиметр:

$$\nu = 10^8 / \lambda_\nu, \quad (1.2)$$

где λ_ν – длина волны, отнесенная к вакууму, Å. При переходе к воздуху, $\lambda_a = \lambda_\nu / \mu$, где μ – коэффициент преломления воздуха.

С учетом выражения (1.2) формула (1.1) принимает вид

$$\nu = R(0,25 - n^{-2}), \quad (1.3)$$

где R – постоянная Ридберга.

Позднее в спектре водорода были открыты другие серии и оказалось, что для всех серий справедлива обобщенная формула И. Бальмера:

$$\nu = R(m^{-2} - n^{-2}), \quad (1.4)$$

где $m = 1, 2, 3 \dots$; $n = (m + 1), (m + 2) \dots$

Далее шведскому физiku И. Ридбергу удалось показать, что не только в спектре водорода, но и в спектрах других элементов, прежде всего щелочных металлов, линии спектра образуют закономерные серии. Волновые числа или частоты могут быть представлены в виде разности двух функций от целочисленных аргументов n_1 и n_2 :

$$\nu = T_1(n_1) - T_2(n_2), \quad (1.5)$$

где $T_1(n_1)$ – величина, постоянная для данной серии; $T_2(n_2)$ – переменная величина.

Значения функций $T_1(n_1)$ и $T_2(n_2)$ носят название спектральных термов. Сравнивая формулу (1.3) с выражением (1.5), имеем для Бальмеровской серии водорода:

$$T_1(n_1) = R / 2^2; T_2(n_2) = R / n^2. \quad (1.6)$$

В спектрах щелочных металлов были обнаружены отдельные серии, внешне похожие на серию Бальмера. Ридберг попытался придать спектральным термам вид, аналогичный тому, который они имеют для водорода, а именно:

$$T(n) = R / (n + \alpha)^2, \quad (1.7)$$

где R – постоянная Ридберга; n – целое число; α – некоторая поправка.

У щелочных металлов Ридбергом было установлено существование трех спектральных серий. Эти серии получили названия: 1) главная; 2) 1-я побочная; 3) 2-я побочная. Они представлены следующими сериальными формулами:

$$\begin{aligned} \text{главная серия } \nu &= A - R / (n + 0)^2 \quad (n = 2, 3, 4\dots); \\ \text{1-я побочная серия } \nu &= B - R / (n + \alpha)^2 \quad (n = 3, 4, 5\dots); \\ \text{2-я побочная серия } \nu &= B - R / (n + s)^2 \quad (n = 2, 3, 4\dots). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Позднее у щелочных металлов в инфракрасной части спектра была открыта еще одна серия, которая получила название серии Бергмана.

1.2. ПЛАНЕТАРНАЯ МОДЕЛЬ Э. РЕЗЕРФОРДА

В 1881 г. был опубликован доклад английского физика Дж. Стони «О физических единицах природы», где автор высказал идею о том, что электричество разделяется на элементарные количества. Позже, в 1891 г., Стони предложил ввести термин «электрон». В каждом атоме может быть несколько элементарных зарядов. В 1897 г. электронная гипотеза получила экспериментальное подтверждение в исследованиях Э. Вихерта и Дж. Томпсона. С этого времени был предложен ряд электронных моделей атомов и молекул. Положение изменилось только после работ Э. Резерфорда. В 1906 г. Э. Резерфорд заметил, что при прохождении узкого пучка α -частиц через тонкий слюдяной листок пучок немного расширяется. Позже при изучении прохождения α -частиц через тонкие металлические пленки было установлено, что часть α -частиц отражается от пленки. Это явилось следствием того, что в атоме есть положительно заряженная массивная сердцевина – ядро, занимающее небольшой объем и отбрасывающее положительно заряженные α -частицы,

если те попадали в него. В 1911 г. Резерфорд опубликовал статью, в которой сформулировал концепцию планетарного атома, или, другое наименование, ядерную модель атома. Согласно этой модели, атом состоял из тяжелого, положительно заряженного ядра (размеры которого малы по сравнению с размерами атома) и вращающихся вокруг него электронов.

На основе результатов по рассеянию α -частиц тонкой металлической фольгой представлялось возможным определить максимальные размеры ядра атома. Очевидно, это будет при лобовом (центральной) ударе. В этом случае наименьшее расстояние между α -частицей и ядром будет определяться из равенства начальной кинетической энергии α -частицы $E_k = m v_0^2 / 2$, ее потенциальной энергии в электрическом поле ядра в точке наибольшего сближения (в момент остановки α -частицы). При начальной энергии α -частицы $E_k = 4,5$ МэВ для ядра золота ($z = 79$) находим

$$d = 2 e^2 z / E_k = 5 \cdot 10^{-12} \text{ см}, \quad (1.9)$$

Таким образом, при размерах атома 10^{-8} см, размер ядра не превышает величины $5 \cdot 10^{-12}$ см, т. е. на 4 порядка меньше. Заряд ядра равен ze , где e – заряд электрона, а z – зарядовое число элемента, равное его порядковому номеру в периодической системе Менделеева.

Формулируя ядерную модель, Резерфорд отмечал, что «вопрос об устойчивости предлагаемого атома на этой стадии не следует подвергать рассмотрению ... Устойчивость окажется, очевидно, зависящей от тонких деталей структуры атома и движения составляющих его заряженных частей».

Предупреждение это было ненапрасным. С позиции классической физики, атом Резерфорда существовать не мог, т. к. электроны, по законам электростатики, не могли находиться в покое, а, ускоренно двигаясь, они должны были излучать энергию и, в конце концов, падать на ядро. Таким образом, сложилась противоречивая ситуация: экспериментальные данные говорили в пользу ядерной (планетарной) модели атома, тогда как согласно известным физическим законам, такой атом существовать не мог. Выход был найден Н. Бором, теория которого опиралась на модель Э. Резерфорда, эмпирически установленные закономерности в атомных спектрах и гипотезу М. Планка.

1.3. ТЕОРИЯ НИЛЬСА БОРА

Большое влияние на формирование теории атома водорода Н. Бора оказала гипотеза М. Планка, доложенная им на заседании Немецкого физического общества в 1900 г. Занимаясь проблемой поиска единой формулы распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела,

М. Планк пришел к выводу, что проблема может быть решена, если допустить, что энергия испускается не непрерывно, а отдельными порциями (квантами), причем энергия одного кванта (E) равна

$$E = h\nu, \quad (1.10)$$

где ν – частота излучения, а h – некая универсальная постоянная, названная впоследствии постоянной Планка, $h = 6,62559 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Теория Н. Бора, использующая гипотезу М. Планка, была основана на следующих постулатах.

В изолированном атоме существуют такие состояния движения электрона, в которых он не излучает энергию. Эти состояния называются стационарными. Каждое такое состояние характеризуется определенной энергией E_n , где n – целое число, нумерующее возможные стационарные состояния.

Переход электрона из одного стационарного состояния (с большей энергией E_n) в другое (энергия которого E_k меньше) сопровождается испусканием кванта монохроматического излучения, частота которого определяется следующим условием:

$$E_n - E_k = h\nu. \quad (1.11)$$

Атом способен поглощать квант излучения, если энергия этого кванта в точности равна разности энергии каких-либо двух стационарных состояний атома.

Здесь следует обратить внимание на совершенно неклассический характер этих постулатов. С одной стороны, Н. Бор ввел чуждые классике представления о квантованных переходах и стационарных состояниях, которые, согласно электродинамическим законам, не могли появиться в системе «электрон–ядро», а с другой – он нарушил привычную взаимосвязь между частотой излучения и частотой вращения движущегося заряда (электрона).

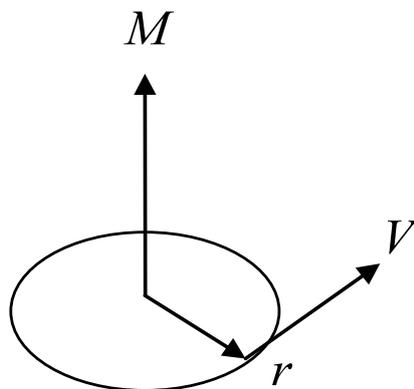


Рис. 1.1. К определению момента количества движения в классической механике

Для определения размеров стационарных орбит (которые Бор по началу рассматривал как круговые) датский физик предположил, что момент импульса электрона (M) квантуется, т. е., как и энергия, принимает лишь вполне определенные значения, кратные постоянной Планка:

$$M = n \cdot h / 2\pi. \quad (1.12)$$

Для плоской круговой орбиты $M = m \cdot v \cdot r$ (см. рис. 1.1), и тогда

$$m \cdot v \cdot r = n \cdot h / 2\pi. \quad (1.13)$$

Это условие выделяет из всех возможных круговых орбит только определенные, названные Бором разрешенными, или стационарными. Используя равенство центростремительной и кулоновской сил, получаем систему уравнений:

$$m \cdot v \cdot r = n \cdot h / 2\pi, \quad (1.14)$$

$$m \cdot v^2 / r = z \cdot e^2 / r^2. \quad (1.15)$$

Отсюда получаем значение энергии стационарных состояний E_n и радиуса r_n

$$E_n = -m \cdot z^2 \cdot e^4 / 2\hbar^2 \cdot n^2; \quad (1.16)$$

$$r_n = \hbar^2 \cdot n^2 / m \cdot e^2, \quad (1.17)$$

где z – заряд ядра; для водорода $z = 1$ и $\hbar = h / 2\pi = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Из формулы (1.16) следует, что энергетические состояния атома водорода образуют определенную последовательность (энергетические уровни). Состояние, отвечающее значению $n = 1$, называется основным или нормальным; все остальные состояния ($n > 1$) называются возбужденными. По мере возрастания n -уровни сближаются. При $n \rightarrow \infty$, $E_n \rightarrow 0$, а $r_n \rightarrow \infty$, что соответствует свободному состоянию электрона. Энергия, необходимая для отрыва электрона и перемещения его на расстояние $r_n \rightarrow \infty$ (энергия ионизации), равна

$$E_\infty - E_1 = E_i = -13,6 \text{ эВ.}$$

Сопоставление результатов теории Н. Бора с эмпирической закономерностью расположения линий в спектре дает следующее. В общем случае атомная система, состоящая из ядра и одного электрона, переходя из стационарного состояния с n_k в состояние с n_i согласно выражению (1.16), испускает линию с частотой

$$\nu = (m \cdot z^2 \cdot e^4 / 4\pi \cdot \hbar^3) \cdot (n_i^{-2} - n_k^{-2}), \quad (1.18)$$

Введем постоянную $R = m \cdot e^4 / 4\pi \cdot \hbar^3$, тогда, переходя к волновым числам, имеем

$$\nu = R \cdot z^2 \cdot (n_i^{-2} - n_k^{-2}). \quad (1.19)$$

При $z = 1$ и $n_i = 2$ эта формула точно совпадает с водородной формулой Бальмера (1.3). Если $n_i = 1$, то получаем формулу для частот серий Лаймана, которая была обнаружена экспериментально после того, как Н. Бор предсказал ее существование. И, наконец, при $n_i = 3$ получаем серии Пашена.

Существенный вклад в развитие теории Бора внес А. Зоммерфельд, который разработал представление об эллиптических орбитах, введя для них соответствующее условие квантования для моментов импульсов стационарных состояний в виде

$$\oint p \cdot dq = n \cdot h, \quad (1.20)$$

где p – импульс; q – координаты электрона.

Не останавливаясь подробно на теории Зоммерфельда, отметим только, что она описывала движение электрона с помощью двух квантовых чисел – главного (n) и орбитального (l) – и учитывала возможность различной ориентации плоскости орбиты электрона в пространстве. Более детальные сведения можно получить в работе С.Э. Фриша [1].

Несомненно, теория Бора–Зоммерфельда явилась крупнейшим достижением физики. Однако с момента создания этой теории были ясны и ее недостатки. Так, она приводила к существенным трудностям при описании электронной структуры многоэлектронных атомов; не могла объяснить дублетный характер спектров щелочных металлов и более сложный, так называемый, мультиплетный характер более сложных атомов и т. д.

По мере возрастания числа трудностей при объяснении экспериментальных результатов с использованием теории Бора–Зоммерфельда становилось очевидным, что она является лишь переходным этапом на пути создания теории микромира и необходимо дальнейшее углубление представлений о природе вещества.

Таким образом, сложилась противоречивая ситуация: экспериментальные данные говорили в пользу ядерной (планетарной) модели атома, тогда как согласно известным физическим законам, такой атом существовать не мог. Выход найден Н. Бором, теория которого опиралась на модель Э. Резерфорда, эмпирически установленные закономерности в атомных спектрах и гипотезу М. Планка.

2. АТОМ С ПОЗИЦИЙ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

2.1. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Прежде чем рассматривать создание уравнения Шредингера, остановимся на некоторых важных результатах в изучении свойств микро-частиц. Начнем с описания следующего эксперимента. Электроны определенной энергии, вылетая из источника, проходят через малые отверстия в поставленной на их пути преграде, а затем попадают на фото-пластинку, где оставляют след. После проявления фотопластинки на ней можно увидеть совокупность чередующихся светлых и темных колец, т. е. дифракционную картину, которая представляет сложное явление, включающее как собственно дифракцию (огибание волной препятствия), так и интерференцию (наложение) волн. Не останавливаясь на детальном анализе этих явлений, отметим лишь следующее: и дифракция, и интерференция, наблюдаемые в подобных экспериментах с электронами, говорят о наличии у них (и, вообще, у микро-частиц) волновых свойств, ибо только волны способны огибать препятствия и налагаться друг на друга в местах встречи.

Математическое пояснение.

Оператором называют правило, с помощью которого одной функции f может быть сопоставлена другая f . Символически это записывается следующим образом:

$$f = \hat{L} \cdot \phi \quad (2.1)$$

Оператор обозначается буквой со «шляпкой». Например, функции x^2 можно сопоставить функцию $2x$ с помощью оператора дифференцирования:

$$2x = \frac{d}{dx}(x^2). \quad (2.2)$$

Если для произвольного оператора \hat{L} и функции ψ ($\psi \neq 0$) выполняется соотношение

$$\hat{L}\psi = L\psi, \quad (2.3)$$

где L – некоторое число, в общем случае комплексное, то ψ называется собственной функцией, а L – собственным значением оператора \hat{L} . Формула (2.3) называется в этом случае уравнением на собственные значения. Совокупность собственных значений оператора называют его спектром.

Линейным называют оператор, удовлетворяющий следующему условию:

$$\hat{L}(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 \hat{L} \psi_1 + c_2 \hat{L} \psi_2, \quad (2.4)$$

где c_1 и c_2 – вещественные или комплексные числа. Операторы и их собственные функции могут быть комплексными, т. е. включать в себя мнимую единицу $i = \sqrt{-1}$. Но физические величины вещественны, и поэтому им должны соответствовать только операторы с вещественными собственными значениями. Это налагает на операторы дополнительное условие – они должны быть *самосопряженным* и или *эрмитовыми*. Оператор называется эрмитовым, если выполняется следующее соотношение:

$$\int \psi^* \hat{L} \psi dv = \int \psi (\hat{L} \psi)^* dv = \int \psi \hat{L}^* \psi^* dv. \quad (2.5)$$

При решении уравнения (2.3) возможно два случая: либо каждому собственному значению L_n отвечает одна собственная функция ψ_n , либо некоторым (или всем) собственным значениям отвечает больше одной собственной функции; в этом случае говорят, что собственное значение f кратно вырождено:

$$L_{n+1} \leftrightarrow \psi_{n+1}, \psi_{n+2} \dots \psi_{n+f}. \quad (2.6)$$

Операторы координат. Эти операторы самые простые: они представляют собой умножение функции на эту координату

$$\psi \hat{x}(x, y, z) = x \psi(x, y, z) \quad (2.7)$$

или

$$\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z. \quad (2.8)$$

Оператор физической величины, являющийся функцией только от координат, например, оператор потенциальной энергии $\hat{U}(x, y, z)$, есть также оператор умножения:

$$\hat{U} = U(x, y, z). \quad (2.9)$$

Оператор импульса. Декартовым координатам импульса в квантовой механике отвечают следующие операторы:

$$\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \hat{P}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; \hat{P}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (2.10)$$

Компоненты оператора импульса образуют вектор

$$\hat{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) = -i\hbar \nabla. \quad (2.11)$$

Оператор момента импульса определяется следующей формулой в следующем виде:

$$\hat{M} = [\hat{r} \cdot \hat{p}]; \quad (2.12)$$

или в компонентах по координатам:

$$\hat{M}_x = -i\hbar(y\partial / \partial x - z\partial / \partial y); \quad (2.13)$$

$$\hat{M}_y = -i\hbar(z\partial / \partial x - x\partial / \partial z);$$

$$\hat{M}_z = -i\hbar(x\partial / \partial y - y\partial / \partial x).$$

Часто оператор проекции момента на ось квантования Z удобно выразить в сферических координатах (рис. 2.1). Тогда он после преобразований принимает простой вид:

$$\hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (2.14)$$

Стационарное уравнение Шредингера. Следует отметить, что уравнение Шредингера, как и основные законы термодинамики, нельзя вывести из каких-либо общих физических принципов. Однако, исходя из классического выражения для энергии, при помощи ряда правил можно прийти к уравнению Шредингера.

Для простоты рассмотрим материальную точку массой m , движущуюся в постоянном (не зависящем от времени) внешнем поле вдоль оси X . Такая система удовлетворяет закону сохранению энергии и называется консервативной.

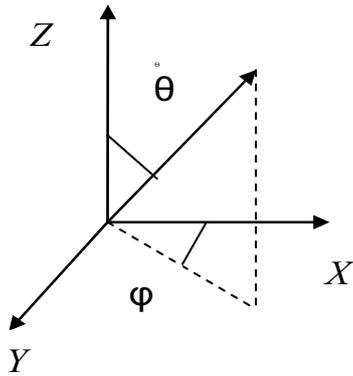


Рис. 2.1. Связь между сферическими и декартовыми координатами (dV – элемент объема):

$$0 \leq r < \infty; 0 \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \varphi \leq 2\pi;$$

$$x = r \sin\theta \cos\varphi; y = r \sin\theta \sin\varphi; z = r \cos\theta;$$

$$dV = dx \cdot dy \cdot dz = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

Согласно закону сохранения энергии

$$E = T + U, \quad (2.15)$$

где E – полная энергия данной материальной точки; T – ее кинетическая энергия, а U – потенциальная энергия.

Подставив в выражение (2.15) формулу кинетической энергии, выраженную через импульс, и потенциальной как функцию координаты, получим

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x). \quad (2.16)$$

Иначе, полной энергии можно сопоставить соответствующую гамильтонову функцию H , где переменными служат координаты и импульс:

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z). \quad (2.17)$$

Выражение (2.16) приводит к дифференциальному уравнению движения; его интегрирование при учете начальных условий позволяет найти уравнение траектории материальной точки $x = x(t)$. Зная уравнение траектории, можно в каждый момент времени вычислить значения динамических величин.

Теперь от поведения и свойств «классических» частиц перейдем к рассмотрению микрочастиц, например, электрона. Экспериментально доказано, что электрон ведет себя, с одной стороны, как частица, с другой – как волна, длина которой определяется соотношением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (2.18)$$

где p – импульс электрона; h – постоянная Планка. Проявление дуализма свойств электрона должно было отразиться в характере законов, описывающих поведение микрочастиц.

В 1926 году австрийский ученый Э. Шредингер предложил новый подход к динамическому описанию поведения микрочастиц, а именно: постулировал следующее основное уравнение квантовой механики (волновое уравнение):

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi,$$

где \hat{H} – гамильтониан рассматриваемой микросистемы; ψ – ее волновая функция; \hbar – постоянная Планка, равная $1,05459 \cdot 10^{-27}$ эрг·с. В этом подходе центральная роль отводится волновой функции ψ .

Согласно интерпретации Борна, квадрат модуля волновой функции $|\psi(x, y, z, t)|^2 dV$ определяет вероятность обнаружения электрона в момент времени t в «точке» пространства с координатами (x, y, z) . Иными словами, выражение $|\psi(x, y, z, t)|^2 dV$ есть вероятность локализации электрона к моменту времени t в элементе объема dV окрестности точки (x, y, z) . Волновая функция должна удовлетворять условию нормировки:

$$\int |\psi(x, y, z, t)|^2 dV = 1. \quad (2.19)$$

Данное условие означает, что, проинтегрировав вероятность по всему пространству нахождения электрона, мы электрон обязательно «найдем» (вероятность достоверного события). Тогда для описания по-

ведения микрочастицы надо определить волновую функцию, решив уравнение Шредингера.

В общем случае и гамильтониан, и волновая функция зависят от времени. Если гамильтониан от времени не зависит, а зависимость вол-

новой функции от времени имеет вид $\psi(r,t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi(r)$, то получаем стационарное уравнение Шредингера, в котором собственная волновая функция зависит только от пространственных координат. Это уравнение можно формально получить из классического уравнения (2.17), представив H в «операторной форме», а затем умножить на ψ . Для получения из классической функции Гамильтона квантовомеханического оператора полной энергии частицы нужно переменные заменить на операторы $x \rightarrow \hat{x}, y \rightarrow \hat{y}, z \rightarrow \hat{z}$ и $P_x \rightarrow \hat{P}_x$ и т. д. Используя соотношения (2.8), (2.9) и (2.10), получаем оператор энергии (гамильтониан):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z), \quad (2.20)$$

где ∇^2 – оператор Лапласа, который, будучи умноженный на $-\frac{\hbar^2}{2m}$, представляет собой оператор кинетической энергии частицы $\hat{T}_{кин} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$. Тогда уравнение Шредингера можно представить в виде:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z) \right] \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z). \quad (2.21)$$

Решение данного уравнения для системы, находящейся в стационарном состоянии, позволяет получить набор собственных значений оператора полной энергии и собственных волновых функций.

2.2. АТОМ ВОДОРОДА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Уравнение Шредингера решается точно только для ряда простых квантовомеханических систем (например, атом водорода). Для многочастичных систем (многоэлектронный атом) приходится пользоваться приближенными методами, позволяющими найти приближенные волновые функции. Обычно в теории атома для этой цели используется теория возмущений и многочастичная задача сводится к одночастичной, некоторому подобию одноэлектронного атома. Состояние каждого электрона в многоэлектронном атоме определяется полем ядра и экранирующим полем, создаваемым остальными электронами. Последнее поле существенным образом зависит от состояний этих электронов и их количества.

Для атома водорода и подобных ему атомных систем, состоящих из ядра с зарядом $+Ze$ и одного электрона, потенциальная энергия равна

$$U = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (2.22)$$

Следовательно, уравнение Шредингера (2.21) для атома водорода и сходных с ним ионов (атомов) приобретает вид (подробнее о решении см. в [5])

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{ze^2}{r} \right) \Psi = 0. \quad (2.23)$$

Решение уравнения (2.23) для волновой функции выполняется в виде:

$$\psi = \Psi e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \quad (2.24)$$

Амплитудная функция Ψ удовлетворяет тому же уравнению:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{ze^2}{r} \right) \Psi = 0. \quad (2.25)$$

Вводим сферические координаты r, ν, φ , связанные с координатами прямоугольной системы x, y, z соотношениями:

$$x = r \sin \nu \cdot \cos \varphi; \quad y = r \sin \nu \cdot \sin \varphi; \quad z = r \cos \nu. \quad (2.26)$$

После соответствующих преобразований получим уравнение (2.25) в сферических координатах:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \nu} \cdot \frac{\partial}{\partial \nu} (\sin \nu) \frac{\partial \Psi}{\partial \nu} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \nu} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{ze^2}{r} \right) \Psi = 0. \quad (2.27)$$

Решение уравнения (2.27) записывается как произведения двух функций, из которых одна зависит только от радиус-вектора r , а другая – от углов ν и φ :

$$\Psi(r, \nu, \varphi) = R(r) \cdot Y(\nu, \varphi).$$

Подставляя это значение Ψ в уравнение (2.27), получаем два уравнения:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (Er^2 + ze^2 r) R = \lambda R; \quad (2.28)$$

$$\frac{1}{\sin \nu} \frac{\partial}{\partial \nu} \left(\sin \nu \frac{\partial Y}{\partial \nu} \right) + \frac{1}{\sin^2 \nu} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -\lambda Y, \quad (2.29)$$

где λ – постоянная величина.

Далее, полагая, что функцию $Y(V, \varphi)$ можно представить в виде произведения двух функций, из которых одна зависит только от угла V , а другая – от угла φ , $Y = \theta(V) \cdot \Phi(\varphi)$, подставляем ее в выражение (2.29) и получаем два следующих уравнения:

$$\left[\frac{1}{\theta \sin V} \frac{d}{dV} \left(\sin V \frac{d\theta}{dV} \right) + \lambda \right] \sin^2 V = m^2, \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2, \quad (2.31)$$

где m – постоянная величина.

Решением уравнения (2.31) является функция $\Phi = A e^{im\varphi}$, где A – постоянная. Из условия нормировки данного решения следует, что $A = 1/\sqrt{2\pi}$. Значение Φ конечно и непрерывно. Требование однозначности сводится к тому, чтобы оно принимало одни и те же значения при изменении угла φ на $2k\pi$, где k – целое число.

Таким образом, должно выполняться равенство $e^{im\varphi} = e^{im(\varphi \pm 2k\pi)}$ при условии, что $m = 0$ или положительному, или отрицательному целому числу $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Представим уравнение (2.30) в виде

$$\frac{1}{\sin V} \frac{\partial}{\partial V} \left(\sin V \frac{\partial \theta}{\partial V} \right) - \frac{m}{\sin^2 \theta} \cdot \theta + \lambda \theta = 0. \quad (2.32)$$

Полученное уравнение (2.32) является уравнением шаровых функций и имеет регулярные решения лишь при условии, что

$$\lambda = \ell(\ell + 1) \quad (\ell = 0, 1, 2, \dots). \quad (2.33)$$

Причем m должно удовлетворять неравенству $m \leq \ell$; это последнее требование приводит к тому, что m может принимать одно из следующих значений:

$$m = \ell, \ell-1, \dots, 0, \dots, -\ell. \quad (2.34)$$

Нормированные значения функции $\Theta_{\ell, m}(v)$ имеют вид

$$\Theta_{\ell, m}(v) = \sqrt{\frac{(2\ell+1) \cdot (\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!}} \cdot \sin^m v \cdot P_{\ell}^{|m|}(\cos v), \quad (2.35)$$

где $P_{\ell}^{|m|}(\cos v)$ – так называемые, присоединенные полиномы Лежандра. Уравнение (2.28) при $\lambda = \ell(\ell + 1)$ принимает вид

$$\frac{d}{dr} \cdot \left(r^2 \frac{dR}{dr} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \cdot \left(E_r^2 + ze^2 r - \frac{\ell(\ell+1) \cdot \hbar^2}{2m_0} \right) \right) \cdot R = 0. \quad (2.36)$$

При $E < 0$ это уравнение имеет регулярные решения, если E принимает следующие собственные значения:

$$E = -\frac{m_0 e^4 z^2}{2\hbar^2 (n' + \ell' + 1)^2}, \quad (2.37)$$

где n' – целое число. Эти значения энергии совпадают со значениями, вычисленными по теории Бора, причем сумма $(n' + \ell' + 1)$ играет роль прежнего главного квантового числа

$$n' + \ell' + 1 = n. \quad (2.38)$$

Поскольку $n' \geq 0$, то $n' \geq \ell + 1$. Таким образом, квантовая механика подтверждает существование для атома водорода и сходных с ним ионов тех же стационарных состояний, которые давала теория Бора. Каждое стационарное состояние характеризуется тремя целыми числами n' , ℓ , m , причем энергия зависит только от суммы $(n' + \ell)$ и не зависит от m .

Таблица 2.1

Возможные значения квантовых чисел

n	1		2			3			4				
ℓ	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3			
m	0	0	-1; 0; +1	0	-1; 0; +1	-2; -1; 0; +1; +2	0	-1; 0; +1	-2; -1; 0; +1; +2	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3			
символ	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f			

В нижней строке этой таблицы приведены символы состояний электрона, которые соответствуют значениям ℓ . Все стационарные состояния с одним и тем же n имеют одну и ту же энергию. Состояния, имеющие одну и ту же энергию, называются *вырожденными*. При данном главном квантовом числе n величина ℓ принимает n различных значений. Каждому ℓ соответствует $(2\ell + 1)$ различных значений m .

Отсюда следует, что число различных состояний при данном значении n равно n^2 . Следовательно, в случае водородного атома и сходных с ним ионов мы имеем дело с вырождением степени $(n^2 - 1)$. Нормированные собственные функции уравнения (2.36) при $E < 0$ имеют вид

$$R_{n,\ell}(r) = \sqrt{\frac{4(n-\ell-1)!}{n^4 [(n+\ell)!]^3}} \cdot \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2\rho}{n}\right)^e \cdot e^{-\rho/n} \cdot L_{n+\ell}^{2\ell+1} \cdot \left(\frac{2\rho}{n}\right), \quad (2.39)$$

где $a_0 = \left(\frac{\hbar^2}{m_0 \cdot e^2}\right)$, $\rho = \left(z \cdot r / a_0\right)$, а $L_{n+\ell}^{2\ell+1}$ – полином Лагерра.

Объединяя формулы для $R_{nl}(r)$, $\theta_{\ell m}(V)$ и $\Phi_m(\varphi)$, получим для нормированных собственных функций водорода и сходных с ним ионов следующее значение:

$$\Psi_{n,\ell,m} = \frac{e^{i,m,\phi}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{(2\ell+1) \cdot (\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!}} \cdot \sqrt{\frac{4(m-\ell-1)!}{n^4[(n+\ell)!]^3}} \cdot \sin^m V \cdot P_{\ell}^{|m|}(\cos V) \times$$

$$\times \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2\rho}{n}\right)^{\ell} \cdot e^{-\rho/n} L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right).$$
(2.40)

Таким образом, решение уравнения Шредингера для атома водорода позволяет определить собственные значения энергии E_n и набор волновых функций $\psi(n, \ell, m)$, описывающих стационарные состояния.

Выводы из квантовой теории атома водорода. Вероятность обнаружить электрон внутри элемента объема $d\tau$ можно определить как $\psi \cdot \psi^* d\tau$. Выражая $d\tau$ в сферических координатах $d\tau = r^2 \sin V dr dV d\varphi$ и заменяя ψ через произведение функции $R_{n,\ell}(r)$ и $Y_{\ell,m}(V, \varphi)$, получим для вероятности обнаружения электрона внутри объема $d\tau$:

$$d\omega = R \cdot R^* \cdot r^2 Y \cdot Y^* \sin V dV d\varphi. \quad (2.41)$$

На рис. 2.3 представлено графическое изображение зависимости величин $R \cdot R^* \cdot r^2 = |R|^2 r^2$ от радиуса r для различных значений квантовых чисел. Величина $|R|^2 r^2$ имеет смысл радиального распределения плотности вероятности. Для выяснения пространственного распределения вероятности $d\omega$ необходимо еще учесть множитель $Y \cdot Y^* = |Y|^2$.

Функцию Y можно представить в виде $Y = \theta(V) \cdot \Phi(\varphi)$, т. е.

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}; \quad \Phi \cdot \Phi^* = \frac{1}{2\pi},$$

т. е. равно постоянной величине.

Тогда следует, что $|Y|^2$ не зависит от угла φ . Зависимость $|Y|^2$ от угла V определяется $|\theta_{\ell,m}|^2$. Вид функции $|\theta_{\ell,m}|^2$ представлен в полярных диаграммах на рис. 2.4.

Функция $|\theta_{\ell,m}|^2$ при $\ell = 0$ не зависит от угла V , т. е. плотность вероятности для этого случая обладает сферической симметрией, а в остальных ($\ell = 1, 2, \dots$) – имеет сложное распределение. Отметим существенные отличия между выводами из квантовой механики и теории Бора.

По теории Бора движение электрона происходит по плоской орбите. Из уравнения Шредингера следует, что плотность вероятности обнаружения электрона имеет объемное распределение. Таким образом, с точки зрения квантовой механики электрон в атоме как бы «размазан»

в виде «облака», окружающего ядро. Средняя плотность электрического заряда $\bar{\rho}$ в облаке определяется величиной $e \cdot \psi \cdot \psi^*$. Величина $e |R_{n, \ell}|^2$ дает радиальную зависимость, а $e |\theta_{\ell, m}|^2$ – угловую зависимость.

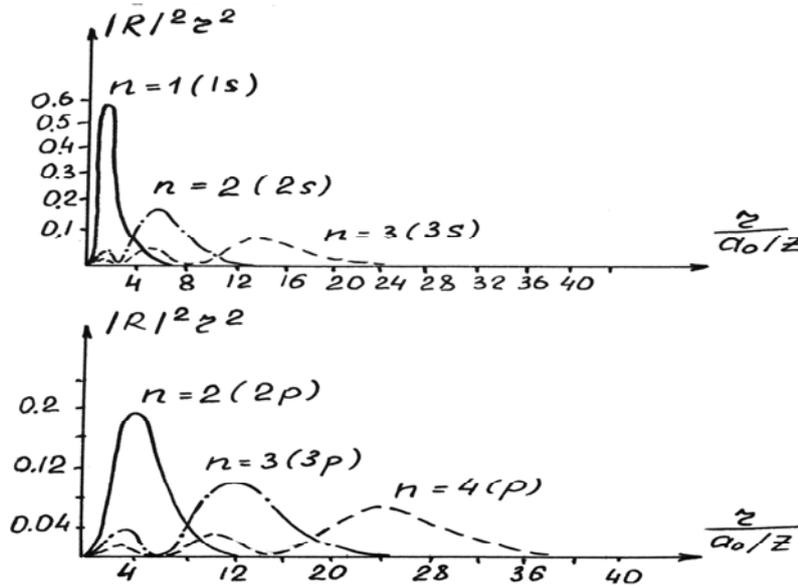


Рис. 2.3. Радиальная зависимость плотности вероятности $|R|^2 r^2$

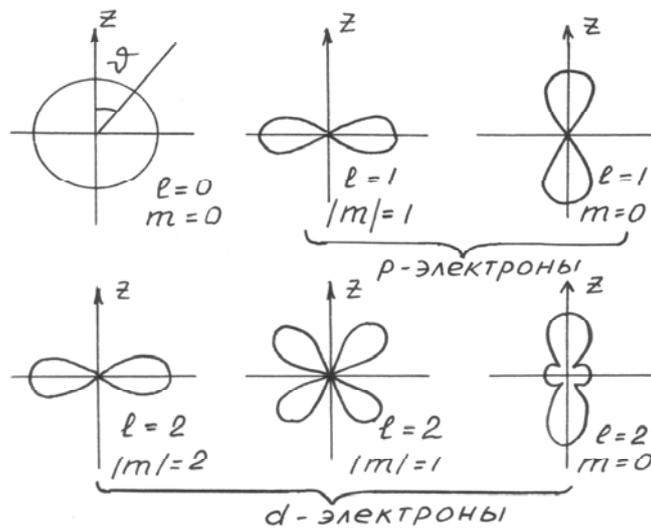


Рис. 2.4. Угловая зависимость плотности вероятности $1/2\pi [\Theta_{l, m}]^2$

В квантовой механике сохраняется правило частот Бора, по которому излучение происходит при переходе из одного стационарного состояния в другое, при этом частота излучения $\nu_{i, k}$ определяется через энергии E_i и E_k обоих стационарных состояний соотношением:

$$\nu_{i, k} = \frac{E_i - E_k}{h}. \quad (2.42)$$

Следовательно, все выводы относительно числа и расположения линии в спектрах водорода и сходных с ним ионов, вытекающие из теории Бора и подтвержденные опытами, остаются в силе и при квантовомеханическом рассмотрении.

С позиций нерелятивистской квантовой механики, так же как и с позиций теории Бора, остается невыясненной природа возникновения тонкой структуры линии водорода, дублетной структуры спектров щелочных металлов и сложных спектров атомов, имеющих более одного валентного электрона.

2.3. МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ И МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ АТОМА ВОДОРОДА

В квантовой механике система, в частности атом водорода, может быть одновременно охарактеризована определенными значениями энергии E , квадрата момента количества движения M_ℓ^2 и одной из его проекций, например $M_{\ell z}$. По значению квадрата момента количества движения можно найти численное значение самого момента (направление остается неопределенным).

Таким образом, по отношению к моментам количества движения между выводами классической и квантовой механики имеются существенные различия. В классической механике можно определить как момент M_ℓ , так и все три его проекции $M_{\ell x}$, $M_{\ell y}$, $M_{\ell z}$, т. е. момент количества движения мог быть задан и по численному значению, и по направлению. Согласно квантовой механике, физический смысл имеют лишь численное значение момента количества движения и значение его проекции на определенное направление в пространстве (ось OZ), выделенное каким-либо физическим способом (направлением внешнего магнитного и электрического поля и т. д.). При этом значения двух других проекций остаются неопределенными, а, соответственно, неопределенным будет и направление момента количества движения.

Собственные функции и собственные значения квадрата момента количества движения для атома водорода определяются уравнением:

$$\hat{M}_\ell^2 \cdot Y_{\ell,m}(V, \varphi) = \lambda \cdot Y_{\ell,m}(V, \varphi). \quad (2.43)$$

Подставляя значение оператора \hat{M}_ℓ^2 в сферических координатах, получаем уравнение, которое имеет определенное решение при условии, что λ принимает значения $\lambda = \ell \cdot (\ell + 1) \hbar^2$, где ℓ – целое число. Следовательно, собственные значения квадрата момента количества движения равны

$$M_\ell^2 = \ell \cdot (\ell + 1) \cdot \hbar^2. \quad (2.44)$$

Откуда для численного значения момента количества движения находим

$$M_\ell = \hbar \cdot \sqrt{\ell \cdot (\ell + 1)}, (\ell = 0, 1, 2 \dots). \quad (2.45)$$

Поскольку функция $Y_{\ell, m}(V, \varphi)$ зависит еще от числа $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm \ell$, то значение M_ℓ^2 вырождено, т. е. число значений $(2\ell + 1)$ собственных функций $Y_{\ell, m}(V, \varphi)$, отличающихся значением чисел m , соответствует одно и то же значение квадрата момента количества движения M_ℓ^2 (далее квантовое число m будет использоваться с индексом m_1).

Собственные функции и собственные значения проекции момента количества движения на преимущественное направление (ось Z) определяются в соответствии с видом оператора $\hat{M}_{\ell, z}$ уравнением:

$$\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \lambda \cdot \psi. \quad (2.46)$$

Решение уравнения с точностью до постоянного множителя имеет вид:

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \cdot \lambda \cdot \varphi}.$$

Требование однозначности решения приводит к следствию, что λ принимает лишь значения $\lambda = m_1 \cdot \hbar$, где $m_1 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm \ell$. Отсюда получаем, что проекция момента количества движения может принимать лишь одно из следующих значений:

$$M_{\ell, z} = m_1 \cdot \hbar \quad (m_1 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm \ell). \quad (2.47)$$

В соответствии с выражениями (2.47) и (2.45), численные значения M_ℓ и $M_{\ell z}$ в квантовой механике никогда не совпадают, в то время как в классической теории Бора $M_{\ell z}$ может принимать значения $\pm M_\ell$.

На рис. 2.5 изображено модельное представление момента количества движения M_ℓ и его проекции $M_{\ell z}$ для орбитального квантового числа ℓ , равного 1 и 2. При этом надо помнить, что модельное представление носит только иллюстрационный характер, т. к. по квантовой механике при данных значениях M_ℓ и $M_{\ell z}$ значения двух других проекций остаются неопределенными. Определение магнитного момента, соответствующего моменту количества движения, можно выполнить как при модельном рассмотрении движения электрона по орбите, рассматриваемого как круговой электрический ток, так и на основе анализа решения временного уравнения Шредингера.

Поскольку решение общего уравнения Шредингера есть функция координат и времени, то можно вычислить заряд, переносимый в едини-

цу времени через единицу площади, т. е. плотность электрического тока. Магнитный момент, соответствующий круговому току, определяется как

$$\mu_{\ell z} = m_{\ell} \frac{\hbar}{2c} \frac{e}{m_0}. \quad (2.48)$$

Данное выражение совпадает с полученным в теории Бора.

Из формулы (2.48) следует, что по отношению к магнитному моменту квантовая механика позволяет определять лишь значения проекции магнитного момента $\mu_{\ell z}$ на преимущественное внешнее направление. Эти проекции принимают значения, являющиеся целыми кратными от величины $\mu_0 = \hbar e / 2m_0 c$, называемой магнетоном Бора. При заданном ℓ число различных значений $\mu_{\ell z}$ равно $(2\ell + 1)$, так же как и для орбитального механического момента $M_{\ell z}$. В состоянии $\ell = 0$ квантовое число m_{ℓ} принимает единственно возможное значение $m_{\ell} = 0$, тогда такое состояние (s -состояние) характеризуется отсутствием магнитного момента.

При заданном механическом моменте величина магнитного момента для различных систем и для разных состояний рассматриваемой системы, вообще говоря, различна. Поэтому важной характеристикой магнитного момента является отношение его величины к величине соответствующего механического момента, так называемое, гиромангнитное отношение γ :

$$\gamma = \frac{\mu_{\ell}}{M_{\ell}} = \frac{\mu_{\ell z}}{M_{\ell z}}. \quad (2.49)$$

Поскольку $M_{\ell z} = \hbar m_{\ell}$, то из выражения (2.48) для орбитальных моментов

$$\gamma = \frac{e}{2m_0 c}, \quad (2.50)$$

величина магнитного орбитального момента равна

$$\mu_{\ell} = \frac{e}{2m_0 c} \cdot M_{\ell}. \quad (2.51)$$

Для объяснения эффекта расщепления атомных пучков в неоднородном поле, исследованного Штерном и Герлахом, следовало предположить, что магнитный момент атома не определяется только орбитальным движением электронов. Дополнительно возникли сложности объяснения природы дублетной структуры спектров щелочных металлов, так называемого, триплетного характера спектров щелочно-земельных элементов и более сложные спектры атомов со сложной электронной конфигурацией.

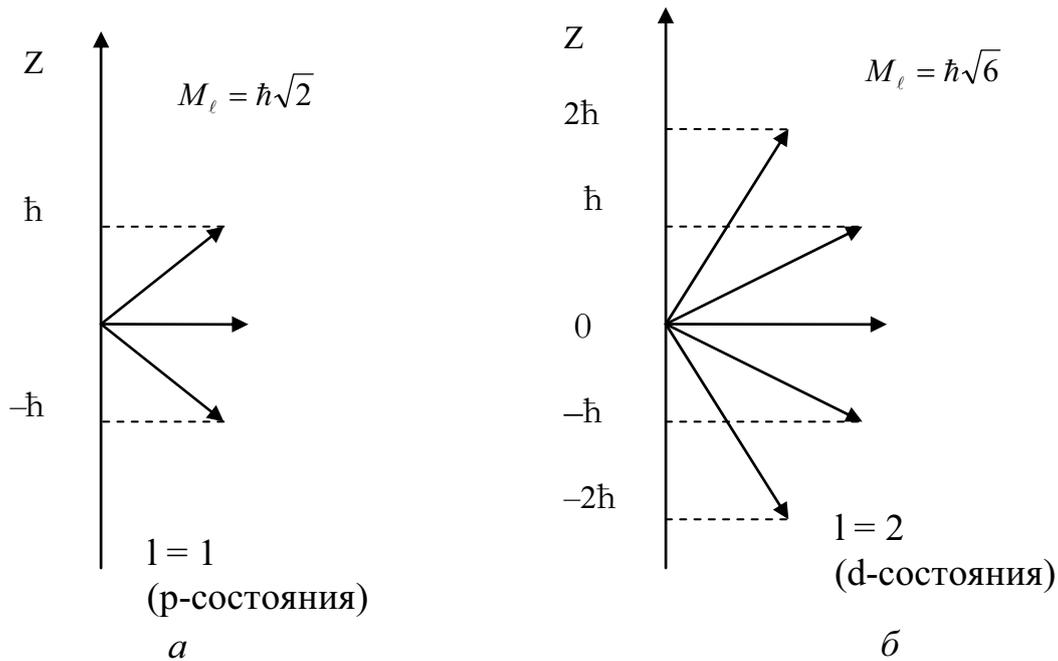


Рис. 2.5. Орбитальный момент количества движения и его проекции на преимущественное направление

Трудности, связанные с магнитными аномалиями атомов, удалось в некоторой мере устранить на основе гипотезы, впервые высказанной в 1925 г. Уленбеком и Гаудсмитом о наличии у электрона собственных механического и магнитного моментов. Собственный механический момент электрона M_s называют также спиновым или просто спином. Величина спинового момента численно равна

$$M_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \quad (2.52)$$

где $s = 1/2$, а проекция спинового момента электрона на преимущественное направление может принимать лишь два следующих значения:

$$M_{s,z} = m_s \cdot \hbar, \quad (2.53)$$

где $m_s = \pm 1/2$.

Гиромагнитное отношение для собственных моментов вдвое больше, чем для орбитальных моментов: $\mu_s = \frac{e}{m_0c} M_s$.

Наличие орбитального и собственного магнитных моментов приводит к их взаимодействию, которое называется спин-орбитальным. Основная часть энергии спин-орбитального взаимодействия пропорциональна величинам моментов и углу между ними, иными словами, — их взаимной ориентации. Спин-орбитальное взаимодействие для атомов, как правило, значительно меньше электростатического и его мож-

но представить как взаимодействие соответствующих моментов количества движения и, как следствие, состояние должно определяться полным механическим моментом.

Перейдем к рассмотрению полного момента количества движения электрона в атоме водорода. С точки зрения механической модели полный момент количества движения атома M_j определяется векторным сложением орбитального и спинового моментов. В квантовой механике вводится оператор квадрата полного механического момента и доказывается, что квадраты орбитального M_ℓ^2 , спинового M_s^2 и полного моментов электрона M_j^2 в атоме являются величинами, одновременно определяемыми.

Возможные значения квадрата полного момента M_j^2 определяются, согласно общим положениям квантовой механики, как собственные значения уравнения $\hat{M}_j^2 \cdot \Psi = \lambda \cdot \Psi$, где Ψ – функция, описывающая состояние электрона в атоме. При решении уравнения получаются собственные значения:

$$M_j^2 = j \cdot (j+1) \hbar^2, \quad (2.54)$$

где $j = |\ell + m_s|$. Поскольку $m_s = \pm 1/2$, то при каждом ℓ (кроме случая, когда $\ell = 0$) квантовое число j имеет два значения: $j = \ell + 1/2$ и $j = \ell - 1/2$. При $\ell = 0$ квантовое число j имеет одно возможное значение $j = 1/2$.

Таким образом, при учете спин-орбитального взаимодействия вместо ранее существовавшего одного уровня, описываемого квантовыми числами n и l , получаем, в соответствии с двумя возможными ориентациями собственного момента, два подуровня (кроме уровня с $\ell = 0$). Проекция полного момента количества движения на преимущественное направление принимает следующие возможные значения:

$$M_{jz} = m_j \cdot \hbar, \text{ где } m_j = \pm 1/2, \pm 3/2 \dots \pm j. \quad (2.55)$$

2.4. ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ АТОМА ВОДОРОДА

Экспериментально установлено, что линии спектра водорода обладают тонкой структурой: каждая из линий состоит из нескольких тесно расположенных составляющих (на расстоянии сотых долей ангстрема для линий в видимой части спектра). Первая попытка объяснить эту тонкую структуру принадлежит Зоммерфельду, который, пользуясь моделью Бора, учитывал зависимость массы электрона от скорости в соответствии с принципом относительности. Теория Зоммерфельда хорошо объясняла число и относительное расположение составляющих тонкой

структуры, но находилась в противоречии с фактами, относящимися к влиянию на структуру линий внешнего магнитного поля.

В действительности тонкая структура линий водорода и сходных с ним ионов может быть объяснена лишь при одновременном учете поправок на принцип относительности и на магнитные (спиновые) свойства электрона. Приведенная выше форма уравнения Шредингера не удовлетворяет требованиям принципа относительности. Ввиду этого она ведет к простому выражению для энергии стационарных состояний атома водорода и сходных с ним ионов.

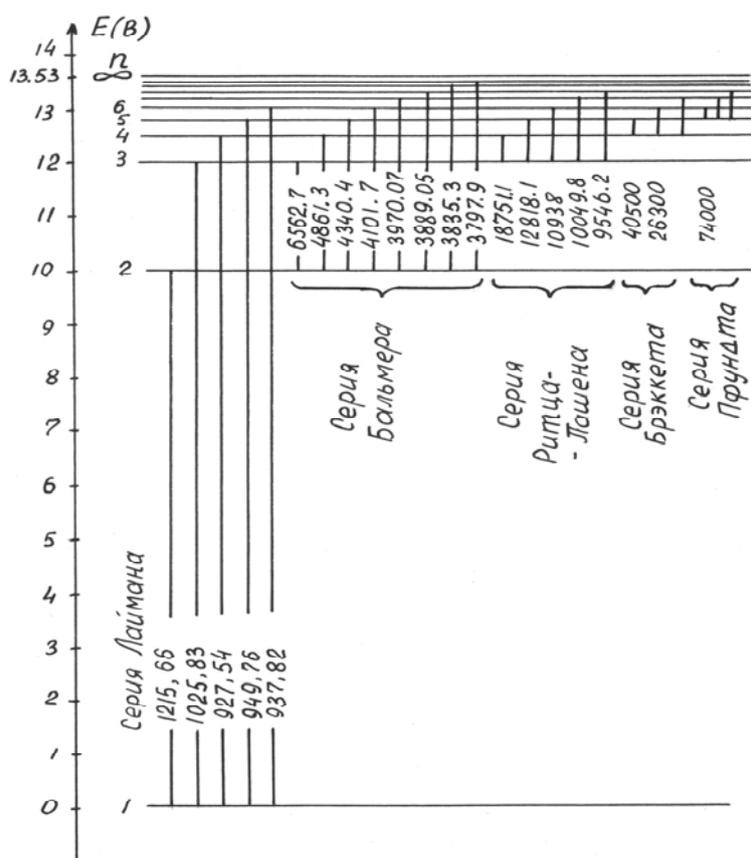


Рис. 2.6. Энергетические уровни и основные серии спектра атома водорода

Одновременный учет поправок на теорию относительности и на магнитные свойства электрона был дан Дираком. Для атома водорода и сходных с ним ионов из теории Дирака получается выражение для энергии стационарных состояний в виде

$$E = -\frac{Rhc}{n^2} z^2 \cdot \left[1 + \frac{\alpha^2 z^2}{n} \left(\frac{1}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) - \frac{\alpha^2 z^2}{n} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\ell(\ell + 1/2)(\ell+1)} \right]. \quad (2.56)$$

Второй и третий член формулы, стоящие в квадратных скобках, малы по сравнению с первым и являются поправками; первая из них характеризует зависимость массы электрона от скорости согласно принципу относительности, вторая – наличие у электрона магнитного момента μ_s . В первом приближении энергия выражается как

$$E = -R h c z^2 / n^2$$

и объясняет возникновение отдельных серий. Поправочные члены указывают на расщепление каждого энергетического уровня на ряд близко расположенных подуровней и объясняют тонкую структуру линий. Подставляя в формулу (2.56) $s = 1/2$, $\ell = |j \pm 1/2|$, получим для обоих знаков одну и ту же формулу для энергии:

$$E = -\frac{Rhc}{n^2} z^2 \cdot \left[1 + \frac{\alpha^2 z^2}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \quad (2.57)$$

В выражение (2.57) не входит ℓ . Следовательно, уровни с одинаковыми n и j совпадают друг с другом.

2.5. ОБЩАЯ ВЕКТОРНАЯ СХЕМА АТОМОВ

Состояние электрона в простейшем атоме характеризуется орбитальным, спиновым и полным моментами количества движения (в дальнейшем их будем называть орбитальным, спиновым и полным моментами). Им соответствуют магнитные моменты. Понятия моментов широко используется в модельной векторной схеме атома, которая, несмотря на определенную математическую нестрогость, позволяет решать ряд важных вопросов в области оптической спектроскопии атомов.

Как было отмечено, в квантовой механике вектор момента не имеет определенного направления в пространстве: одновременно определенные значения имеет его абсолютная величина (точнее квадрат) и одна из проекций, например, на ось Z . В модельной схеме это выражается геометрически. Вектор момента представляется описывающим конус, ось которого совпадает с осью Z . Тогда проекция на ось Z будет определена. Когда проекции на оси X и Y остаются неопределенными. Эти соображения можно в равной мере отнести и к спиновому моменту:

$$\vec{M}_j = \vec{M}_\ell + \vec{M}_s. \quad (2.58)$$

Орбитальный момент $M_\ell = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$ может иметь, в общем случае, несколько ориентаций, число которых определяется числом возможных значений m_ℓ . В свою очередь, $M_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ имеет две возможные

ориентации, определяемые числом значений $m_s = \pm 1/2$, и в результате суммирования получаем, что в случае одного валентного электрона для каждой ориентации орбитального момента M_ℓ (кроме состояния с $\ell = 0$) будем иметь две ориентации полного момента M_j (см. рис. 2.7). Каждое из возможных \vec{M}_s значений соответствует определенному состоянию электрона. Величина энергии взаимодействия двух моментов зависит от угла между ними, поэтому в этом случае устанавливается определенная взаимная ориентация всех одноэлектронных моментов. Состояния с различной ориентацией орбитального и собственного моментов и имеющие в связи с этим полные моменты, обладают разной энергией, т. е. исходный уровень вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на подуровни и вырождение снимается. Тогда для задания состояния в атоме достаточно определить квантовые числа n , ℓ и j . Состояния в атоме принято обозначать символами (см. табл. 2.1), дополненными значением квантового числа полного механического момента. Например, символ $2p_{1/2}$ обозначает состояние электрона, характеризующееся значениями квантовых чисел: $n = 2$, $\ell = 1$, $j = 1/2$. Для атома с одним валентным электроном состояние электрона практически определяет состояние атома; моменты электрона соответствуют моментам атома.

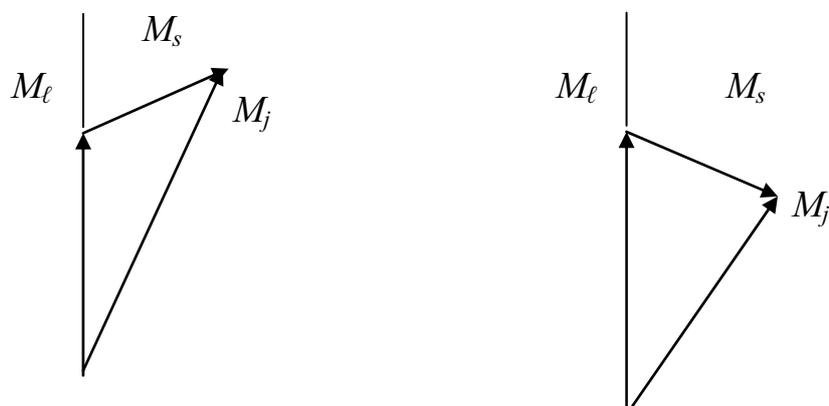


Рис. 2.7. Сложение орбитального и спинового моментов

Рассмотрим векторную схему для атомов и ионов с несколькими валентными электронами, имеющими набор орбитальных и собственных моментов. Взаимная ориентация моментов возникает при их векторном сложении (связывании), т. к. величина суммарного момента определяется углом между связываемыми моментами. Следовательно, расщепление нулевого уровня (или энергии нулевого приближения центрального поля), т. е. структура энергетического спектра рассматриваемой электронной конфигурации зависит от схемы связывания моментов, иными словами, – от типа связи.

В первую очередь связывается максимально взаимодействующая пара моментов (дающая максимальное изменение энергии нулевого уровня), в результате чего возникает некоторое расщепление исходного уровня и определенные промежуточные суммарные моменты, или, что одно и то же, некоторая взаимная ориентация моментов этой пары. Затем следует связать пару следующих по величине взаимодействий моментов (ими могут быть пары моментов других электронов, или ранее полученные промежуточные моменты и момент одного из оставшихся электронов), при этом возникает дальнейшее расщепление подуровней. Продолжив эту процедуру до тех пор, пока все моменты не будут связаны в полный момент M_J получим все возможные уровни рассматриваемой конфигурации. Рассмотрим эту методику на примере двух неэквивалентных электронов n_1, l_1, n_2, l_2 .

Два электрона характеризуются четырьмя моментами количества движения: двумя орбитальными M_{l_1} и M_{l_2} и двумя спиновыми M_{s_1} и M_{s_2} . Учитывая свойство аддитивности сложения моментов, а также то обстоятельство, что взаимодействие орбитального момента данного электрона с его спиновым моментом значительно сильнее, чем со спиновым моментом другого электрона, получаем четыре различных типа связывания моментов:

$$M_{l_1} + M_{l_2} = M_L, M_{s_1} + M_{s_2} = M_S, M_L + M_S = M_J \text{ (LS-связь)}, \quad (2.59)$$

$$M_{l_1} + M_{l_2} = M_L, M_L + M_{s_1} = M_K, M_K + M_{s_2} = M_J \text{ (LK-связь)}, \quad (2.60)$$

$$M_{l_1} + M_{s_1} = M_{j_1}, M_{j_1} + M_{l_2} = M_K, M_K + M_{s_2} = M_J \text{ (jK-связь)}, \quad (2.61)$$

$$M_{l_1} + M_{s_1} = M_{j_1}, M_{l_2} + M_{s_2} = M_{j_2}, M_{j_1} + M_{j_2} = M_J \text{ (jj-связь)}. \quad (2.62)$$

Во всех случаях мы имеем один и тот же результирующий (полный) момент M_J и два промежуточных момента (квантовых числа), используемых для обозначения получаемого типа связи. Дополнительные моменты (квантовые числа) позволяют однозначно классифицировать полученные уровни. Заметим, что в частном случае конфигурации с одним электроном l^1 ($M_{l_2} = 0$) $M_{j_1} = M_K$, $M_{j_2} = M_{s_2}$, $M_L = M_{l_1}$, тогда последние три типа связи совпадают друг с другом.

Способы сложения моментов (2.59)–(2.62) отражают относительные величины взаимодействий соответствующих моментов. При LS-связи (формула 2.59) наиболее сильно взаимодействуют отдельно орбитальные и спиновые моменты обоих электронов, затем суммарные орбитальный M_L и спиновой M_S моменты связываются в полный момент M_J . В противоположность этому в случае jj-связи (2.62) наиболее сильны спин-

орбитальные взаимодействия каждого электрона. В этих случаях моменты связываются попарно, оба электрона выступают совершенно равноправно, поэтому указанные типы связи называются однородными. Оставшиеся два типа связи обычно называются неоднородными; они характеризуются последовательным способом сложения моментов.

Общее число уровней с данным значением M_J одинаково для всех типов связи. Если имеется только один уровень с данным значением M_J , то для его описания одинаково пригодны все типы связи. Примером такого уровня может служить уровень с максимальным значением M_J , для получения которого необходимо все складываемые моменты направить параллельно, т. е. сложить одним-единственным способом.

Рассмотрим применение схемы сложения моментов и определение состояний для атома с двумя валентными электронами. Обозначим через \vec{M}_{ℓ_i} и \vec{M}_{s_i} моменты, характеризующие отдельные электроны (пример сложения орбитальных и спиновых моментов в суммарный момент электронной оболочки атома с двумя внешними электронами показан на рис. 2.8). Для атомов с небольшим числом валентных электронов оправдывается LS -схема. По этой схеме орбитальные моменты отдельных электронов \vec{M}_{ℓ_i} складываются в результирующий орбитальный момент:

$$\vec{M}_L = \sum_i \vec{M}_{\ell_i}. \quad (2.63)$$

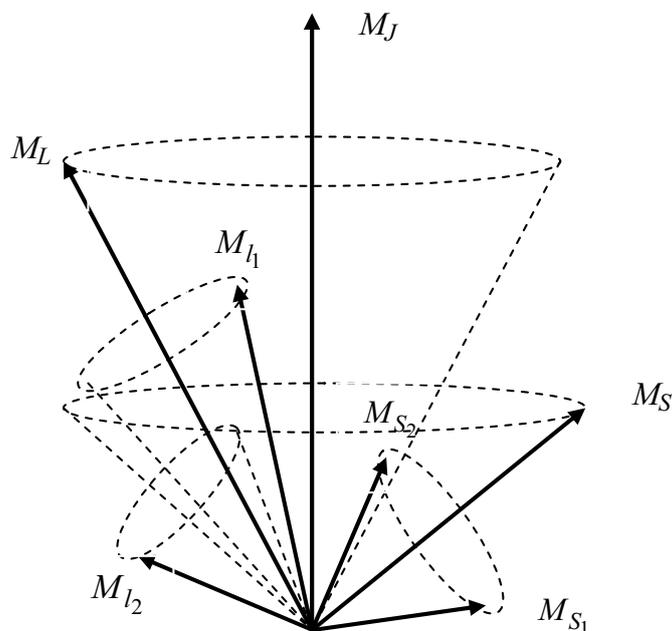


Рис. 2.8. Сложение орбитальных и спиновых моментов в полный момент электронной оболочки атома с двумя внешними электронами (LS -связь)

Спиновые моменты электронов \vec{M}_{s_i} также складываются в результирующий спиновой момент

$$\vec{M}_S = \sum_i \vec{M}_{s_i}. \quad (2.64)$$

Наконец, моменты \vec{M}_L и \vec{M}_S складываются в полный момент атома:

$$\vec{M}_J = \vec{M}_L + \vec{M}_S. \quad (2.65)$$

Возможные численные значения моментов \vec{M}_L , \vec{M}_S и \vec{M}_J определяются через квантовые числа L , S и J следующим образом:

$$M_L = \hbar\sqrt{L(L+1)}; \quad (2.66)$$

$$M_S = \hbar\sqrt{S(S+1)}; \quad (2.67)$$

$$M_J = \hbar\sqrt{J(J+1)}. \quad (2.68)$$

Квантовое число L принимает значения, отличающиеся друг от друга на единицу и заключенные между максимальным и минимальным абсолютными значениями алгебраической суммы $\left| \sum_i \ell_i \right|$. Например, в случае двух электронов, характеризуемых квантовыми числами $\ell_1 = 1$, $\ell_2 = 2$, максимальное абсолютное значение суммы $\left| \sum_i \ell_i \right|$ равно $(1 + 2) = 3$ и минимальное $-(1 - 2) = 1$. Следовательно, в этом случае L принимает значения $L = 3, 2, 1$.

Квантовое число S также принимает значения, отличающиеся друг от друга на единицу и заключенные между максимальными и минимальными абсолютными значениями алгебраической суммы $\left| \sum_i \ell_i \right|$.

Квантовое число J , определяющее результирующий момент M_J , принимает значения:

$$J = (L + S); (L + S - 1); (L + S - 2) \dots (L - S). \quad (2.69)$$

Из равенства (2.69) видно, что при $L > S$ квантовое число J принимает $(2S + 1)$ различных значений. Они соответствуют различным взаимным ориентациям суммарных орбитального и спинового моментов \vec{M}_L и \vec{M}_S . Этим различным взаимным ориентациям моментов \vec{M}_L и \vec{M}_S соответствуют различные значения энергии их взаимодействия, в результате чего каждый уровень с данными L и S обнаруживает (при $L > S$) расщепление на $(2S + 1)$ подуровней. При $L < S$ уровень с данными L и S расщепляется на $(2L + 1)$ подуровней.

Таким образом, максимально возможное число подуровней при данном значении S равно $(2S + 1)$. Эта величина определяет степень расщепления уровня и называется мультиплетностью термов. Например, при $S = 0$ величина $(2S + 1) = 1$ термы называют синглетными, при $S = 1$ величина $(2S + 1) = 3$ термы называют триплетными, при $S = 2$ величина $(2S + 1) = 5$ термы называют квинтетными и т. д. Спектр, образованный переходами между синглетными, триплетными или квинтетными термами, носят соответствующее название. Следует иметь в виду, что мультиплетность реализуется по максимальному значению $(2S + 1)$ лишь для тех термов, для которых $L \geq S$. Для обозначения термов используется следующая структурная формула:

$$^{2S+1} \{ L \}_J. \quad (2.70)$$

Обозначение терма производится по значению квантового числа полного орбитального момента:

$$\begin{array}{cccccccccccc} L = & 0, & 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & 6, & 7, & 8, & 9, & 10... \\ & S, & P, & D, & F, & G, & H, & I, & K, & L, & M, & N... \end{array} \quad (2.71)$$

Так, например, для одноэлектронной конфигурации $n = 1$, $L = l_1 = 0$, $S = s_1 = 1/2$, $J = 1/2$, тогда терм, в соответствии с формулой (2.70), обозначается как $^2S_{1/2}$. При двухэлектронной конфигурации $1s 2p$ возможные значения S при $s_1 = 1/2$, $s_2 = 1/2$ будут 0, 1 и соответственно получаем $(2S + 1) = 1, 3$, т. е. возможны синглетные и триплетные термы. Значение $L = 1$, т. к. $l_1 = 0$, $l_2 = 1$. Значение $J = 1$ для синглетных термов и $J = 2, 1, 0$ для триплетных термов. Тогда получаем термы 1P_1 и $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$.

При необходимости принято указывать четность конфигурации, определяемую как $\sum l_i$. К обозначению терма присоединяется еще справа вверху значок «0» (от английского слова odd – нечетный), если конфигурация является нечетной. Например, в случае конфигурации ns пр уровня следует обозначать $^1P_1^0$ и $^3P_0^0, ^3P_1^0, ^3P_2^0$.

При $L < S$, по сказанному выше, термы расщепляются на $(2L + 1)$ подуровней. Поэтому для квинтетных термов получим следующее:

- терм $5S$ имеет одно значение 5S_2 ;
- терм $5P$ имеет три значения $^5P_1, ^5P_2, ^5P_3$;
- терм $5D$ имеет пять значений $^5D_0, ^5D_1, ^5D_2, ^5D_3, ^5D_4$.

Пять значений имеют и все последующие термы: $^5F, ^5G$ и т. д.

Для однозначности перед символами, обозначенными большими латинскими буквами (в соответствии со значением квантового числа L) и определяющими состояние атома в целом, следует выписывать символы валентных электронов, входящих в состав данного атома. При определении по указанной схеме числа стационарных состояний необхо-

димо еще иметь в виду выполнение принципа Паули. Согласно этому принципу, в атоме не может существовать больше одного электрона, характеризуемого одинаковой четверкой квантовых чисел n, ℓ, j, m_s .

Благодаря принципу Паули, часть из возможных по векторной схеме состояний атома при данной электронной конфигурации выпадает. Символы LS -связи очень широко используются для обозначения уровней энергии отчасти по традиции, отчасти из-за того, что для наиболее изученных спектров легких нейтральных и невысоко ионизованных атомов эта связь соответствует действительности.

Обозначение уровней энергии с помощью других типов связи более громоздки и не так наглядны. Они могут быть получены исходя из формул (2.60)–(2.62). В случае LK - и jK -связи уровни обозначаются как XKJ или $X [K]_J$, где $X = L, j$. Для L можно использовать или буквенные, или цифровые обозначения. Например, для $np\ n'p$ конфигурации возможны следующие уровни:

$$LK\text{-связь: } S[1/2]_{0,1}, P[1/2]_{0,1}, P[3/2]_{1,2}, D[3/2]_{1,2}, D[5/2]_{2,3}; \quad (2.72)$$

$$jK\text{-связь: } 1/2[1/2]_{0,1}, 3/2[1/2]_{0,1}, 1/2[3/2]_{1,2}, 3/2[3/2]_{1,2}, 3/2[5/2]_{2,3}. \quad (2.73)$$

Из выражений (2.72) и (2.73) видно, что в случае LK - и jK -связей энергетический спектр состоит из дублетов. Эти дублеты подразделяются на группы согласно значениям L и j , соответственно.

В случае jj -связи уровни обозначаются как $j_1j_2 J$ или $[j_1j_2]_J$ и для конфигурации $np\ n'p$ получаем

$$[1/2\ 1/2]_{0,1}, [1/2\ 3/2]_{1,2}, [3/2\ 1/2]_{1,2}, [3/2\ 3/2]_{0,1,2,3}. \quad (2.74)$$

Наряду с обозначениями (2.72)–(2.74), используется и запись всех символов в одну строку. Сравнивая все четыре типа связи, нетрудно убедиться, что число уровней в данной конфигурации, так же как и число уровней с данным значениями J , не зависит от вида связи.

Два электрона называются эквивалентными, если $n_1l_1 = n_2l_2$ (случай LS -связи) или $n_1l_1j_1 = n_2l_2j_2$ (случай jj -связи). Обычно такие конфигурации принято обозначать в виде nl^2 или nlj^2 . В случае двух эквивалентных электронов реализуются только состояния, для которых в LS -связи сумма квантовых чисел ($L + S$), а в jj -связи J являются четными числами. Например, для конфигурации p^2 разрешены термы $^1S, ^3P, ^1D$.

Таким образом, принцип Паули разрешает только часть состояний, получаемых векторным сложением соответствующих моментов количества движения. При этом из принципа Паули следует, что в случае эквивалентных электронов возможны лишь однородные (парные) типы связи LS и jj , в которых электроны участвуют совершенно равноправным, симметричным образом, что следует из принципиальной неразли-

чимости электронов. Из формул сложения моментов двух электронов в случае LK - и jK -связей (2.60), (2.61) видна неравноправность отдельных моментов, что и обуславливает невозможность реализации этих типов векторной связи для эквивалентных электронов. Для подавляющего большинства атомов и ионов, включая и весьма высокоионизованные атомы, внутри оболочки эквивалентных электронов имеет место LS -связь, поэтому ей мы будем уделять основное внимание.

2.6. ВЕРОЯТНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ. ПРАВИЛА ОТБОРА

Важными квантовыми характеристиками процессов испускания и поглощения электромагнитной энергии атомами являются вероятности соответствующих переходов. Испускание может быть спонтанным (самопроизвольным), т. е. при отсутствии внешнего воздействия (например, фотонов) на излучающий атом, и вынужденным – происходящим в результате воздействия внешнего излучения. Поглощение всегда является вынужденным. Поэтому переходы между двумя заданными уровнями энергии атома – верхним E_j и нижним E_k – характеризуются вероятностью спонтанного испускания, вероятностью вынужденного испускания и вероятностью поглощения.

Рассмотрим совокупность одинаковых частиц – атомов или молекул, которые могут испускать или поглощать фотоны частоты

$$\nu_{ik} = 1/h \cdot (E_i - E_k).$$

Число $Z_{ik}^{сп}$ спонтанно испущенных за единицу времени фотонов будет пропорционально заселенности N_i верхнего уровня – числу возбужденных частиц с энергией E_i . Тогда

$$Z_{ik}^{сп} = A_{ik} N_i. \quad (2.75)$$

При этом предполагается независимость элементарного процесса испускания фотона от концентрации атомов, что справедливо для газа не высокой плотности, в котором частицы взаимодействуют слабо. Формула (2.75) справедлива как для случая, когда заселенность не изменяется во времени, так и для случая, когда она переменна. В последнем – $Z_{ik}^{сп}$ будет функцией времени. Коэффициент пропорциональности равен числу спонтанно испускаемых в единицу времени фотонов частоты ν_{ik} в расчете на одну возбужденную частицу с энергией E_i . Его называют вероятностью спонтанного испускания или коэффициентом Эйнштейна для спонтанного испускания. Эт. е. величина, отнесенная к единице времени и имеющая размерность, обратную размерности времени (c^{-1}):

$$A_{ik} = \frac{Z_{ik}^{сп}}{N_i}. \quad (2.76)$$

Число $Z_{ik}^{\text{пог}}$ поглощенных за единицу времени фотонов пропорционально заселенности N_k нижнего уровня – числу атомов с энергией E_k – и в соответствии с тем, что поглощение является вынужденным процессом, плотности излучения $\rho(\nu)$ данной частоты, т. е. энергии фотонов в единице объема $\rho(\nu) = n(\nu)h\nu$, где $n(\nu)$ – число фотонов частоты ν_{ik} в единице объема. Тогда $Z_{ik}^{\text{пог}}$ можно выразить как

$$Z_{ik}^{\text{пог}} = B_{ki} N_k \rho(\nu). \quad (2.77)$$

Постоянный коэффициент пропорциональности

$$B_{ki} = \frac{1}{\rho(\nu)} \cdot \frac{Z_{ki}^{\text{пог}}}{N_k} \quad (2.78)$$

равен числу поглощенных в единицу времени фотонов частоты ν_{ik} , рассчитанному на одну частицу с энергией E_k и на единицу плотности излучения. Его называют коэффициентом Эйнштейна для поглощения.

Произведение $B_{ki} \cdot \rho(\nu) = \frac{Z_{ki}^{\text{пог}}}{N_k}$, имеющее, как и коэффициент A_{ki} , раз-

мерность, обратную размерности времени, представляет собой вероятность поглощения. Тогда коэффициент B_{ki} есть вероятность поглощения, рассчитанная на единицу плотности $\rho(\nu)$ излучения, вызывающего вынужденные переходы.

Число $Z_{ik}^{\text{вын}}$ фотонов частоты ν_{ik} , испускаемых за единицу времени в результате воздействия излучения плотности $\rho(\nu)$, будет пропорционально N_i и $\rho(\nu)$. Тогда

$$Z_{ik}^{\text{вын}} = B_{ik} \cdot N_i \cdot \rho(\nu). \quad (2.79)$$

Постоянный коэффициент пропорциональности

$$B_{ik} = \frac{1}{\rho(\nu)} \cdot \frac{Z_{ik}^{\text{вын}}}{N_i} \quad (2.80)$$

называют коэффициентом Эйнштейна для вынужденного излучения, а

$B_{ik} \cdot \frac{1}{\rho(\nu)} = \frac{Z_{ik}^{\text{вын}}}{N_i}$ представляет собой вероятность вынужденного испускания.

Коэффициенты B_{ik} и B_{ki} и соответствующие им вероятности связаны между собой, как показывает квантовая теория, соотношением

$$g_k \cdot B_{ki} = g_i \cdot B_{ik}, \quad (2.81)$$

где g_k , g_i – степени вырождения (статистический вес) уровней E_k и E_i , соответственно.

Для переходов между невырожденными уровнями ($g_i = g_k = 1$) $B_{ki} = B_{ik}$, что представляет частный случай общего соотношения между вероятностями прямого и обратного элементарных процессах при переходах между двумя квантовыми состояниями, согласно которому эти вероятности равны. Между коэффициентами Эйнштейна A_{ki} и B_{ki} существует важное соотношение:

$$A_{ik} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{g_k}{g_i} \cdot B_{ki}. \quad (2.82)$$

Данное соотношение позволяет вычислить вероятность спонтанного испускания, если известна вероятность поглощения, и наоборот.

Правила отбора. С вероятностью переходов связана одна из важных характеристик возбуждающих состояний – их время жизни, определяющее, в частности, длительность послесвечения после прекращения возбуждения. Время жизни непосредственно зависит от вероятностей спонтанного испускания A_{ki} . В общем случае из возбужденного i -состояния возможны переходы в разные низлежащие k состояния. Тогда полная вероятность спонтанных переходов с уровня E_i на все уровни E_k равна сумме вероятностей A_{ki} отдельных переходов

$$A_i = \sum_k A_{ik}. \quad (2.83)$$

Время жизни выражается через A_i простой формулой:

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} = \frac{1}{\sum_k A_{ik}}. \quad (2.84)$$

A_i является величиной, обратной полной вероятности спонтанного испускания. Обычно время жизни электронных состояний атомов и молекул с энергиями возбуждения порядка нескольких электронвольт (испускание в видимой и близкой УФ-области) имеют порядок 10^{-8} с, что соответствует $A_i \cong 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Особым является случай, когда вероятности всех спонтанных переходов с данного возбужденного состояния равны нулю или очень малы (запрещенные переходы смотрите ниже). Атомная система в таком случае, при отсутствии внешнего воздействия, может находиться на таком метастабильном уровне (метастабильное состояние) неограниченное или очень долгое время.

Испускание электромагнитного излучения в классической электродинамике определяется ускоренно движущимися заряженными частицами (или переменными токами). Простейшей системой, которая может

быть источником излучения, является электрический диполь с переменным моментом. Колеблющийся диполь представляет собой два связанных колеблющихся разноименных заряда равной величины. Энергия излучения осциллятора – полная энергия излучения, испускаемого при гармоническом колебании заряда во всех направлениях в единицу времени – определяется формулой классической теории излучения:

$$\bar{E} = \frac{16\pi^4}{3c^3} \cdot \nu^4 |P_0|^2, \quad (2.85)$$

где ν – частота колебаний; $P_0 = \pm e \cdot a$ – амплитуда колебаний дипольного момента; a – амплитуда колебаний заряда (см. рис. 2.9).

С позиции квантовой теории число фотонов частоты ν_{ik} , испускаемых в единицу времени при переходе с уровня E_i на уровень E_k , получается, что если отношение энергии излучения к энергии кванта и произвести замену классической амплитуды P_0 колебаний дипольного момента величиной $2P_{ik}$, где P_{ik} – дипольный момент перехода, который характеризует переход $i \rightarrow k$, зависит от свойств комбинирующих уровней. Квантовая механика позволяет вычислить эту величину. Число фотонов частоты $\nu = \nu_{ik}$, испускаемых свободной системой в единицу времени, представляет вероятность A_{ik} спонтанного перехода с уровня E_i на уровень E_k . Тогда вероятность A_{ik} перехода $i \rightarrow k$ можно записать:

$$A_{ik} = \frac{E_{ik}}{h\nu_{ik}} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \cdot \nu^3 \cdot |P_{ik}|^2, \quad (2.86)$$

где E_{ik} – энергия фотонов частоты $\nu = \nu_{ik}$, испускаемых в единицу времени.

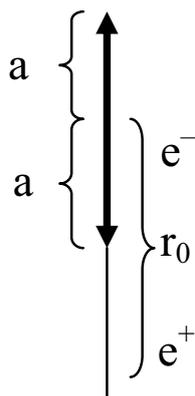


Рис. 2.9. Колебания излучающего заряда

Выражение (2.86) применимо в случае перехода между невырожденными уровнями. В вырожденных уровнях E_i и E_k спонтанные переходы $i\alpha \rightarrow k\beta$ между отдельными состояниями, соответствующими этим уровням ($\alpha = 1, 2, \dots, g_i$ и $\beta = 1, 2, \dots, g_k$, где g_i и g_k – степени вырождения), характеризуются вероятностями

$$A_{i\alpha k\beta} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \cdot \nu^3 \cdot |P_{i\alpha k\beta}|^2, \quad (2.87)$$

где $P_{i\alpha k\beta}$ – дипольный момент отдельного перехода $i\alpha \rightarrow k\beta$.

Для переходов между вырожденными уровнями вводится сила перехода

$$S_{ik} = \sum_{\alpha, \beta} |P_{i\alpha k\beta}|^2. \quad (2.88)$$

Вероятность спонтанного испускания выражается через S_{ik} по формуле:

$$A_{i\alpha k\beta} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \cdot \nu^3 \cdot \frac{S_{ik}}{g_i} = \frac{1}{g_i} \sum_{\alpha, \beta} A_{i\alpha, k\beta}. \quad (2.89)$$

Используя соотношение (2.82) для вероятности поглощения, получаем

$$B_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \cdot \frac{S_{ik}}{g_k} = \frac{1}{g_k} \sum_{\alpha, \beta} \frac{8\pi^3}{3h^2} |P_{i\alpha, k\beta}|^2. \quad (2.90)$$

Тогда вероятность вынужденного испускания имеет вид:

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \cdot \frac{S_{ik}}{g_i} = \frac{1}{g_i} \sum_{\alpha, \beta} \frac{8\pi^3}{3h^2} |P_{i\alpha, k\beta}|^2. \quad (2.91)$$

Формулы для электрического дипольного излучения (см. выше) получены с условием пренебрежения размеров излучающей системы по сравнению с длиной волны. Это условие справедливо для атомов и молекул. Если принять во внимание, что размеры излучающей системы не бесконечно малы по сравнению с длиной волны, то получаются, помимо рассмотренного нами выше электрического дипольного излучения, магнитное и электрическое излучение высших порядков (квадрупольное, октупольное и т. д.). Дипольное излучение соответствует нулевому приближению теории излучения. В следующем – первом – приближении к нему добавляется магнитное дипольное и электрическое квадрупольное излучение. Несмотря на то, что они значительно слабее дипольного излучения, в ряде случаев они играют существенную роль, например, когда дипольное излучение маловероятно.

Магнитное дипольное излучение обусловлено изменением магнитного дипольного момента системы, т. е. обычного магнитного момента. Выражение для вероятности спонтанного перехода между невырожденными уровнями E_i и E_k при магнитном дипольном излучении имеет вид

$$A_{ik}^{\text{mag}} = \frac{E_{ik}^{\text{mag}}}{h\nu_{ik}} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ik}^3 |\mu_{ik}|^2, \quad (2.92)$$

где μ_{ik} – магнитный момент перехода.

Отношение вероятностей магнитного и электрического дипольного излучений равно

$$\frac{A_{ik}^{\text{маг}}}{A_{ik}^{\text{дип}}} = \frac{|\mu_{ik}|^2}{|P_{ik}|^2}. \quad (2.93)$$

Величина этого отношения составляет $\sim 4 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, магнитное дипольное излучение примерно в миллион раз слабее электрического дипольного излучения.

Электрическое квадрупольное излучение обусловлено изменением квадрупольного момента системы. Квадруполем называют совокупность двух противоположно ориентированных диполей одинаковой величины. Вероятность спонтанных переходов при квадрупольном излучении в рамках квантовой теории имеет вид для невырожденных уровней E_i и E_k :

$$A_{ik}^{\text{квадр}} = \frac{32\pi^6}{5hc^5} \nu^5 |Q_{ik}|^2, \quad (2.94)$$

где Q_{ik} – квадрупольный момент перехода.

Для видимой области спектра отношение равно

$$\frac{A_{ik}^{\text{квадр}}}{A_{ik}^{\text{дип}}} \approx 10^{-7}, \quad (2.95)$$

которое на порядок меньше, чем для магнитного излучения.

Поскольку в первую очередь нас интересует оценка порядка отношений вероятностей, соответствующих видимой и ультрафиолетовой областям спектра, то можно считать, что основной вклад в этой области вносит электрическое дипольное излучение. Однако следует помнить, что для других областей спектра это заключение будет неверным.

Расчет в рамках квантовой механики величин P_{ik} показывает, что электрический дипольный момент отличен от нуля не для всех возможных переходов между состояниями. Обычно эта величина отлична от нуля для атомной системы лишь для части переходов, которые называются разрешенными; остальные переходы, для которых $P_{ik}^{\text{дип}}$ близко (или равно) нулю, а соответственно, равна нулю вероятность A_{ik} , называются запрещенными. Условия, определяющие, какие переходы разрешены, а какие запрещены, носят название правил отбора.

Расчет $P_{ik}^{\text{дип}}$ для разрешенных переходов между E_i и E_k определяет правила отбора для орбитального и магнитного квантовых чисел в виде

$$\begin{cases} \Delta l = l_i - l_k = \pm 1; \\ \Delta m_l = m_i - m_k = 0, \pm 1. \end{cases} \quad (2.96)$$

Из правила отбора для орбитального квантового числа следует, что наибольшей вероятностью обладают переходы между s и p , p и d , d и f и т. д. состояниями. Для квантовых чисел L и J правила отбора имеют вид $\Delta L = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$. При этом, однако, переходы $0 \rightarrow 0$ не осуществляются, хотя и удовлетворяют правилу $\Delta J = 0$.

Кроме этих общих правил, существуют, так называемые, специальные правила отбора, которые должны удовлетворяться только в тех случаях, когда строго осуществляется нормальная связь векторов M_L и M_S . Согласно этим правилам, переходы должны происходить между термами одинаковой мультиплетности (синглет–синглет, дублет–дублет, и т. д.). Переходы между термами различной мультиплетности (например, синглет–триплет) – так называемые интеркомбинации – запрещаются. Несмотря на то, что эти правила имеют теоретическое обоснование, они не являются абсолютно жесткими и в отдельных случаях нарушаются. Это относится как к специальным правилам отбора, так и к общим. Ниже при рассмотрении спектров атомов будут представлены интеркомбинационные линии, обусловленные переходами между термами с разной мультиплетностью. Такие переходы особенно характерны для тяжелых атомов с большим числом заполненных электронных оболочек.

Отметим также, что правила отбора применимы, вообще говоря, только для переходов под действием излучения в случае абсорбции или к спонтанным переходам в случае эмиссии. Они заведомо нарушаются при возбуждении атомов в результате неупругих столкновений, а также в присутствии сильных электрических и магнитных полей. В некоторых случаях, однако, наблюдается нарушение общих правил отбора и без внешних возмущений. Так, например, согласно правилам отбора, переходы между S и D термами запрещены, поскольку при этих переходах квантовое число l изменяется на две единицы. Между тем у всех щелочных металлов наблюдаются слабые линии, соответствующие переходам ${}^2D \rightarrow {}^2S$. Несмотря на то, что вероятности этих переходов в $\sim 10^6$ раз меньше вероятностей «разрешенных» переходов ${}^2P \rightarrow {}^2S$, линии вполне доступны наблюдению. Как было показано выше, при обычных условиях вероятность перехода, соответствующая дипольному переходу, во много раз выше вероятности квадрупольного, а тем более переходов, соответствующих более высоким мультипольностям. Если с одного и того же возбужденного уровня возможен как дипольный, так и квадрупольный переход, то линия, соответствующая дипольному переходу, будет во столько раз интенсивнее, что квадрупольную линию можно будет наблюдать только при особенно благоприятных условиях.

Если дипольный переход запрещен каким-нибудь правилом отбора (например, запретом интеркомбинаций), то атом будет длительно пребывать в возбужденном состоянии, нередко обладая большим избытком энергии.

Средняя продолжительность жизни атома в таком возбужденном состоянии, равная обратной величине вероятности перехода, может достигать огромной длительности, порядка $10^{-3} \dots 1$ с, т. е. в $10^5 \dots 10^8$ раз большей нормальной продолжительности жизни для дипольного перехода. Подобные относительно устойчивые состояния называются метастабильными. Поскольку атомы в метастабильных состояниях обладают большим запасом энергии и существуют в течение длительных промежутков времени, то эти состояния играют важную роль в элементарных процессах газового разряда, используемого в качестве источника спонтанного излучения и активной среды лазера.

2.7. ЗАПОЛНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В АТОМАХ

Система термов, а соответственно, и основные серии спектра определяются конфигурацией внешних электронов. Рассмотрим последовательность заполнения электронами состояний в атомах.

Электроны являются частицами Ферми: их спин равен $1/2$. Поэтому, как обобщение экспериментальных фактов для них формулируется положение: системы электронов встречаются в природе только в состояниях, описываемых антисимметричными волновыми функциями. Это положение называют принципом Паули, или принципом исключения. Из принципа Паули в указанной квантово-механической формулировке вытекает важнейшее следствие: в определенном квантовом состоянии, характеризуемом четырьмя квантовыми числами n, l, m_l, m_s , может находиться не более одного электрона.

Прежде чем рассматривать заполнение состояний электронами в реальных атомах, установим, сколько может быть в атоме электронов с тремя одинаковыми квантовыми числами n, l, m_l . Такие электроны должны иметь различные значения четвертого квантового числа m_s , которое может принимать только два значения $\pm 1/2$. Пусть теперь фиксировано два квантовых числа n и l . Тогда при заданном значении l квантовое число m_l может иметь $(2l + 1)$ различных значений. Итак, в атоме может одновременно быть $2(2l + 1)$ электронов с одинаковыми двумя квантовыми числами n и l , т. е. s -электронов ($l = 0$) может быть только два, p -электронов ($l = 1$) – шесть, d -электронов ($l = 2$) – десять, f -электронов ($l = 3$) – восемнадцать и т. д.

При заданном значении n электроны могут различаться, прежде всего, квантовым числом l , принимающим всего n значений ($l = 0, 1, \dots, n - 1$), а при заданных n и l в атоме может одновременно быть связано $2(2l + 1)$ электронов. Тогда максимальное число электронов с одинаковым главным квантовым числом выразится суммой:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell + 1) = 2n^2. \quad (2.96)$$

Таким образом, формула (2.96) определяет максимальное число электронов с одним и тем же главным квантовым числом n .

Из выше-сказанного следует, что принцип Паули дает следующую картину построения электронных оболочек атомов, объясняющую периодичность системы элементов. Каждый вновь присоединяющийся электрон связывается в состоянии с наименьшими возможными квантовыми числами. Эти электроны постепенно заполняют слой с одним и тем же главным квантовым числом n . Когда число их достигает максимальной для данного n величины, построение слоя заканчивается, образуя устойчивую структуру. Следующий электрон начинает заполнение нового слоя и т. д.

Таблица 2.4

Обозначение состояний электронов в соответствии с их квантовыми числами

n	$l=0$ s	1 p	2 d	3 f	4 g	Максимальное число электронов (слой)
1	2					2 K
2	2 + 6					8 L
3	2 + 6 + 10					18 M
4	2 + 6 + 10 + 14					32 N
5	2 + 6 + 10 + 14 + 18					50 O

Идеальная периодическая система, построенная по принципу Паули, должна была бы иметь строение и длины периодов, указанные в табл. 2.4. Однако реальная периодическая система не согласуется с рассмотренной идеальной таблицей. Причина этого несоответствия заключается в том, что в основе идеальной таблицы лежат чрезмерно идеализированные предположения. Предполагается, что каждый электрон находится в кулоновском поле ядра и между электронами взаимодействие не учитывается.

На самом деле порядок заполнения состояний электронами обусловлен не отношением их энергий, а требованием минимума энергии атома, которая отлична от суммы одноэлектронных энергий. Реальное заполнение состояний электронов происходит в порядке возрастания их энергий, что ориентировочно может быть выражено следующей последовательностью: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \sim 4d < 5p < 6s \sim 5d \sim 4f < 6p < 7s < \dots$

Эта последовательность справедлива только для нейтральных многоэлектронных атомов, находящихся в основном состоянии.

Каждый n -период открывается элементом, у которого начинает заполняться n -слой, что всегда соответствует ns -оболочке. Таким образом, каждый период открывается щелочным металлом с валентной электронной конфигурацией ns^1 . Завершается n -период элементами, у кото-

рых наружные оболочки полностью заселены. В первом периоде это соответствует конфигурации $1s^2$ (He), во всех остальных – $ns^2 np^6$. Кроме того, элементы делят на переходные и непереходные. Последние образуют главные подгруппы, а первые – дополнительные. К непереходным относят ns - и np -элементы, т. е. элементы, у которых заполняются ns - и np -состояния. Переходными называются элементы, в атомах которых происходит заполнение $(n - 1) d$ - или $(n - 2) f$ -оболочек.

В табл. 2.5 представлена последовательность заполнения электронных состояний в атомах. От атома (1H) до атома (18Ar) заполнение состояний электронами подчиняется идеальной схеме. Однако для атома (19K), согласно идеальной схеме, девятнадцатый электрон должен быть связан в состоянии $3d$. В действительности энергия $3d$ -состояния выше, чем $4s$ -состояния, вследствие чего для калия валентный электрон связан в $4s$ -состоянии. Двадцатый электрон у Ca также связан в $4s$ -состоянии с электронной конфигурацией $4s^2$. Нормальное заселение $3d$ -состояний возобновляется для атома Sc и заканчивается у цинка. Однако последовательность заселения $3d$ -состояний в ряду нарушается для атомов Cr ($3d^5 4s^1$) и Cu ($3d^{10} 4s^1$), у которых в $4s$ -состоянии находится только один электрон. В следующем ряду от (31Ga) до (36Kr) заселяются $4p$ -состояния. У рубидия (37Rb) вновь наблюдается нарушение последовательности заселения состояний: валентный электрон вместо $4d$ заселяет $5s$ -состояние, которое полностью заселяется у Sr ($5s^2$). Начиная с (39Y) заселяются $4d$ -состояния. Однако и в этом ряду наблюдаются аномалии. Начиная с ниобия (41Nb) и до родия (46Rh) в $5s$ -состоянии имеется только один электрон, а заселяются $4d$ -состояния. У следующего атома (46Pd) имеется полностью заполненная $4d^{10}$ -оболочка, а $5s$ -состояния полностью свободны. У следующих атомов (47Ag) и (48Cd) вновь заполняются $5s$ -состояния, но не $4f$ -состояния. Далее, начиная с атома (49In) по (54Xe) заполняются $5p$ -состояния, а $4f$ -состояния остаются свободными. Следующее нарушение идеальной схемы наблюдается у атомов (55Cs) и (56Ba), у которых заполняются $6s$ -состояния. У атома (57La) имеется один $5d$ -электрон, а $4f$ -подгруппа остается свободной.

Начиная с церия (58Ce) и до лутеция (71Lu) внутренняя подгруппа $4f$ заполняется, в то время как заполнение наружных $5d^1$ и $6s^2$ остается для данного ряда атомов одинаковыми. Этим объясняется близость химических свойств этих элементов. В ряду атомов от гафния (72Hf) до платины (78Pt) заполняется $5d$ -подгруппа, которая полностью заполнена у золота (79Au), у которого в $6s$ -подгруппе имеется один электрон. У ртути (80Hg) заполнены $6s^2$ -состояния. У таллия (81Tl) начинает заполняться $6p$ -подгруппа, завершение заполнения которой наблюдается у радона (86Rn), при этом подгруппа $5f$ остается незаполненной.

Таблица 2.5

Заполнение электронных состояний в атомах

90 Th		103 Lr 5f
	89 Ac ($6d^1$)	
87 Fr		88 Ra 7s (2)
81 Tl		86 Rn 6p (6)
72 Hf		80 Hg 5d (10)
58 Ce		71 Lu 4f (14)
	57 La ($5d^1$)	
55 Cs		56 Ba 6s (2)
49 In		54 Xe 5p (6)
39 Y		48 Cd 4d (10)
37 Rb		38 Sr 5s (2)
31 Ga		36 Kr 4p (6)
21 Sc		30 Zn 3d (10)
19 K		20 Ca 4s (2)
13 Al		18 Ar 3p (6)
11 Na		12 Mg 3s (2)
5 B		10 Ne 2p (6)
3 Li		4 Be 2s (2)
1H		2 He 1s (2)

Далее у франция (87Fr) и радия (88Ra) заполняются $7s$, в то время как $5f$ и $6d$ остаются свободными. В атоме актиния (89Ac) валентный электрон находится в $6d$ -состоянии и только в ряду от тория (90Th) до лоуренсия (103Lr) заполняется внутренняя $5f$ -подгруппа. Из представленного выше следует, что нормальная схема заполнения электронных состояний в атомах нарушается.

По мере заполнения электронных состояний усложняется система термов и, соответственно, оптический спектр. При этом выполняются определенные закономерности, из которых приведем только основные. Формирование уровней и спектры сложных атомов подчиняются правилу смещения. В соответствии с этим правилом, спектр и уровни энергии атома с атомным номером Z качественно подобны спектру и уровням энергии однократно ионизованного атома с атомным номером $(Z + 1)$. С примерами этой закономерности мы встречались выше. Вспомним, что спектры H , He^+ , Li , Be^+ и т. д. качественно аналогичны.

Второй закономерностью является правило чередования мультиплетностей, согласно которому спектральные термы последовательных элементов периодической системы имеют попеременно четную и нечетную мультиплетности.

Мы уже знаем, что щелочные металлы (первая группа периодической системы) имеют дублетные термы, а щелочно-земельные металлы (вторая группа периодической системы) – синглетные и триплетные термы. Распространение этого правила на более сложные атомы можно проследить по табл. 2.6.

Таблица 2.6

Чередование четности термов

19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V
$4s^1$	$4s^2$	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$
$S = 1/2$ $2S + 1 = 2$ Дублеты	$S = 0, 1$ $2S + 1 = 1, 3$ Синглеты Триплеты	$S = 1/2, 3/2$ $2S + 1 = 2, 4$ Дублеты Квартеты	$S = 0, 1, 2$ $2S + 1 = 1, 3, 5$ Синглеты Триплеты Квинтеты	$S = 1/2, 3/2, 5/2$ $2S + 1 = 2, 4, 6$ Дублеты Квартеты Секстеты

У следующего за ванадием элемента 24Cr наблюдаются все нечетные мультиплеты, за исключением синглетов (т. е. триплеты, квинтеты и септеты) и т. д.

2.8. СХЕМА УРОВНЕЙ И ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР АТОМОВ (ИОНОВ) С ОДНИМ ВНЕШНИМ ЭЛЕКТРОНОМ

Прежде чем рассматривать схему уровней, напомним принятую символику обозначения состояний электронов и атомов. Состояния электрона принято обозначать малыми латинскими буквами: s, p, d, f, g, \dots для состояний с квантовыми числами $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ соответственно. Перед латинской буквой ставится значение главного квантового числа n и справа внизу значение j . Тогда, например, символ $2p_{1/2}$ обозначит состояние электрона, характеризующееся значениями квантовых чисел $n = 2, \ell = 1, j = 1/2$. Состояние атома будем обозначать большими латинскими буквами S, P, D, F, G, \dots в соответствии со значениями квантового числа $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Слева вверху указывается мультиплетность термина, а внизу справа указывается значение квантового числа J . Например, ${}^2D_{5/2}$ обозначает состояние атома, характеризующееся квантовыми числами $L = 2, J = 5/2$ и мультиплетностью $(2S + 1) = 2$. Для атомов щелочных металлов и сходных с ними ионов состояние электрона полностью определяет состояние атома. Возможные состояния для атомов с одним валентным электроном и сходным с ними ионов представлены в табл. 2.7.

На примере атома NaI рассмотрим возникновение основных серий спектра, характерных для щелочных металлов. В спектроскопии принято обозначать нейтральный атом римской цифрой I, однократно ионизированный атом – II, двукратно ионизированный – III и т. д. Порядковый номер атома натрия 11, и распределение электронов по состояниям будет $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, т. е. имеем один внешний валентный электрон. Основному состоянию атома натрия будет соответствовать $3s_{1/2}$ состояние электрона ($n = 3, \ell = 0, j = 1/2$). Следуя модельной схеме $L = \sum_i \ell_i = \ell = 0, S = \sum_i s_i = s = 1/2, J = |L + S|, |L + S - 1|, \dots, |L - S| = 1/2$, мультиплетность $(2S + 1) = 2$. Однако, вследствие того, что $L = 0, \vec{M}_L = 0$, спин-орбитальное взаимодействие отсутствует, основной S -терм не расщеплен. Тогда терм основного состояния будет ${}^2S_{1/2}$. Первому возбужденному состоянию $n = 3, \ell = 1$ соответствует состояние с $L = 1$. Поскольку $S = 1/2$, квантовое число полного момента $J = (1 + 1/2), (1 - 1/2)$ или $J = 3/2, 1/2$. Таким образом, наличие орбитального и собственного моментов приводит вследствие спин-орбитального взаимодействия к расщеплению уровня на два подуровня ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$. Следующим и последним возбужденным состоянием электрона для $n = 3$ является состояние с $\ell = 2$ ($3d$ -состояние). Поскольку $J = (1 + 1/2), (1 - 1/2)$ или $J = 5/2, 3/2$, получаем расщепленный терм ${}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2}$ (см. схему на рис. 2.10).

Следующими по уровню возбуждения являются состояния электрона с $n = 4$ и $l = 0, 1, 2, 3$ (s -, p -, d -, f -состояния). Согласно рассмотренной выше схеме, вновь получаем термы ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$, ${}^2P_{1/2}$, ${}^2D_{5/2}$, ${}^2D_{3/2}$ и новые ${}^2F_{7/2}$, ${}^2F_{5/2}$. Таким образом, для каждого следующего значения главного квантового числа n повторяются термы для предыдущего ($n - 1$) значения с добавлением следующего терма. Согласно общей классификации состояний, энергетическое положение термов, соответствующих большим значениям n , должны располагаться при более высоких энергиях. Однако в реальных атомах состояния $4s$ расположены ниже по энергии, чем $3d$. Возможные причины такого поведения энергетических уровней рассмотрим подробнее несколько ниже.

На рис. 2.10 представлена схема термов атома натрия (NaI). Горизонтальными линиями обозначены термы в соответствии с их энергетическим положением. Рассмотрим, какие квантовые переходы определяют оптический спектр и как формируются основные серии спектра.

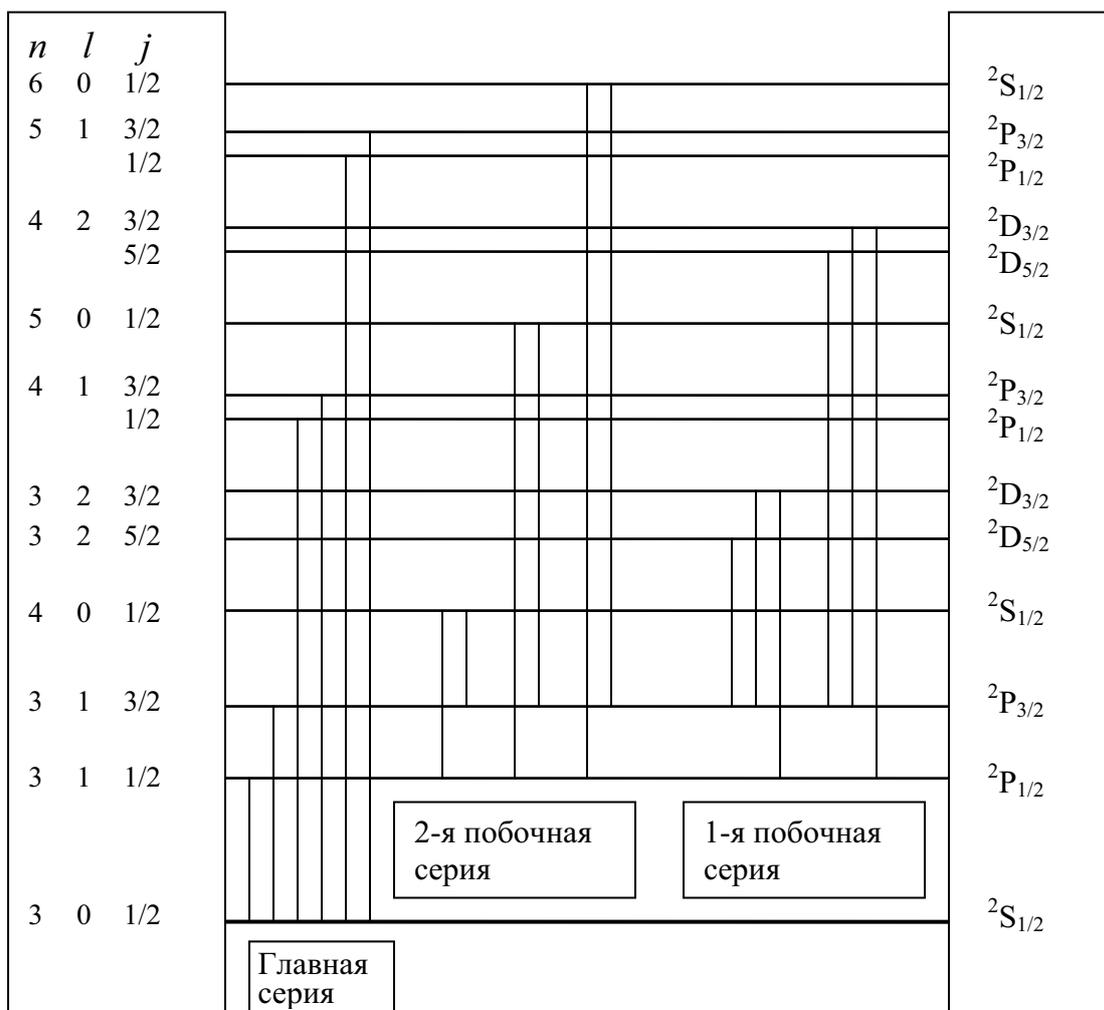


Рис. 2.10. Схема уровней и основные серии спектра атома натрия

Напомним, что возможные переходы – это переходы, удовлетворяющие правилам отбора, которые для L и J имеют вид (кроме случаев $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$).

$$\Delta L = \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1. \quad (2.97)$$

В соответствии с правилом отбора для L , могут комбинировать $S-P$, $P-D$, $D-F$ и т. д. Линии главной серии спектра NaI соответствуют переходам из переменных возбужденных ${}^2P_{1/2, 3/2}$ термов для $n = 3, 4, 5 \dots$ на основной $3 {}^2S_{1/2}$ терм. Таким образом, главная серия представляет набор повторяющихся двоек линий (см. рис. 2.11), которые можно записать сокращенно:

$$\nu_1 = 3^2 S_{1/2} - n^2 P_{1/2}, \nu_2 = 3^2 S_{1/2} - n^2 P_{3/2} \quad (n = 3, 4, 5 \dots). \quad (2.98)$$

По мере возрастания главного квантового числа n энергия расщепления, вызванная спин-орбитальным взаимодействием, уменьшается. Благодаря этому, главная серия состоит из дублетов, становящихся уже по мере продвижения вдоль серии в сторону к ее пределу, определяемому энергией ионизации.

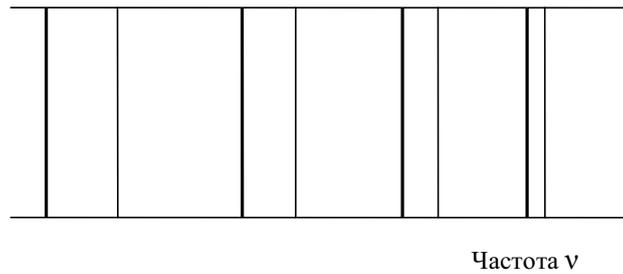


Рис. 2.11. Дублеты главной серии NaI

Линии второй побочной серии, возникающие при переходах с высоких ${}^2S_{1/2}$ термов на $3^2P_{1/2}$, $3^2P_{3/2}$, также двойные:

$$\nu_1 = 3^2 P_{1/2} - n^2 S_{1/2}; \nu_2 = 3^2 P_{3/2} - n^2 S_{1/2} \quad (n = 4, 5, 6 \dots). \quad (2.99)$$

Поскольку их дублетность определяется расщеплением только одного конечного 3^2P_J терма, все дублеты этой серии имеют равную ширину (в шкале частот), как это показано на рис. 2.12.

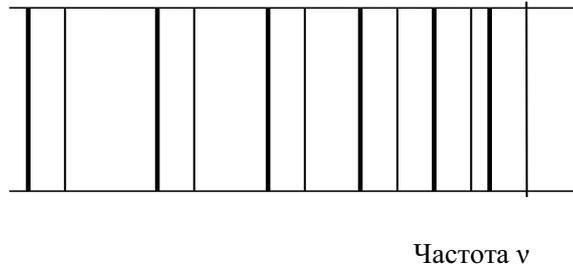


Рис. 2.12. Дублеты второй побочной серии NaI

Линии первой побочной серии $3^2P_J - n^2D_J$ обладают более сложной структурой, т. к. для них оба терма – и начальный, и конечный – двойные. Применяя правило отбора для квантового числа J , получим, что линии этой серии состоят из трех компонент:

$$\nu_1 = 3^2P_{1/2} - n^2D_{3/2}; \nu_2 = 3^2P_{3/2} - n^2D_{3/2}; \nu_3 = 3^2P_{3/2} - n^2D_{5/2} \quad (n = 3, 4, 5\dots). \quad (2.91)$$

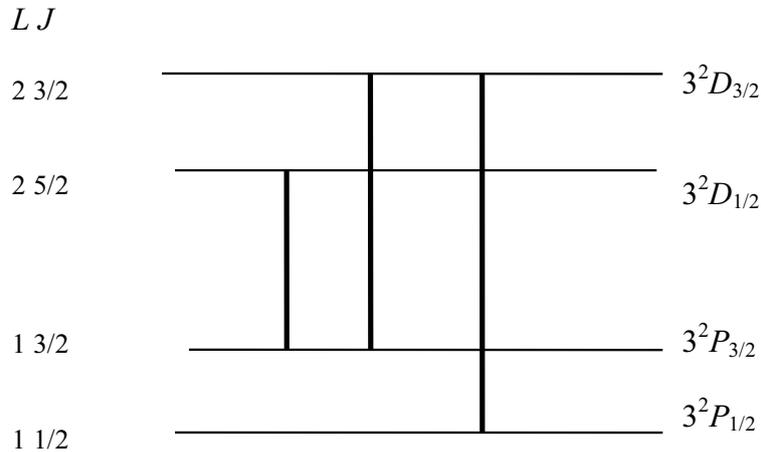


Рис. 2.13. Переходы между дублетными термами, образующими 1-ю побочную серию NaI

Поскольку расщепление термов n^2D_J гораздо меньше расщепления терма 3^2P_J , то третья линия ν_3 располагается очень близко к линии ν_2 . С возрастанием n расщепление термов n^2D_J убывает, соответственно убывает энергетический зазор между ν_3 и ν_2 компонентами.

В спектроскопии широко применяется схема уровней в виде, представленном на рис. 2.14. Каждый уровень, например $n^2S_{1/2}$, представлен набором горизонтальных штрихов на вертикальной линии, обозначение которой дано вверху, и согласованных со шкалой энергии. Согласно модельным представлениям, полный момент \vec{M}_J может ориентироваться относительно преимущественного направления $(2J + 1)$ способами, т. е. энергетический уровень, характеризуемый \vec{M}_J , как бы включает в себя $(2J + 1)$ возможных состояний. Поэтому такому «сложному» уровню приписывается статистический вес $g = 2J + 1$.

Статистический вес определяет вероятность состояний, а следовательно, и интенсивности линий. Интенсивность линий, составляющих дублет главной и 1-й побочной серий, определяется соотношениями статистических весов 2P_J -уровней $g(^2P_{1/2}) : g(^2P_{3/2}) = 1/2$. В силу этого соотношения в дублетах главной серии коротковолновый компонент вдвое интенсивнее длинноволнового, а в дублетах 2-й побочной серии, наоборот, длинноволновый компонент вдвое интенсивнее коротковол-

нового. У щелочных металлов дублетное расщепление тем шире, чем больше атомный вес. Так, у лития расщепление самое малое, а у цезия – наибольшее (рис. 2.14–2.16).

Дублетная система термов характерна так же для атомов, у которых начинается заполнение p - и d -оболочек, например, ВІ, АІІ, ScІ и т. д. При этом, в отличие от ряда щелочных металлов, термом основного состояния является не ${}^2S_{1/2}$, а один из расщепленных 2P или 2D термов, соответствующие меньшей энергии состояния атома. У атомов ВІ и АІІ основному состоянию соответствуют термы ${}^2P_{1/2}$, а у атома ScІ – ${}^2D_{3/2}$.

По мере увеличения количества электронов на p -оболочке (или d -оболочке) к системе дублетных термов добавляется система квартетных термов. Роль основного состояния в таких атомах, например, NІ, РІ, играет квартетный терм ${}^4S_{3/2}$. Спектр атомов при этом усложняется и состоит из серий линий, соответствующих переходам между дублетными и квартетными термами.

Таблица 2.7

Состояния атома с одним валентным электроном

n	ℓ	j	Символ состояния	
			валентного электрона	атома
1	0	1/2	$1s_{1/2}$	${}^2S_{1/2}$
2	0	1/2	$2s_{1/2}$	${}^2S_{1/2}$
	1	1/2	$2p_{1/2}$	${}^2P_{1/2}$
		3/2	$2p_{3/2}$	${}^2P_{3/2}$
3	0	1/2	$3s_{1/2}$	${}^2S_{1/2}$
	1	1/2	$3p_{1/2}$	${}^2P_{1/2}$
		3/2	$3p_{3/2}$	${}^2P_{3/2}$
	2	3/2	$3d_{3/2}$	${}^2D_{3/2}$
		5/2	$3d_{5/2}$	${}^2D_{5/2}$
4	0	1/2	$4s_{1/2}$	${}^2S_{1/2}$
	1	1/2	$4p_{1/2}$	${}^2P_{1/2}$
		3/2	$4p_{3/2}$	${}^2P_{3/2}$
	2	3/2	$4d_{3/2}$	${}^2D_{3/2}$
		5/2	$4d_{5/2}$	${}^2D_{5/2}$
	3	5/2	$4f_{5/2}$	${}^2F_{5/2}$
		7/2	$4f_{7/2}$	${}^2F_{7/2}$

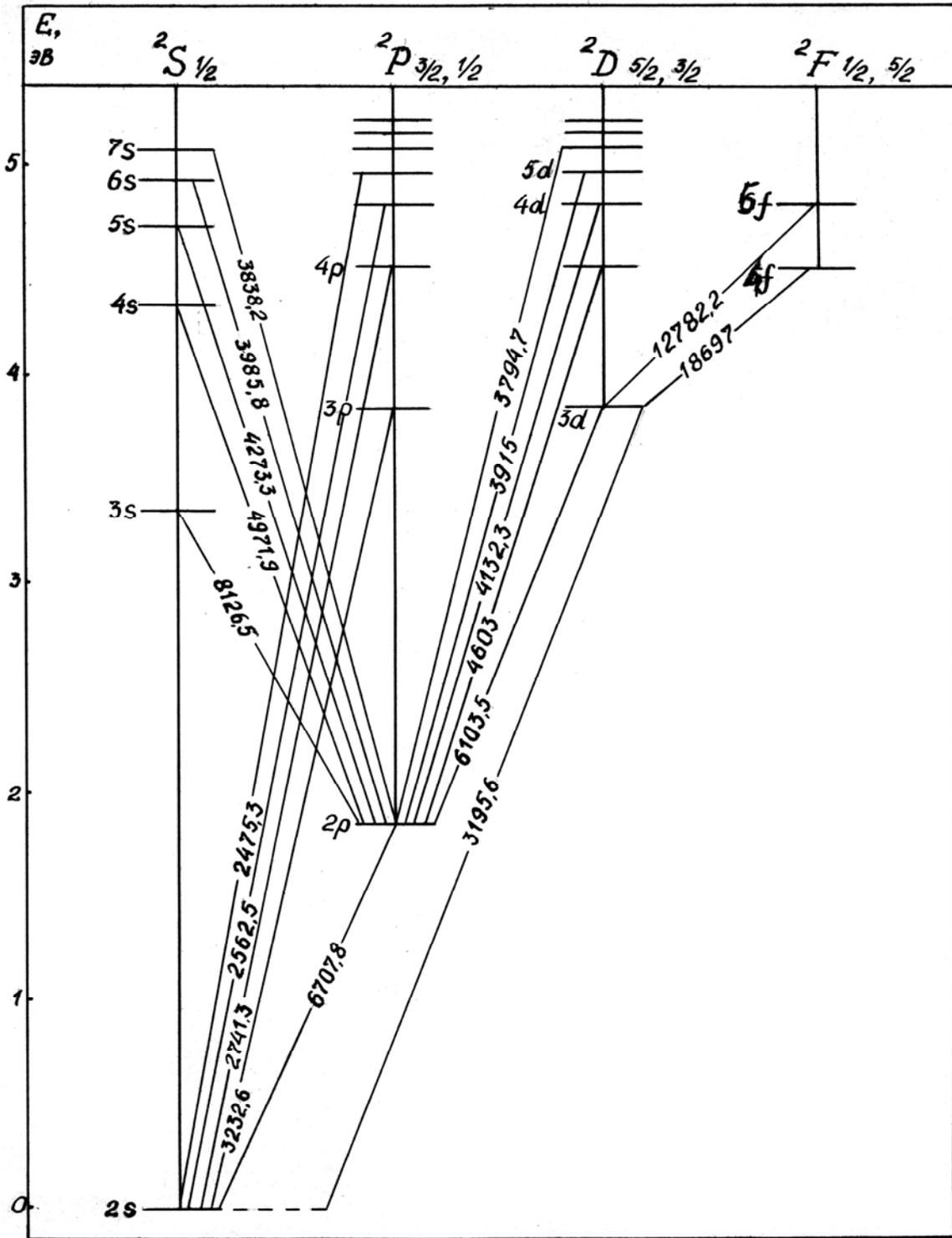


Рис. 2.14. Схема уровней энергии атома лития

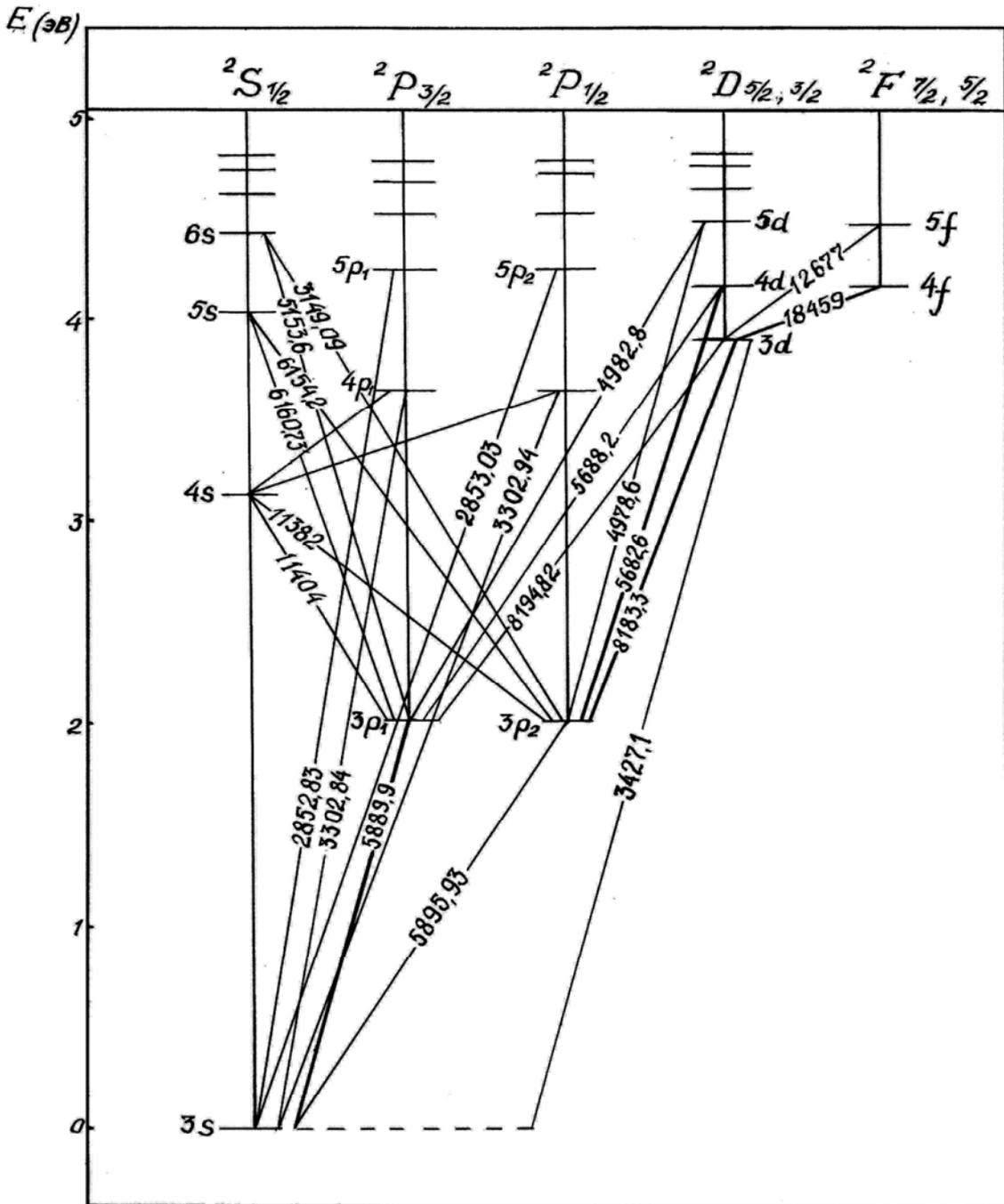


Рис. 2.15. Схема уровней энергии атома натрия

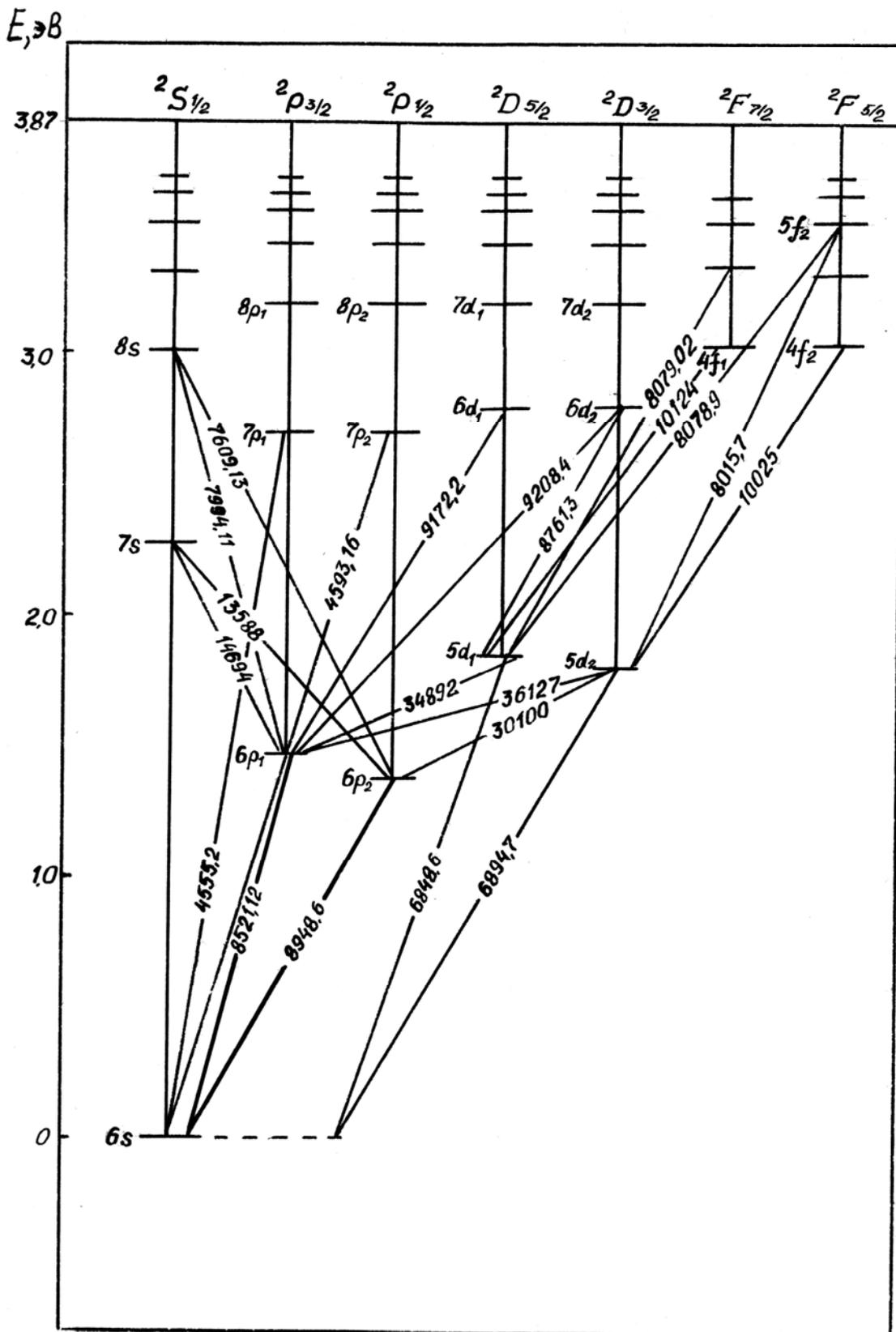


Рис. 2.16. Схема уровней энергии атома цезия

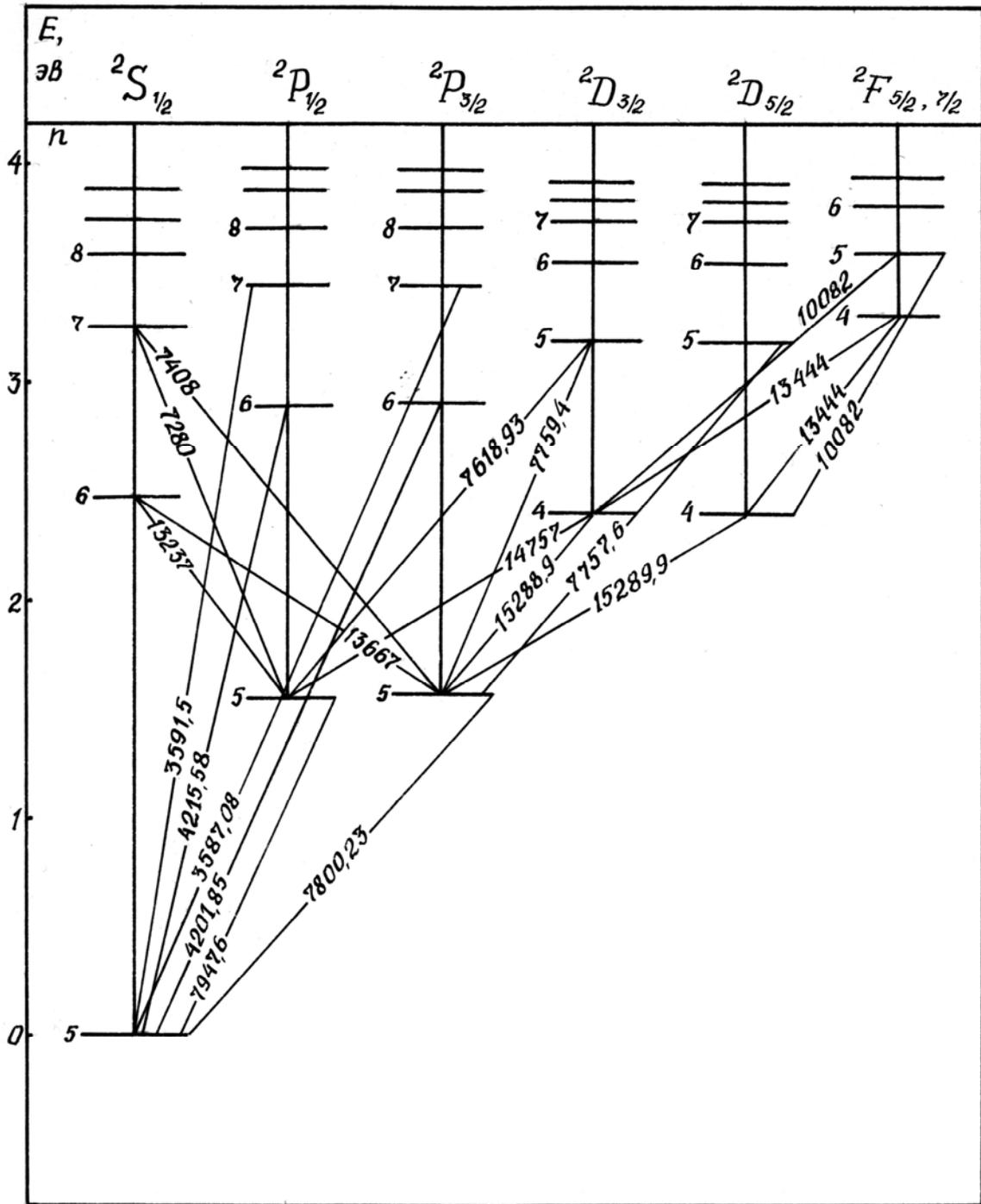


Рис. 2.17. Схема уровней атома рубидия

2.9. СХЕМА УРОВНЕЙ И ОСНОВНЫЕ СЕРИИ СПЕКТРА АТОМОВ (ИОНОВ) С ДВУМЯ ВНЕШНИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Для атомов, имеющих во внешней электронной группе два валентных электрона, применима LS -схема. Под атомами и ионами с двумя валентными электронами будем подразумевать атомы и ионы, все электроны которых, кроме двух, образуют замкнутые оболочки с результирующими моментами M_L и M_S , равными нулю. Результирующее состояние таких атомов и ионов определится состоянием лишь их двух внешних валентных электронов. Типичными представителями этой группы являются атомы щелочно-земельных металлов: 4Be , 12Mg , 20Ca , 38Sr , 56Ba , 88Ra , а также 2He , 30Zn , 48Cd , 80Hg . Качественно подобную систему термов имеют также одно- и многократно ионизованные атомы (ионы), у которых во внешней электронной группе имеется два электрона, например 3Li II , 13Al II , 21Sc II и т. д.

Рассмотрим систему термов и основные серии оптического спектра, характерные для двухэлектронных конфигураций. Ограничимся общим случаем, когда один из электронов все время остается в состоянии n_1s , в то время как другой находится в любом возможном состоянии с любым значением главного квантового числа $n_2 \geq n_1$. Данный случай соответствует условию возбуждения одного электрона. Рассмотрим систему термов для данного атома с модельных представлений. Тогда для первого электрона $l_1 = 0$, для второго l_2 принимает любые допустимые значения. Поскольку $l_1 = 0$, атом в целом характеризуется квантовым числом L , совпадающим с l_2 . Полный орбитальный момент M_l совпадает с M_{l_2} , т. к. $M_{l_1} = 0$. Результирующий же спиновый момент $M_s = M_{s_1} + M_{s_2}$ может иметь два значения, соответственно двум значениям квантового числа $S = 1/2 - 1/2 = 0$ и $S = 1/2 + 1/2 = 1$.

Рассмотрим в отдельности случаи $S = 0$ и $S = 1$. Первый из них характеризуется взаимной компенсацией проекций спиновых моментов обоих электронов: суммарный спиновый момент атома $M_s = 0$. Действительно, для таких состояний мультиплетность $(2S + 1) = 1$, т. е. характерны синглетные термы, для которых значения квантового числа J совпадают с L (см. левую половину табл. 2.8). Основному состоянию $n_1s n_2s$ (при $n_2 \geq n_1$) будет соответствовать синглетный 1S_0 терм. Для конфигураций $n_1s n_2p$, $n_1s n_2d$, $n_1s n_2f$ и т. д. при $n_2 \geq n_1$ будут соответствовать переменные синглетные термы 1P_1 , 1D_2 , 1F_3 , соответственно, которые будут повторяться с ростом значения n_2 . В результате формируется система синглетных термов. Квантовые переходы в этой системе определяют синглетные серии оптического спектра атома (иона).

Во втором случае суммарный спиновый момент отличен от нуля и характеризуется значением квантового числа $S = 1$, а следовательно, мультиплетность $(2S + 1) = 3$. Тогда каждому L (кроме $L = 0$) соответствует по три возможных значения J и, следовательно, возникновение триплетных

термов. Для конфигурации $n_1s n_2s$ (при $n_2 \geq n_1$) будет $S = 1$, $L = 0$ и $J = 1$, т. е. в системе триплетных термов получаем 3S_1 терм, который вследствие отсутствия спин-орбитального взаимодействия не расщепляется.

Для конфигурации $n_1s n_2p$ имеем $l_1 = 0$, $l_2 = 1$, $L = 1$ и $S = 1$. Тогда $J = |L + S|, |L + S - 1|, |L + S - 2| \dots, \dots |L - S| = 1 + 1, 1 + 1 - 1, 1 - 1 = 2, 1, 0$, т. е. такому состоянию соответствует расщепление уровня вследствие спин-орбитального взаимодействия на три подуровня ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$, характеризующиеся полными моментами M_J , определяемыми $J = 0, 1, 2$. Более высоким возбужденным состояниям с конфигурациями $n_1s n_2d, n_1s n_2f$ и т. д. так же будут соответствовать триплетные термы: ${}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3, {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4$. С увеличением значения n_2 триплетные термы (см. правую половину табл. 2.8) будут повторяться, образуя систему триплетных термов. Согласно представленной общей системе термов определим основные серии оптического спектра для двухэлектронной конфигурации. Полный спектр будет состоять из серий линий, обусловленных квантовыми переходами между синглетными и триплетными термами, в соответствии с правилами отбора для квантовых чисел L и J (2.97). Правило для L , а именно: $\Delta L = \pm 1$, указывает, что термы $S(L = 0)$ могут комбинировать лишь с термами $P(L = 1)$, а термы $P(L = 1)$ с термами $S(L = 0)$ и $D(L = 2)$ и т. д.

Таблица 2.8

Состояния атома с двумя валентными электронами

1-й электрон	2-й электрон	L	S = 0		S = 1	
			J	синглеты	J	триплеты
n_1s	n_2s	0	0	1S_0	1	3S_1
n_1s	n_2p	1	1	1P_1	0, 1, 2	${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$
n_1s	n_2d	2	2	1D_2	1, 2, 3	${}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3$
n_1s	n_2f	3	3	1F_3	2, 3, 4	${}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4$
n_1s	n_2g	4	4	1G_4	3, 4, 5	${}^3G_3, {}^3G_4, {}^3G_5$

Для триплетного спектра главная серия образуется при переходах с возбужденных P -состояний с разными значениями n в основное s . Для частот, соответствующих главной серии, можно записать

$$\begin{aligned}
 \nu_1 &= n_1 {}^3S_1 - n_2 {}^3P_0; \\
 \nu_2 &= n_1 {}^3S_1 - n_2 {}^3P_1; \\
 \nu_3 &= n_1 {}^3S_1 - n_2 {}^3P_2.
 \end{aligned}
 \tag{2.92}$$

Для формул (2.92) 3S_1 терм является постоянным, а ${}^3P_{012}$ – переменным. Графически возникновение линии этой серии изображено на рис. 2.18.

Отношение интенсивностей компонентов триплета главной серии определяется как отношение статистического веса состояний и составляет $g(^3p_0) : g(^3p_1) : g(^3p_2) = 1 : 3 : 5$. По мере увеличения n_2 расщепление переменного $^3P_{012}$ терма уменьшается, а, следовательно, уменьшаются интервалы между линиями в каждой последующей тройке линий.

Вторая побочная серия также образуется из повторяющихся групп из трех линий, частоты которых можно представить:

$$v_1 = n_2^3P_0 - n^3S_1; \quad v_2 = n_2^3P_1 - n^3S_1; \quad v_3 = n_2^3P_2 - n^3S_1. \quad (2.93)$$

Здесь постоянным является $^3P_{012}$ терм, а 3S_1 – переменным. Серия состоит из повторяющихся троек линий, причем интервалы частот между линиями в каждой последующей тройке сохраняются. Схема переходов, образующих 2-ю побочную серию, представлена на рис. 2.17.

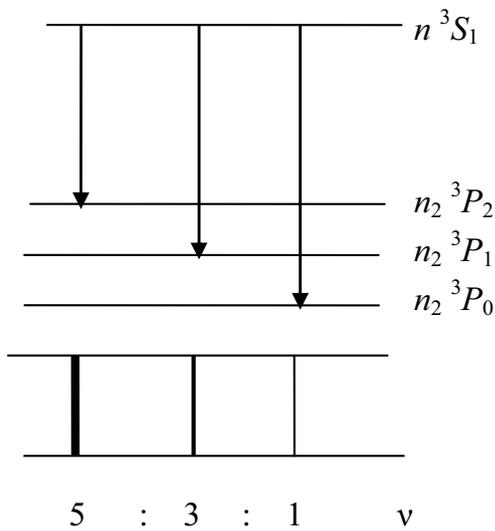


Рис. 2.17. Возникновение триплета 2-й побочной серии

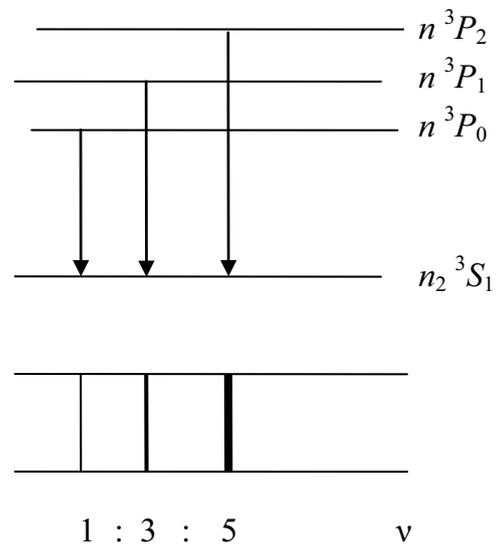


Рис. 2.18. Возникновение триплета главной серии

Линии 1-й побочной серии возникают при переходах с тройного переменного терма n^3D_{123} на постоянный тройной терм $n_2^3P_{012}$. В силу правил отбора для квантового числа J , проявляются 6 следующих линий:

$$\begin{aligned} v_1 &= n_2^3P_2 - n^3D_1; & v_4 &= n_2^3P_2 - n^3D_2; & v_6 &= n_2^3P_2 - n^3D_3. \\ v_2 &= n_2^3P_1 - n^3D_1; & v_5 &= n_2^3P_1 - n^3D_2; & & \\ v_3 &= n_2^3P_0 - n^3D_1; & & & & \end{aligned} \quad (2.94)$$

Схема переходов, образующих 1-ю побочную серию, приведена на рис. 2.19. Наиболее яркими являются три линии: $2^3P_2 - n^3D_3$, $2^3P_1 - n^3D_2$ и $2^3P_0 - n^3D_1$. Поскольку обычно разности между термами 3D_J много меньше, чем между термами 3P_J , то остальные линии выглядят слабыми спутниками около трех основных. Разности между частотами линий, стоящих в одном столбце приведенной выше группы, совпадают с разностями между термами $2^3P_1 - 2^3P_2$ и $2^3P_0 - 2^3P_1$. Также разности частот линий, стоящих в одной строке, совпадают с разностями $n^3D_2 - n^3D_3$ и $n^3D_1 - n^3D_2$. Для некоторых атомов уровни 3D_J могут обнаруживать обращенный или частично обращенный порядок, когда уровни с большим J могут располагаться по энергии ниже, чем уровни с меньшим J . При $n \rightarrow \infty$ разности $\Delta^3D_J \rightarrow 0$, уровни 3D_J сливаются в один уровень, группы линий превращаются в действительные триплеты, которые стремятся к тем же пределам, что и линии 2-й побочной серии. Аналогичные группы из 6 линий получаются для серии Бергмана, образующейся при комбинации $n_2^3D_J$ и n^3F_J термов.

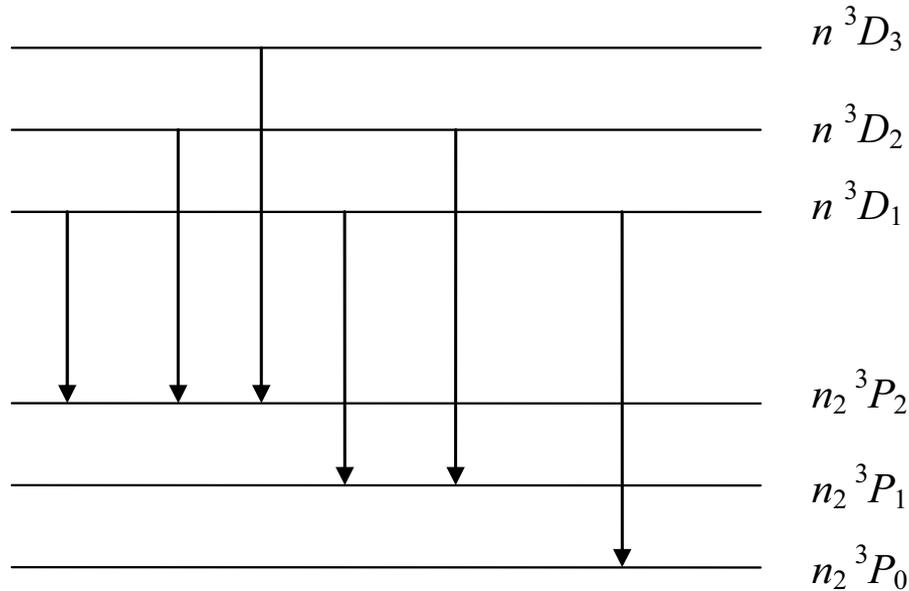


Рис. 2.19. Переходы между триплетными термами в первой побочной серии атомов (ионов), имеющих два внешних электрона

Таким образом, разбор серий, возникающих при переходах между триплетными термами, показывает, что только для главной и 2-й побочной серии внешний вид линии оправдывает название «триплетного» спектра, линии остальных серий образуют более сложные группы из 6 линий.

Переходы между синглетными уровнями образуют серии из одиночных линий, основные из которых можно представить так:

$$\begin{aligned} \nu &= n_1^1S_0 - n^1P_1; \nu = n_1^1P_1 - n^1S_0; \\ \nu &= n_1^1P_1 - n^1D_2; \nu = n_1^1D_2 - n^1F_3. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Наблюдение спектров показывает, что одиночные и триплетные серии значительно сдвинуты друг относительно друга. Уровни с $S = 1$ обычно лежат глубже соответствующих уровней с $S = 0$.

В качестве примера рассмотрим систему уровней и основные линии спектра, атомов гелия и ртути, широко используемых в источниках излучения (рис. 2.20, 2.21). У гелия расщепление триплетных уровней весьма незначительно (термы 3P_1 и 3P_2 , а также 3D_J и 3F_J нарисованы совпадающими) и расположение уровней частично обращено. Наиболее глубоким состоянием атома гелия является одиночное состояние $1s\ 1s\ ^1S_0$. Нормально атом гелия находится в этом состоянии. Следующим по энергетическому положению является состояние $1s\ 2s\ ^3S_1$. Чтобы перевести атом гелия из нормального состояния $1s\ 1s\ ^1S_0$ в состояние $1s\ 2s\ ^3S_1$ нужно затратить энергию 19,77 эВ. Состояние $1s\ 1s\ ^3S_1$ отсутствует, хотя оно и возможно по рассматриваемой выше модельной схеме, но противоречит принципу Паули.

Переходы между триплетными и синглетными уровнями маловероятны. Кроме того, переход $^3S_1 \rightarrow ^1S_0$ запрещен правилом отбора для квантового числа L . Тогда переход атома гелия из состояния $1s\ 2s\ ^3S_1$ в более глубокое состояние $1s\ 1s\ ^1S_0$ сам по себе осуществляется чрезвычайно редко. Такое состояние, из которого переход в более глубокое состояние маловероятен, носит название метастабильного и характеризуется большим временем жизни. Из энергетической схемы (рис. 2.20) видно, что гелий обладает еще одним метастабильным состоянием, а именно: $1s\ 1s\ ^1S_0$, т. к. переход из него в нормальное состояние запрещен правилом отбора для квантового числа L . Этому второму метастабильному состоянию соответствует потенциал возбуждения 20,55 эВ. Вывести атом из метастабильного состояния можно, переводя его каким-либо внешним воздействием, например, электронным ударом, в одно из более высоких энергетических состояний. Кроме того, атом может перейти в нормальное состояние при столкновении с другими тяжелыми частицами (атомами или ионами), передав им непосредственно энергию возбуждения.

Глубокое энергетическое положение нормального уровня гелия объясняет тот факт, что его резонансная линия $1s\ 1s\ ^1S_0 - 1s\ 2p\ ^1P_1$ лежит в далекой УФ области; длина волны 584,328 Å. В далеком УФ (519,4 Å) расположена и, так называемая, интеркомбинационная линия, соответствующая переходу между триплетным 3P_1 и основным синглетным термами, т. е. переход $1s\ 1s\ ^1S_0 - 1s\ 2p\ ^3P_1$. Этим далеким расположением главной серии гелия объясняется его значительная прозрачность в области обычного УФ.

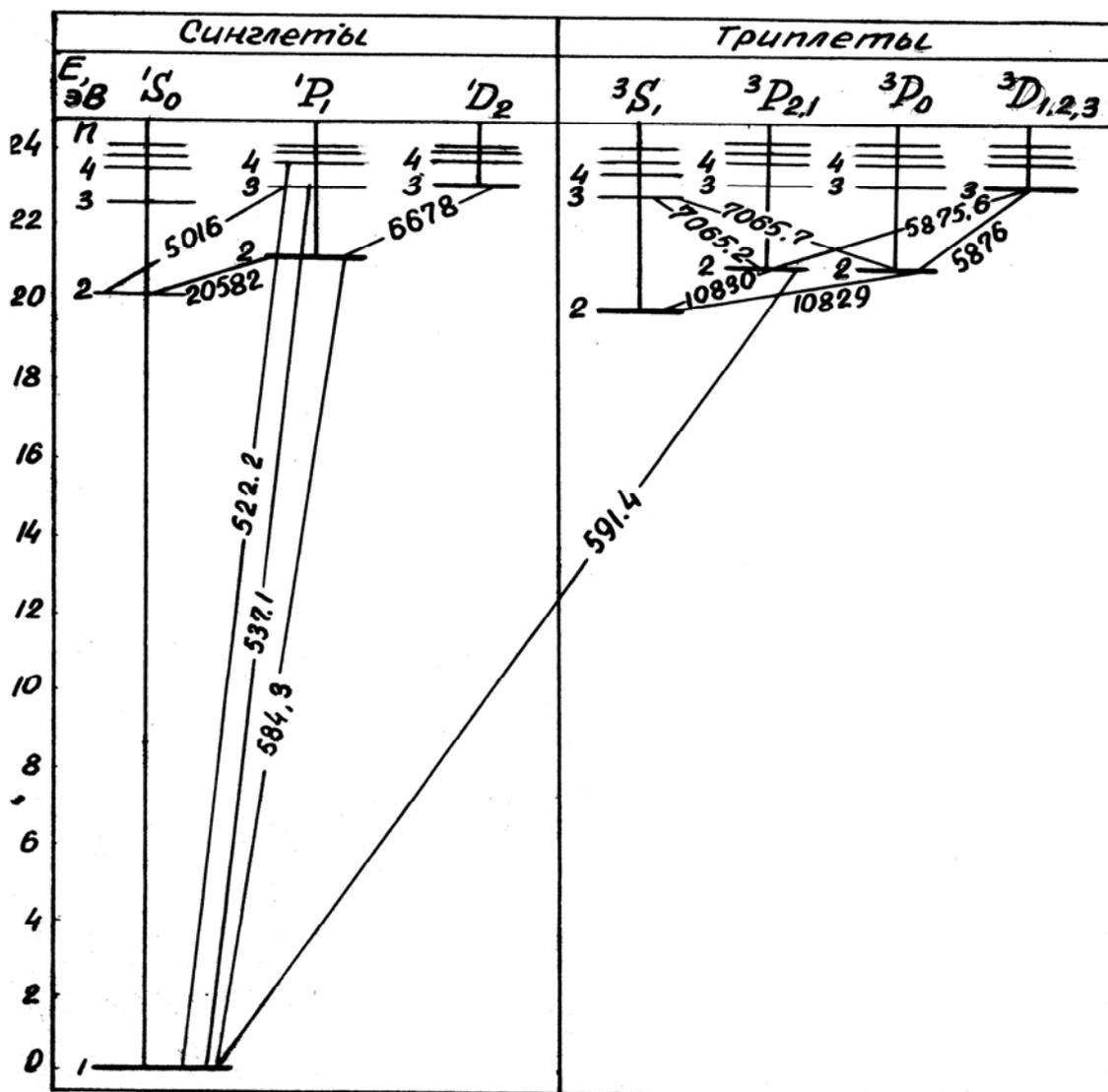


Рис. 2.20. Схема энергетических уровней атома гелия

Кроме гелия и сходных с ним ионов, под схему синглетов и триплетов подходят спектры щелочно-земельных элементов, а также цинка, кадмия, ртути и сходных с ними ионов. В качестве наиболее типичного спектра этого рода рассмотрим спектр ртути, имеющей широкое практическое применение как в области газоразрядных источников излучения, так и прикладной спектроскопии (рис. 2.21). Наиболее глубокому терму здесь соответствует расположение обоих валентных электронов на уровнях $6s$. Электронная конфигурация $6s6s$ (или кратко $6s^2$) приводит в действие принцип Паули, только к одному состоянию $1S_0$; триплетное состояние $6s6s^3S_0$ отсутствует, и самым глубоким триплетным термом является терм $6s7s^3S_1$. Триплетная структура у ртути очень широка. Составляющие триплета $6s6s^3P_J - 6s7s^3S_1$ имеют длины волн $\lambda = 5460,7; 4358,34$ и $4046,56 \text{ \AA}$, т. е. лежат в различных областях видимого спектра; между ними располага-

ется ряд других линий так, что в видимой области спектр ртути внешне не носит характера триплетного. Линии диффузной серии $6s6s^3P_J - 6s6d^3D_J$ представляют типичную группу из 6 линий, согласно рис. 2.19. Ртуть, как и гелий, имеет два метастабильных состояния, а именно: состояния $6s6s^3P_2$ и $6s6s^3P_0$; им соответствуют потенциалы возбуждения 5,49 и 4,66 В.

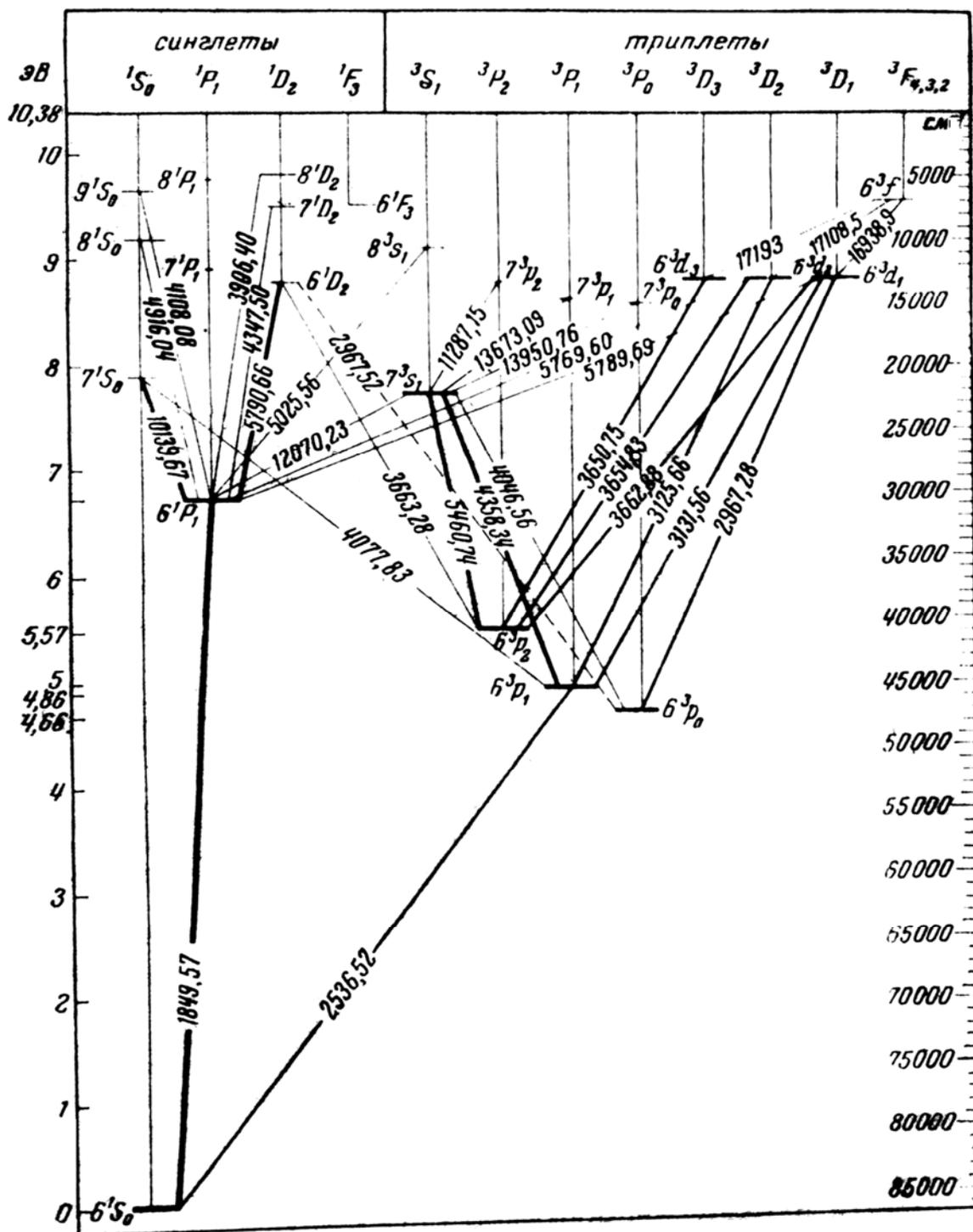


Рис. 2.21. Схема энергетических уровней атома ртути

Спектр ртути в одном отношении существенно отличается от спектра гелия и сходных с ним ионов тем, что в нем присутствуют с большей интенсивностью линии, соответствующие интеркомбинациям между одиночными и триплетными состояниями. Резонансная линия ртути $2536,52 \text{ \AA}$ представляет собой интеркомбинацию $6s6s^1S_0 - 6s6s^3P_1$. Главная линия главной серии одиночников $6s6s^1S_0 - 6s6s^1P_1$ имеет длину волны $1849,57 \text{ \AA}$. Она тоже является резонансной, т. к. единственно возможным переходом с уровня $6s6s^1P_1$ является переход на нормальный уровень $6s6s^1S_0$.

2.10. ВОЗБУЖДЕНИЕ ДВУХ ЭЛЕКТРОНОВ. ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Ранее при анализе системы термов атомов с двумя электронами мы ограничились случаем, когда только один из двух валентных электронов переведен из основного в более высокое состояние. Однако возможно, что при достаточно сильном внешнем воздействии (например, при столкновении частиц) оказываются возбужденными одновременно оба электрона. Векторная схема позволяет и в этом случае предсказать число возможных стационарных состояний атома. Очевидно, что квантовое число S , характеризующее результирующий спиновый момент M_S также имеет два значения $S = 0, 1$, что ведет к набору синглетных и триплетных термов. Квантовое число L , характеризующее суммарный орбитальный момент M_L , принимает значения: $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots [l_1 - l_2]$, где l_1 и l_2 – квантовые числа, характеризующие орбитальные моменты каждого из двух электронов M_{l_1} и M_{l_2} . В табл. 2.9 приведены возможные состояния атома с двумя валентными электронами, причем учтены случаи, когда одновременно возбуждены оба электрона.

В табл. 2.9, *а* полагается, что один электрон все время находится в состоянии с $l_1 = 1$ (*p*-состояние), а в табл. 2.9, *б* он находится в состоянии с $l_1 = 2$ (*d*-состояние). Для второго электрона в обеих таблицах l_2 принимает значения 0, 1, 2, 3, 4, т. е. находится в разных возбужденных состояниях.

Из приведенных таблиц видно, что, например, двум электронам, один из которых находится в состоянии *p*, а другой – в состоянии *d*, отвечают следующие возможные состояния атома: $^1P_1^0, ^1D_2^0, ^1F_3^0, ^3P_{012}^0, ^3D_{123}^0, ^3F_{234}^0$, т. е. всего 12 разных состояний. Двум *p*-электронам отвечают 10 состояний атома: $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^3S_1, ^3P_{012}, ^3D_{123}$. Однако все эти состояния осуществляются только тогда, когда главные квантовые числа обоих *p*-электронов различны. Если же их главные квантовые числа совпадают, то электроны образуют группу эквивалентных электронов; в этом случае должен быть принят во внимание принцип Паули, ограничивающий число возможных состояний.

Таблица 2.9

Состояния атома (L) с двумя возбужденными электронами ($S = 0, 1$):

а) $l_1 = 1$ (p -состояние)

L	0	1	2	3	4	5
l_2						
0	P					
1	S	P	D			
2		P	D	F		
3			D	F	G	
4				F	G	H

б) $l_1 = 2$ (d -состояние)

L	0	1	2	3	4	5	6
l_2							
0			D				
1		P	D	F			
2	S	P	D	F	G		
3		P	D	F	G	H	
4			D	F	G	H	I

По принципу Паули в атоме не может существовать два или большее число электронов с одинаковой четверкой квантовых чисел n, l, j, m_j . Чтобы установить возможные состояния атома, представим принцип Паули в ином виде. Вместо квантовых чисел j и m_j введем квантовые числа m_l и m_s , определяющие проекции орбитального и спинового моментов электрона на преимущественное направление:

$$M_{Lz} = m_l \hbar, M_{Sz} = m_s \hbar.$$

Квантовые числа m_l и m_s принимают значения:

$$m_l = l, l-1 \dots -l;$$

$$m_s = +1/2, -1/2.$$

Очевидно, что четверка квантовых чисел n, l, m_l, m_s столь же однозначно определяет состояние атома, как и четверка квантовых чисел n, l, j, m_j . Поэтому принцип Паули можно формулировать и в таком виде: в атоме не может быть два или более электронов с одинаковой четверкой квантовых чисел n, l, m_l, m_s .

Согласно общей векторной модели для двух валентных электронов получение квантовых чисел проекций полных орбитальных и собственных моментов могут принимать значения:

$$m_L = L, L-1 \dots -L,$$

$$m_S = S, S-1 \dots -S.$$

Следовательно, можно сказать, что вся совокупность значений m_L и m_S соответствует одному результирующему состоянию атома, характеризуемому данными значениями L и S . Например, совокупности значений $m_L = 1, 0, -1$; $m_S = 1/2, -1/2$ соответствует состояние атома, характеризуемому квантовыми числами $L = 1$ и $S = 1/2$, т. е. состояние ${}^2P_{1/2, 3/2}$.

В случае эквивалентных электронов выбор результирующих состояний, которые не противоречили бы принципу Паули, можно сделать следующим образом. Заполним табл. 2.10, в которой приводим все возможные значения m_{l1} и m_{l2} и соответствующие им значения $m_L = m_{l1} + m_{l2}$. Поскольку с точки зрения квантовой механики состояния, получающиеся в результате перестановки электронов, неразличимы, то все те значения m_L , которые получаются в результате перестановки, из таблицы следует исключить. Например, если значение $m_L = 0$ получается один раз в результате того, что $m_{l1} = 1, m_{l2} = -1$, а второй раз в результате того, что $m_{l1} = -1, m_{l2} = 1$, то одно из значений $m_L = 0$ надо отбросить. Из оставшихся значений m_L выбираем совокупности значений, начинающихся от некоторого $+m_{L \text{ max}}$ и кончающихся $-m_{L \text{ max}}$. Каждая совокупность значений соответствует значению $L = m_{L \text{ max}}$. По принципу Паули все найденные таким способом L отвечают возможным состояниям атома, если при этом $m_{s1} \neq m_{s2}$. Если $m_{s1} = m_{s2}$, то следует сохранить лишь те значения m_L , которым соответствуют $m_{l1} \neq m_{l2}$. Поясним это на примере двух эквивалентных p -электронов с $l_1 = l_2 = 1$ (см. табл. 2.10, где выписаны все возможные значения m_{l1} и m_{l2} и соответствующие им m_L).

Таблица 2.10

Возможные состояния двух эквивалентных p -электронов с разными значениями m_L

$m_{l2} \backslash m_{l1}$	1	0	-1
1	(2)	1	0
0	1*	(0)	-1
-1	0*	-1*	(-2)

Как видно из таблицы, одинаковые значения m_L , выделенные (*), соответствуют состояниям, отличающимся друг от друга лишь перестановкой электронов. По сказанному выше, такие состояния неотличимы друг от друга. Поэтому значения m_L , выделенные (*), следует отбросить. Оставшиеся значения m_L образуют две совокупности:

$$m_L = 2, 1, 0, -1, -2; m_L = 0.$$

Этим совокупностям значений m_L соответствуют значения квантового числа полного орбитального момента $L = 2$ и $L = 0$. Эти состояния возможны, если $m_{s1} \neq m_{s2}$, а следовательно, указанные значения L воз-

можны при $S = 0$, т. е. для системы синглетных термов. Таким образом, в системе синглетов, не противоречащих принципу Паули, будут следующие состояния атома: 1S_0 и 1D_2 .

При $m_{s1} = m_{s2}$ мы должны отбросить в табл. 2.10 те значения m_L , которые соответствуют одинаковым значениям m_{l1} и m_{l2} (эти значения взяты в табл. 2.10 в скобки). Тогда остается одна совокупность значений m_L : $m_L = 1, 0, -1$, которой соответствует $L = 1$. Поскольку при $m_{s1} = m_{s2}$ квантовое число $S = 1$, то имеем триплетное состояние ${}^3P_{210}$. Окончательно получаем, что в случае двух эквивалентных p -электронов из десяти формально возможных состояний атома, в силу принципа Паули, будут осуществляться лишь пять следующих состояний: ${}^1S_0, {}^1D_2, {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$.

Подобным образом находятся возможные состояния атома с двумя эквивалентными d -электронами. Возможные значения m_L для этого случая приведены в табл. 2.11. Необходимо сначала отбросить значения m_L , выделенные (*) в силу неразличимости электронов.

Таблица 2.11

Возможные состояния двух эквивалентных d -электронов

$m_{l2} \backslash m_{l1}$	2	1	0	-1	-2
2	(4)	3	2	1	0
1	3*	(2)	1	0	-1
0	2*	1*	(0)	-1	-2
-1	1*	0*	-1*	(-2)	-3
-2	0*	-1*	-2*	-3*	(-4)

Из табл. 2.11 следует, что при $m_{s1} \neq m_{s2}$ надо использовать следующие совокупности значений m_L :

$$m_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4;$$

$$m_L = 2, 1, 0, -1, -2;$$

$$m_L = 0.$$

Данным совокупностям отвечают значения $L = 4, 2, 0$, т. е. синглетные термы ${}^1G_4, {}^1D_2, {}^1S_0$. При $m_{s1} = m_{s2}$ надо отбросить значения m_L , поставленные в скобки, поскольку они соответствуют состояниям с $m_{l1} = m_{l2}$, что противоречит принципу Паули. Тогда остаются совокупности:

$$m_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3;$$

$$m_L = 1, 0, -1,$$

которым отвечают значения $L = 3, 1$ и, следовательно, триплетные термы ${}^3F_{432}$ и ${}^3P_{210}$.

Аналогичным образом можно найти возможные состояния и в случае любых других пар эквивалентных электронов (см. табл. 2.12).

Таблица 2.12

Состояния атома с двумя эквивалентными электронами

Электронная конфигурация	Состояния
s^2	1S_0
p^2	1S_0 1D_2 $^3P_{210}$
d^2	1S_0 1D_2 1G_4 $^3P_{210}$ $^3F_{432}$
f^2	1S_0 1D_2 1G_4 1I_6 $^3P_{210}$ $^3F_{432}$ $^3H_{543}$

Если одной и той же электронной конфигурации соответствует несколько различных состояний, то, как правило, самое глубокое состояние обладает наибольшей мультиплетностью и наибольшим возможным (при заданной мультиплетности) значением L . Например, в случае эквивалентных p -электронов наиболее глубоким будет состояние 3P_J , а в случае двух эквивалентных d -электронов – 3F_J . Это правило носит название правила Гунда, в котором, однако, имеются исключения.

Одновременное возбуждение двух электронов ведет к появлению, наряду с обычными, добавочных состояний атома и соответствующих им спектральных термов. В настоящее время за ними установилось название смещенных термов. В качестве примера рассмотрим термы атома магния и сходных с ним ионов, возможные состояния для которых приведены в табл. 2.13.

Таблица 2.13

Термы Mg I, Al II, Si III...

Электронная конфигурация				Термы		
3s	3p	3d	4s	4p	синглеты	триплеты
2					1S_0	
1	1				$^1P_1^o$	$^3P_{012}^o$
1		1			1D_2	$^3D_{123}$
1			1		1S_0	3S_1
	2				1S_0 1D_2	$^3P_{012}$
	1	1			$^1P_1^o$ $^1D_2^o$ $^1F_3^o$	$^3P_{012}^o$ $^3D_{123}^o$ $^3F_{234}^o$
	1		1		$^1P_1^o$	$^3P_{012}^o$
	1			1	1S_0 1P_1 1D_2	3S_1 $^3P_{012}$ $^3D_{123}$
		2			1S_0 1D_2 1G_4	$^3P_{012}$ $^3F_{234}$

Из таблицы следует, что кроме обычных синглетных и триплетных термов, обусловленных возбуждением одного электрона (конфигурации $3s^2$, $3s3p$, $3s3d$, $3s4s$), возникает еще большее число термов, соответствующих одновременному возбуждению двух электронов (конфигурации $3p^2$, $3p3d$, $3p4s$, $3p4p$, $3d^2$ и т. д.). В таблице не приведены более высокие

состояния (такие как $4d$, $4f$ и т. д.), но она легко может быть обобщена на более высокие возбужденные состояния.

Переходя к вопросу о комбинировании смещенных термов друг с другом и с обычными термами, прежде всего, отметим, что здесь возможны переходы между двумя такими состояниями атома, которые отличаются друг от друга положением обоих электронов. Такому переходу двух электронов соответствует испускание одной линии с частотой, определяемой по полному изменению энергии всей системы. При этом изменение квантового числа ΔL не совпадает с изменениями Δl_1 и Δl_2 . Благодаря этому, правило отбора справедливо не для квантового числа L , а для квантовых чисел l_1 и l_2 . По Гейзенбергу осуществляются только такие одновременные переходы обоих электронов, которые удовлетворяют следующим условиям:

$$\begin{aligned} \text{если для одного электрона} \quad \Delta l_i &= \pm 1, \\ \text{то для второго электрона} \quad \Delta l_i &= 0, \pm 2. \end{aligned} \quad (2.96)$$

Правило отбора для полного момента всей системы M_J остается прежним: $\Delta J = 0, \pm 1$, причем дополнительно запрещены переходы $\Delta J = 0$ в том случае, если $J_1 = J_2 = 0$.

Более общее правило отбора может быть сформулировано в следующем виде: осуществляются только такие переходы, при которых $\sum \Delta l_i = \text{нечетное число}$, $\Delta L = 0, \pm 1$.

Это правило, которое было дано Лапорте, подтверждается квантовой теорией излучения. Из правила Лапорте следует: четные термы комбинируют только с нечетными и наоборот.

2.11. РАСЩЕПЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ АТОМОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Нормальный эффект Зеемана. Расщепление спектральных линий, предсказание Лоренца, было открыто Зееманом в 1896 г. Им было показано, что спектральная линия, возникающая при переходе электрона между двумя стационарными состояниями, расщепляется при воздействии внешнего магнитного поля H на три поляризованных определенным образом компоненты. Средняя компонента совпадает по частоте с первоначальной линией, а две другие симметрично сдвинуты относительно нее на величину:

$$\Delta \nu = \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{e}{m_0} \right) H. \quad (2.97)$$

Такое расщепление линии на три компоненты носит название нормального эффекта Зеемана.

Это явление может быть объяснено на основе модельных представлений, согласно которым электрон, находящийся в атоме в состоянии, характеризуемом квантовым числом l , создает орбитальный магнитный момент

$$\vec{\mu}_l = \frac{1}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right) \vec{M}_l = \frac{\mu_0}{\hbar} \vec{M}_l, \quad (2.98)$$

где $\mu_0 = \frac{he}{2m_0c}$ магнетон Бора. Вследствие взаимодействия магнитного момента с внешним магнитным полем появляется дополнительная энергия

$$\Delta w = \mu_\ell H \cos(\vec{\mu}_\ell \vec{H}), \quad (2.99)$$

или, с учетом выражения (2.98),

$$\Delta w = \frac{\mu_0}{\hbar} H M_\ell \cos(\vec{M}_\ell \vec{H}) = \frac{\mu_0}{\hbar} H M_{\ell H}. \quad (2.100)$$

Здесь $M_{\ell H}$ представляет собой проекции орбитального момента \vec{M}_ℓ на направление внешнего магнитного поля \vec{H} . В данном случае направление \vec{H} можно выбрать в качестве преимущественного направления.

$$\text{Тогда} \quad M_{\ell H} = m\hbar, \quad (2.101)$$

где m принимает значения $m = \ell, (\ell - 1), \dots, 0, \dots, -\ell$.

Таким образом, для возможных значений добавочной энергии ΔW получаем

$$\Delta W = m\mu_0 H. \quad (2.102)$$

Для изменения частоты линии излучения $\Delta \nu_0$ находим

$$\Delta \nu_0 = \frac{\Delta W_1}{\hbar} - \frac{\Delta W_2}{\hbar} = \Delta m \frac{\mu_0}{\hbar} H. \quad (2.103)$$

Подставляя вместо μ_0 значение $\mu_0 = e\hbar / 2m_0c$, получим

$$\Delta \nu_0 = \Delta m \frac{e}{4\pi c m_0} H.$$

По правилам отбора квантовое число m может изменяться только на ± 1 или оставаться неизменным, т. е. $\Delta m = 0, \pm 1$, при этом если $\Delta m = 0$, возникает π -компонента; если $\Delta m = \pm 1$, возникает σ -компонента.

Напомним, что в π -компоненте электрический вектор световой волны совершает линейные колебания, параллельные направлению вектора магнитной напряженности \vec{H} , а в σ -компоненте – круговые колебания в плоскости, перпендикулярной направлению \vec{H} . Приведенное выше изменение энергии состояния атома в магнитном поле, полученное на базе мо-

дельных представлений, совпадает с решением уравнения Шредингера, составленное с учетом действия магнитного поля. Следует отметить, что расщепление на три компоненты спектральных линий наблюдается в том случае, когда можно пренебречь спиновым моментом электрона или когда $S = 0$, т. е. линии одиночных серий. В остальных случаях в магнитном поле наблюдается сложный (или аномальный) эффект Зеемана.

Сложный эффект Зеемана можно объяснить, вводя в рассмотрение спин электрона. Теория расщепления может быть построена на основании уравнения Шредингера или непосредственно с помощью теории Дирака. Разберем сложный эффект Зеемана, привлекая модельные представления.

Добавочная энергия ΔW , возникающая при наличии внешнего магнитного поля H , определяется выражением:

$$\Delta W = \mu_J H \cos(\vec{\mu}_J \vec{H}). \quad (2.104)$$

Полный магнитный момент атома $\vec{\mu}_J$ складывается из суммарного орбитального магнитного момента $\vec{\mu}_L$ и из суммарного магнитного момента электронов $\vec{\mu}_S$:

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S. \quad (2.105)$$

Численные значения магнитных моментов $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ определим следующим образом. Для орбитального движения отношение магнитного момента $\vec{\mu}_L$ к механическому моменту M_L равно:

$$\frac{\vec{\mu}_L}{M_L} = \frac{1}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right). \quad (2.106)$$

Для собственных моментов электронов μ_S и M_S это отношение вдвое больше:

$$\frac{\vec{\mu}_S}{M_S} = \frac{1}{c} \left(\frac{e}{m_0} \right). \quad (2.107)$$

Вводя величину магнетона Бора, получаем

$$\mu_L = \frac{\mu_0}{\hbar} M_L, \quad \mu_S = \frac{2\mu_0}{\hbar} M_S. \quad (2.108)$$

Благодаря множителю 2 в выражении для μ_S полный магнитный момент атома $\vec{\mu}_J$ (2.105) не совпадает по направлению с направлением полного механического момента \vec{M}_J , определяемого равенством:

$$\vec{M}_J = \vec{M}_L + \vec{M}_S. \quad (2.109)$$

С модельной точки зрения полный магнитный момент $\vec{\mu}_J$ прецессирует вокруг направления момента \vec{M}_J (см. рис. 2.22). В слабом внеш-

нем магнитном поле эту прецессию можно считать быстрой по сравнению с прецессией, вызываемой магнитном полем вокруг направления \vec{H} . Тогда в равенстве (2.104) значение $\bar{\mu}_J$ должно быть заменено его средним значением по времени. Для того, чтобы найти $\bar{\mu}_J$, разложим его на две составляющие: $\mu_{//}$, параллельную \vec{M}_J , и μ_{\perp} , перпендикулярную \vec{M}_J . В среднем по времени $\mu_{\perp} = 0$, и, следовательно, среднее по времени от полного момента $\bar{\mu}_J$ совпадает со значением его составляющей $\mu_{//}$ вдоль направления \vec{M}_J . Поэтому выражение (2.104) для добавочной энергии в слабом внешнем магнитном поле можно переписать в виде

$$\Delta W = \mu_{//} H \cos(\bar{\mu}_J \vec{H}) = \mu_{//} H \cos(\bar{\mu}_{//} \vec{H}). \quad (2.110)$$

Значение для $\mu_{//}$ можно выразить как

$$\mu_{//} = \frac{1}{\hbar} \mu_0 M_L \cos(\vec{M}_L \vec{M}_J) + \frac{1}{\hbar} \mu_0 2M_S \cos(\vec{M}_S \vec{M}_J). \quad (2.111)$$

Согласно рис. 2.22 находим

$$\cos(\vec{M}_L \vec{M}_J) = \frac{M_L^2 + M_J^2 - M_S^2}{2M_L M_S}; \quad \cos(\vec{M}_S \vec{M}_J) = \frac{M_S^2 + M_J^2 - M_L^2}{2M_S M_J}. \quad (2.112)$$

Подставляя эти значения в формулу (2.111), получим

$$\mu_{//} = \frac{\mu_0 M_J}{\hbar} \left(1 + \frac{M_J^2 + M_S^2 - M_L^2}{2M_J^2} \right),$$

или, принимая во внимание, что $M_J^2 = J(J+1)\hbar^2$, $M_S^2 = S(S+1)\hbar^2$, $M_L^2 = L(L+1)\hbar^2$, найдем

$$\mu_{//} = \frac{\mu_0 M_J}{\hbar} \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] = g M_J \frac{\mu_0}{\hbar}. \quad (2.113)$$

Множитель g , впервые введенный в рассмотрение Ланде, носит название множителя Ланде:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.114)$$

Изменение энергии ΔW примет вид

$$\Delta W = m_J \mu_0 \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) H,$$

или $\Delta W = m_J \mu_0 g H. \quad (2.115)$

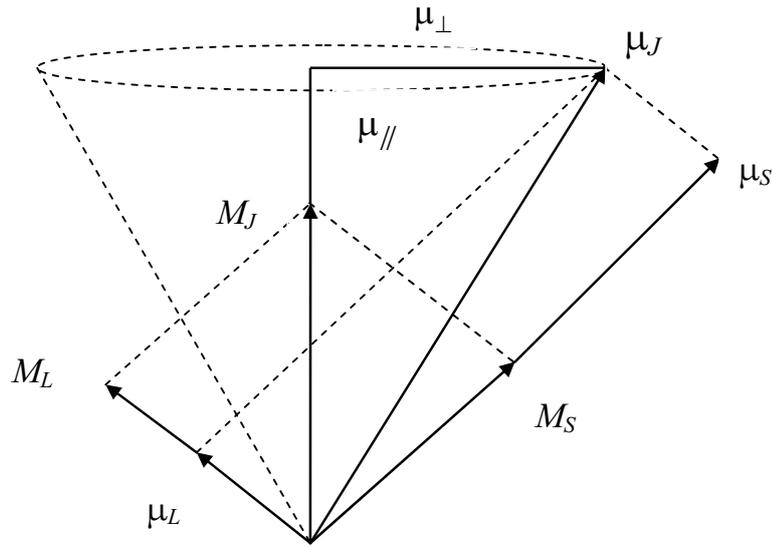


Рис. 2.22. Прецессия моментов при LS-связи в слабом магнитном поле

Квантовое число m_J принимает значения $J, (J - 1) \dots -J$, т. е. всего $(2J + 1)$ различных значений.

Величина расщепления линий:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta W_1}{\hbar} - \frac{\Delta W_2}{\hbar} = (m_{J1}g_1 - m_{J2}g_2) \frac{\mu_0}{\hbar} H. \quad (2.116)$$

По отношению к квантовому числу m_J сохраняется то же правило отбора, которое имело место по отношению к квантовому числу m :

при $\Delta m_J = 0$ возникает π -компонента;

при $\Delta m_J = \pm 1$ возникает σ -компонента.

Переходы, при которых $\Delta m_J > 1$, не осуществляются. Для определения $(m_{J1}g_1 - m_{J2}g_2)$ поступим так: предположим, мы хотим определить расщепление линии с сериальным символом (${}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$). Выписываем по приведенной ниже схеме в первой строке все возможные значения m_J ; под ними подписываем расщепление обоих термов, выражающихся в единицах $\mu_0 H/h$, т. е. величины $m_J g$. В рассматриваемом случае для терма ${}^2S_{1/2}$ имеем $g = 2$, и, следовательно, $m_J g = +1/2 \cdot 2 = 1$ и $1/2 \cdot 2 = -1$; для терма ${}^2P_{3/2}$ множитель Ланде $g = 4/3$, и, следовательно, $m_J g = 6/3, 2/3, -2/3, -6/3$:

$$\begin{array}{cccc}
 & & {}^2S_{1/2} & {}^2P_{3/2} \\
 m_J & +3/2 & +1/2 & -1/2 & -3/2 \\
 & \left. \begin{array}{l} {}^2S_{1/2} \\ \\ \\ {}^2P_{3/2} \end{array} \right\} & & +1 & -1 \\
 & & & \swarrow \downarrow \searrow \downarrow \swarrow & \\
 m_J g & & 6/3 & 2/3 & -2/3 & -6/3 .
 \end{array} \quad (2.117)$$

Согласно правилу отбора, можно составлять разности только тех m_Jg , для которых $\Delta m_J = 0, \pm 1$, т. е. разности только тех величин, которые в приведенной схеме (2.117) соединены вертикальными и наклонными стрелками; первые из них дадут положение π -компонент, вторые – σ -компонент.

Для второй составляющей дублетов (${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$) получаем

$$\begin{array}{c}
 {}^2S_{1/2} \quad {}^2P_{1/2} \\
 m_J \quad \begin{array}{cc} +1/2 & -1/2 \\ +1 & -1 \end{array} \\
 m_Jg \left\{ \begin{array}{cc} \downarrow \swarrow \searrow \downarrow \\ \downarrow \swarrow \searrow \downarrow \end{array} \right. \\
 {}^2P_{1/2} \quad +1/3 \quad -1/3 \quad .
 \end{array} \quad (2.118)$$

Таким образом, одна из составляющих главной или 2-й побочной серии дублетов расщепляется на четыре, а другая – на шесть компонент. Расщепление уровней и возникновение отдельных компонент для дублета главной серии щелочных металлов представлено на рис. 2.23. Аналогичным образом находится расщепление других линий как одновалентных, так и двухвалентных атомов.

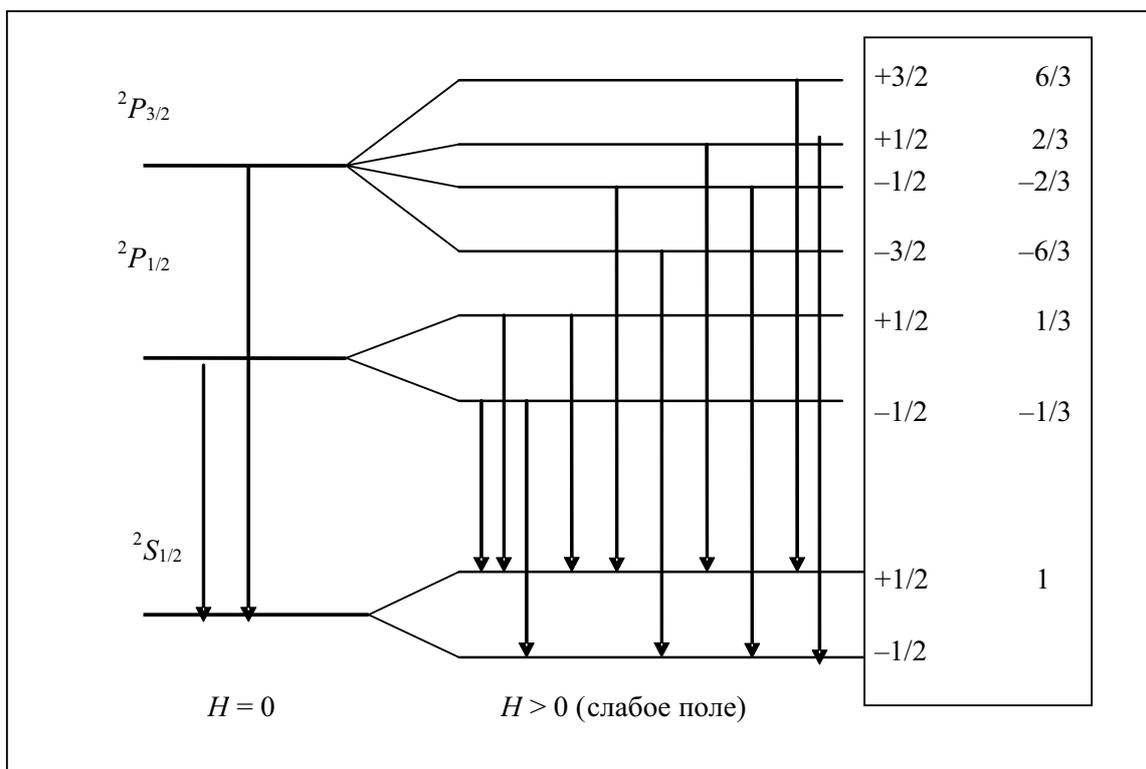


Рис. 2.23 Расщепление головного дублета главной серии одновалентных атомов в слабом магнитном поле

Рассмотренное выше магнитное расщепление относится к случаю нормальной LS -связи между моментами. При отступлениях от LS -связи наблюдается и изменение в типе магнитного расщепления.

Рассмотрим предельный случай jj -связи. Остановимся на рассмотрении двух электронов. При выполнении jj -связи для каждого из электронов его орбитальный и спиновый моменты \vec{M}_{ℓ_i} и \vec{M}_{s_i} складываются в результирующий момент \vec{M}_{j_i} , а моменты \vec{M}_{j_1} и \vec{M}_{j_2} – в полный механический момент \vec{M}_j . При наличии слабого внешнего магнитного поля каждый из моментов \vec{M}_{j_i} продолжает прецессировать вокруг направления момента \vec{M}_j , и только этот последний прецессирует вокруг направления внешнего магнитного поля H (рис. 2.24).

Благодаря прецессии орбитального и спинового моментов \vec{M}_{ℓ_i} и \vec{M}_{s_i} вокруг направления их результирующего момента \vec{M}_{j_i} , для каждого из электронов в среднем по времени отлична от нуля лишь составляющая магнитного момента $\bar{\mu}_{j_i}$ вдоль направления \vec{M}_j :

$$\mu_{jill} = \frac{1}{\hbar} \mu_0 M_{\ell_i} \cos(\vec{M}_{\ell_i} \vec{M}_{j_i}) + \frac{1}{\hbar} \mu_0 2M_{s_i} \cos(\vec{M}_{s_i} \vec{M}_{j_i}). \quad (2.119)$$

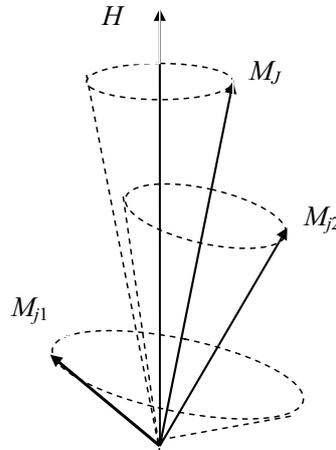


Рис. 2.24. Прецессия моментов при jj -связи в слабом магнитном поле

Очевидно, эту составляющую можно положить равной

$$\mu_{jill} = g_i(j_i) \mu_0 \frac{M_{j_i}}{\hbar}, \quad (2.120)$$

где $g_i(j_i)$ будет совпадать с множителем Ланде g для дуплетного терма, для которого $L = \ell_i$, $S = s_i$ и $J = j_i$. Поскольку вектор \vec{M}_{j_i} прецессирует вокруг направления полного механического момента \vec{M}_j , то для полно-

го магнитного момента $\vec{\mu}$ в среднем по времени отлична от нуля лишь его составляющая $\mu_{//}$ вдоль направления \vec{M}_J , равная

$$\mu_{//} = \sum_{i=1,2} \mu_{ji//} \cos(\vec{M}_{ji} \vec{M}_J). \quad (2.121)$$

Множитель Ланде для рассматриваемого случая может быть определен соотношением:

$$\mu_{//} = g(J) \mu_0 \frac{M_J}{\hbar}, \quad (2.122)$$

откуда согласно выражениям (2.120) и (2.121) получаем

$$g(J) = \sum_{i=1,2} g_i(j_i) \frac{M_{ji}}{M_J} \cos(\vec{M}_{ji} \vec{M}_J). \quad (2.123)$$

Используя схему сложения моментов (рис. 2.24), определяем $\mu_{//}$. Тогда для множителя Ланде получаем

$$g(J) = g_1(j_1) \frac{J(J+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2J(J+1)} + g_2(j_2) \frac{J(J+1) + j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.124)$$

Величины $g_1(j_1)$ и $g_2(j_2)$ совпадают с множителями Ланде для соответственных дублетных состояний.

Эффект Зеемана в сильных полях

Рассмотренные выше закономерности относятся к случаю слабого поля, т. е. такого поля, которое вызывает расщепление линии, малое по сравнению с шириной у мультиплетной структуры. С точки зрения векторной модели это означает, что внешнее магнитное поле заметным образом не нарушает связи между моментами, а частота ларморовской прецессии мала по сравнению с частотой прецессии отдельных моментов атома относительно результирующего момента.

Как только величина магнитного момента μ становится одного порядка с шириной мультиплетной структуры, наблюдаются «аномалии» – смещение компонент происходит на величины, не соответствующие условиям сложного эффекта Зеемана, и обнаруживается сильное изменение интенсивностей. В 1912 г. Пашен и Бак обнаружили, что от сложной группы линии атома кислорода в области $\lambda = 3947 \text{ \AA}$ в очень сильном магнитном поле остаются только три линии, лежащие на расстояниях друг от друга, соответствующих «нормальному» расщеплению в данном поле. Это явление, подтвержденное затем на других узких мультиплетах, получило название эффекта Паше-

на-Бака. Теоретически оно может быть истолковано как предельный случай, когда внешнее поле разрывает связь между моментами \vec{M}_L и \vec{M}_S , они описывают ларморову прецессию независимо друг от друга.

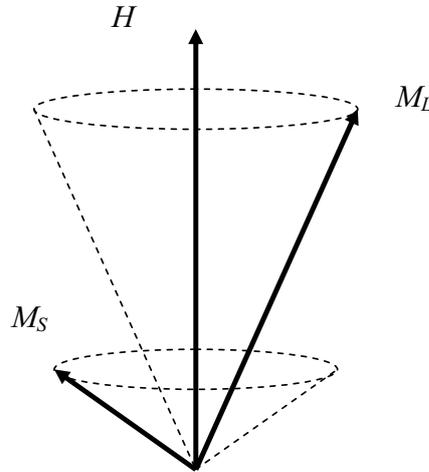


Рис. 2.25. Прецессия моментов в сильном магнитном поле

Тогда смещение уровней следует отсчитывать от центра тяжести первоначальной мультиплетной структуры. Прецессия моментов в сильном магнитном поле показана на рис. 2.25. Положение энергетического уровня в магнитном поле в этом случае определится как

$$\Delta W = \xi(L, S)m_L m_S + m_L \mu_0 H + 2m_S \mu_0 H, \quad (2.125)$$

где $\xi(L, S)$ – коэффициент, зависящий от L и S .

Для переходов между уровнями должны выполняться правила отбора:

$$\begin{aligned} \Delta m_L &= 0 \text{ (}\pi\text{-компоненты);} \\ \Delta m_S &= 0, \pm 1 \text{ (}\sigma\text{-компоненты).} \end{aligned} \quad (2.126)$$

Рассмотрим частный случай расщепления дублетных термов ${}^2S_{1/2}$ и ${}^2P_{1/2}$. В слабом поле терм ${}^2S_{1/2}$ расщепляется на два подуровня с $m_j = \pm 1/2$, терм ${}^2P_{1/2}$ – тоже на два подуровня с $m_j = \pm 1/2$, а терм ${}^2P_{3/2}$ – на четыре подуровня с $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$ (см. рис. 2.23). Для определения расщепления в сильном поле воспользуемся формулой (2.120).

Для уровня ${}^2S_{1/2}$ имеем $m_L = 0$, $m_S = \pm 1/2$. Следовательно, в сильном магнитном поле этот уровень расщепляется на два подуровня, сдвинутых относительно его первоначального положения на величину нормального лоренцовского расщепления (см. рис. 2.26).

Что касается уровней ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$, то в сильном магнитном поле вместо них возникает ряд подуровней, положение которых по отношению к их центру тяжести определяется формулой (2.200). Положение этого центра тяжести отмечено на рис. 2.26 пунктиром. Теперь m_L может принимать значения $m_L = 0, \pm 1$, а $m_S = \pm 1/2$.

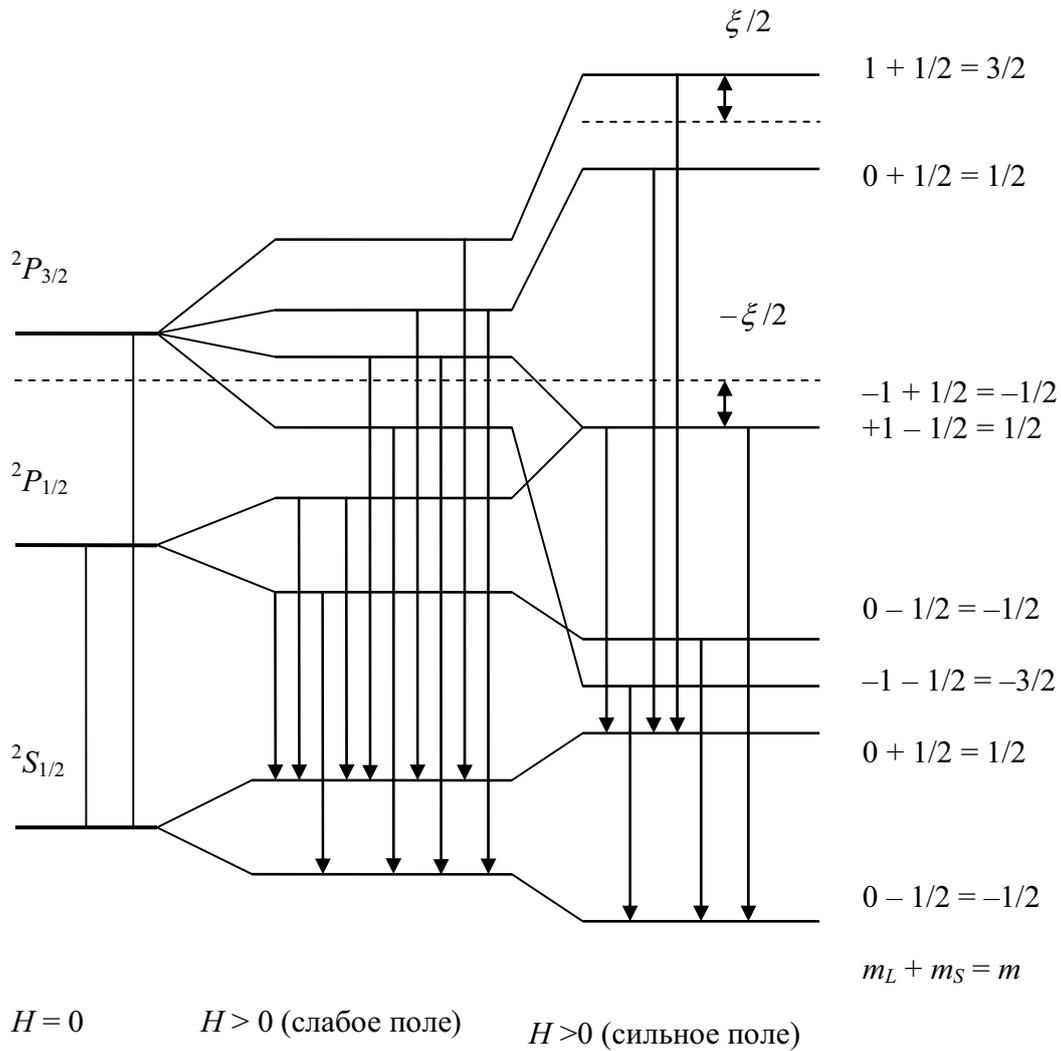


Рис. 2.26. Расщепление головного дублета главной серии одновалентных атомов в слабом и сильном магнитном поле

Возможных комбинаций этих квантовых чисел будет шесть:

m_L	m_S	$m = m_L + m_S$	
0	+1/2	+1/2	
0	-1/2	-1/2	
+1	+1/2	+3/2	(2.127)
+1	-1/2	+1/2	
-1	+1/2	-1/2	
-1	-1/2	-3/2	

Комбинациям $m_L = 0$, $m_S = \pm 1/2$ соответствуют два подуровня, смещенных относительно центра тяжести первоначальных уровней ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ на величину лоренцовского расщепления. При $m_L = +1$, $m_S = +1/2$ возникает подуровень, смещенный на $(1/2\xi(L, S) + 2\mu_0 H)$ и при $m_L = -1$, $m_S = -1/2$ – смещенный на $(1/2\xi(L, S) - 2\mu_0 H)$. При $m_L = +1$, $m_S = -1/2$ и

$m_L = -1$, $m_S = +1/2$ возникнут совпадающие подуровни, смещенные на величину $-1/2\xi(L, S)$ относительно центра тяжести уровней ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$.

Таким образом, между этими пятью подуровнями и подуровнями ${}^2S_{1/2}$ – терма будут осуществляться переходы, удовлетворяющие правилам отбора: $\Delta m_L = 0$ (π -компонента), ± 1 (σ -компонента) и $\Delta m_S = 0$. Эти переходы отмечены в правой части рис. 2.26 (H – сильное) вертикальными стрелками. Общее количество линий равно шести – против десяти линий, наблюдающихся при слабых магнитных полях.

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

3.1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Молекула (новолат. *molecula*, уменьшительное от лат. *moles* – масса) – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Молекула состоит из атомов, точнее – из атомных ядер, окружающих их внутренних электронов и внешних валентных электронов, образующих химические связи. Внутренние электроны атомов обычно не участвуют в образовании химических связей. Состав и строение молекул данного вещества не зависят от способа его получения. В одноатомных молекулах (например, инертных газах) понятия молекулы и атома совпадают. Валентность (от лат. *valentia* – сила) – это способность атома образовывать химические связи. Количественной мерой валентности обычно принято считать число других атомов в молекуле, с которыми данный атом образует связи. Валентность – одно из фундаментальных понятий теории химического строения. Оно формировалось вместе с понятием химической связи, параллельно с развитием синтетической химии и методов исследования строения и свойств веществ, и его содержание неоднократно расширялось и изменялось по мере того, как экспериментальная химия находила новые классы соединений с ранее неизвестными типами взаимодействия атомов в молекуле. В настоящее время накопленный химией экспериментальный материал столь обширен и разнообразен, а картина химической связи в разных соединениях столь пестра, что задача нахождения последовательного, единого и всеобъемлющего определения валентности представляется крайне сложной. Эти трудности побуждают некоторых химиков вообще отказаться от поисков универсального понятия валентности и заменить его набором более узких, но более конкретных и точных понятий (ковалентность, гетеровалентность, координационное число и т. д.), область применимости каждого из которых ограничена соединениями с каким-либо одним преобладающим типом взаимодействия (ковалентным, ионным, координационным и т. д.). Однако до настоящего времени и в

специальной, и в учебной литературе валентность продолжает широко использоваться и как определение способности атома к образованию связей в самом общем смысле слова, и как количественная мера этой способности, и как синоним предлагаемых более узких понятий.

Реализация определенного вида химической связи между атомами определяется соотношением их энергий сродства к электрону и энергией ионизации. Под химической связью понимается взаимное притяжение атомов, приводящее к образованию молекул и кристаллов. Принято говорить, что в молекуле или в кристалле между соседними атомами существуют химическая связь. Валентность атома (о чем подробнее сказано выше) показывает число связей, образуемых данным атомом с соседними атомами. Э. Франкленд в 1852 г. предложил концепцию, согласно которой каждый элемент образует соединения, связываясь с определенным числом эквивалентов других элементов, при этом один эквивалент соответствует количеству, требуемому одной валентностью.

Ковалентная связь. Ф.А. Кекуле и А.В.Г. Кольбе в 1857 г. в соответствии с представлениями валентности выдвинули положение, что углерод обычно имеет валентность 4 и образует 4 связи с другими атомами. А.С. Купер в 1858 г. указал, что атомы углерода, связываясь между собой, могут образовывать цепочки. В его записи химические формулы имели большое сходство с современными. Связи изображались черточками, соответствующими валентным связям между атомами. Термин «химическое строение» впервые ввел А.М. Бутлеров в 1861 г. Он подчеркивал насколько важно выражать строение единой формулой, показывающей, как в молекуле соединения каждый атом связан с другими атомами. Согласно А.М. Бутлерову, все свойства соединения предопределяются его молекулярным строением; он высказал уверенность, что точную структурную формулу можно установить по результатам изучения путей синтеза данного соединения.

В 1927 г. датский физик О. Бурро выполнил квантово-механический расчет молекулярного иона водорода и показал, что единственный электрон в этом ионе занимает орбиталь, называемую молекулярной орбиталью, которая простирается вокруг обоих протонов. Теоретический расчет энергии связи этого молекулярного иона, т. е. разности между суммарной энергией отдельного атома и протона и энергией иона в его основном состоянии, привел к значению $255 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, прекрасно согласующемуся с экспериментом. Вскоре было отмечено, что электронную структуру молекулярного иона водорода можно рассмотреть, используя волновую функцию основного состояния атома водорода. По мере сближения атома водорода и протона появляется возможность выхода электрона из области, окружающей одно ядро, в область, окружающую второе ядро, при-

чем в каждом случае электрон занимает $1s$ -орбиталь. Молекулярная орбиталь, образованная как сумма этих двух $1s$ -орбиталей, является хорошим приближением к молекулярной орбитали, полученной Бурро путем решения волнового уравнения Шредингера. Если образовать волновую функцию как разность двух $1s$ -орбиталей, то это, как было показано, отвечает не притяжению, а отталкиванию. Первая волновая функция является симметричной линейной комбинацией двух $1s$ -функций и отвечает устойчивому состоянию, образованию одноэлектронной ковалентной связи, тогда как вторая функция, являющаяся антисимметричной линейной комбинацией тех же $1s$ -функций, отвечает неустойчивому состоянию. В том же году (1927) было выполнено два квантово-механических расчета химической связи в молекуле водорода. Американский физик Э. У. Кондон использовал метод молекулярных орбиталей, приписав молекуле водорода структуру, в которой за основу была принята орбиталь H_2^+ , рассчитанная Бурро, причем к этой орбитали были отнесены оба электрона с противоположными спинами. Немецкие физики В. Гейтлер и Ф. Лондон отнесли один электрон, с положительным спином, к $1s$ -орбитали одного атома водорода, а второй, с отрицательным спином, к $1s$ -орбитали другого атома водорода. Волновая функция для данной молекулы была суммой этой функции и функции, в которой два электрона менялись местами – электрон с положительным спином относился ко второму атому, а с отрицательным – к первому атому. Оба расчета – как Кондона, так и Гейтлера, и Лондона – привели к выводу об устойчивости молекулы водорода с энергией связи, превышающей приблизительно в 1,7 раза энергию связи в молекулярном ионе водорода. Связь между двумя атомами водорода в молекуле водорода – прототип связи с поделенной электронной парой по Льюису, обычно называют ковалентной связью.

Иными словами, для образования ковалентной связи необходимо наличие двух электронов с противоположными спинами и по одной стабильной орбитали у каждого из двух связываемых атомов.

Донорно-акцепторная связь, координационная связь, термин, обозначающий один из способов образования химической *ковалентной связи*. Обычная ковалентная связь между двумя атомами обусловлена взаимодействием двух электронов – по одному от каждого атома. Донорно-акцепторная осуществляется за счет пары электронов одного атома (донора) и свободной (незаполненной) орбитали другого (акцептора). В обоих случаях электроны становятся общими для двух атомов.

Ионная связь. Рассмотрим ионную связь на примере $NaCl$. Ион натрия Na^+ – это атом натрия, потерявший один электрон и приобретший устойчивую электронную конфигурацию неона, а ион хлора Cl^- – атом хлора, присоединивший один электрон и приобретший устойчивую элек-

тронную конфигурацию аргона. Формула хлорида натрия NaCl определяется стабильностью этих ионов и условием электронейтральности данного вещества. Металлы первой группы периодической системы элементов Менделеева образуют однозарядные ионы и, как принято говорить, имеют ионную валентность +1; металлы второй группы образуют двухзарядные ионы и имеют ионную валентность +2 и т. д. Аналогично галогены, элементы седьмой группы, присоединяют электрон и образуют однозарядные отрицательные ионы, т. е. имеют ионную валентность -1; кислород и его аналоги могут присоединять два электрона с образованием двухзарядных отрицательных ионов со структурой инертных газов; он обладает ионной валентностью -2 и т. д. Состав солей определяется ионными валентностями их катионов и анионов при соблюдении условия электронейтральности образующегося соединения.

Кулоновские силы, действующие между ионами, например Na^+ и Cl^- , приводят к тому, что каждый ион притягивает соседние ионы противоположного знака и создает из них окружение. В случае хлорида натрия это приводит к устойчивому упорядоченному расположению, отвечающему кристаллической структуре, при которой каждый ион имеет шесть ближайших соседей противоположного знака и двенадцать соседей того же знака, находящихся на расстоянии в 2,5 раза большем.

Электроотрицательность и частично ионный характер связей. В 20-х гг. XX в., когда были развиты концепции ионной валентности и ковалентности, но еще не были известны основные принципы электронного строения атомов и молекул, велась широкая дискуссия о том, как описывать молекулу, подобную HCl: как имеющую ковалентную связь или как имеющую ионную связь. Структура H^+Cl^- представлялась удовлетворительной, поскольку было известно о существовании соответствующих ионов, а ион хлора имеет устойчивую структуру аргона. Точно так же структура H-Cl представлялась удовлетворительной, поскольку включала поделенную электронную пару, что создавало устойчивую конфигурацию гелия для водорода и аргона для хлора. Хлористый водород в водном растворе диссоциирует на ионы водорода и хлора, а это позволяет предполагать, что ионное строение может быть присущим молекуле и в газовой фазе. Диэлектрическая проницаемость газа, однако, соответствует электрическому дипольному моменту, составляющему лишь 19 % величины, ожидаемой для ионной структуры при известном межатомном расстоянии 127 пм. Решение этой проблемы было найдено с помощью общей квантово-механической теории молекулярного строения. Оно сводилось к тому, что действительное строение молекулы в основном состоянии может быть описано волновой функцией, представляющей собой сумму функций, отвечающих ионной и ковалентной структуре. В случае молекулы HCl связь может быть описана

как ионная со значительной долей ковалентности или, лучше сказать, как ковалентная связь с небольшой долей (19 %) ионности. Неравномерное распределение электронной плотности между атомами, вступившими в связь, приводит к наличию электрических дипольных моментов.

Водородная связь. Структурным элементом, оказывающим значительное влияние на свойства многих веществ, является водородная связь. При определенных условиях атом водорода может быть связан довольно прочно с двумя другими атомами. Имея лишь одну стабильную орбиталь, атом водорода способен образовывать только одну ковалентную связь. Эта связь может, однако, резонировать между двумя положениями. Наибольшее значение имеют те водородные связи, которые образуются между двумя сильно электроотрицательными атомами, в особенности между атомами азота, кислорода и фтора. В некоторых соединениях, таких как ион FHF , атом водорода находится приблизительно посередине между двумя электроотрицательными атомами, образуя половину связи с каждым из них. Большинство же водородных связей несимметричны.

Связи с участием *d*-орбиталей. В 1893 г. А. Вернер развил новые представления об участии *d*-орбиталей в организации химической связи. Было известно, что многие соли металлов обладают способностью соединяться с другими солями, водой, аммиаком или другими молекулами. Хлорид калия и хлорид платины образуют, например, хорошо кристаллизующуюся соль $2\text{KCl}\cdot\text{PtCl}_4$, а иодид кобальта присоединяет аммиак и образует $\text{CoI}_3\cdot 6\text{NH}_3$. Такого рода соединения, однако, не укладывались ни в одну теорию валентности, и их существование приписывалось действию слабых остаточных сил, второстепенных по сравнению с силами обычных химических связей. На основании изучения огромного числа таких соединений Вернер показал, что по составу и свойствам их можно систематизировать на базе нового допущения, согласно которому атом металла обладает способностью соединяться с определенным числом (обычно с четырьмя или шестью) других атомов, ионов или молекул и координировать их вокруг себя в определенном геометрическом порядке.

Химические связи в металлах. Природа химической связи в металлах и интерметаллических соединениях оставалась до 1977 г. выясненной не полностью. Представляется правильным описывать металлы и интерметаллические соединения как катионы металла, связанные водородно валентными электронами, обладающими значительной свободой движения в данном металле. Число электронов одного атома, участвующих в связывании металлического кристалла как целого, можно назвать «металлической валентностью» данного атома.

Координационное число атома в металле больше числа связывающих электронов. Связи в металлах могут быть описаны как ковалентные

связи, резонирующие между большим числом межатомных положений. Так, например, алюминий имеет кубическую структуру с плотной упаковкой, в которой каждый атом окружен двенадцатью соседями.

3.2. ВИДЫ ДВИЖЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ. ЭНЕРГИЯ МОЛЕКУЛЫ

Молекулярные спектры существенно отличаются от спектров атомов, т. к. движение образующих молекулу частиц является более сложным. Наряду с движением электронов (как валентных, т. е. принимающих участие в образовании химической связи, так и электронов внутренних заполненных групп, локализованных вблизи соответствующих ядер), в молекуле может происходить периодическое изменение относительного расположения атомов (колебательное движение молекулы), а также периодическое изменение ориентации молекулы в пространстве как целого (вращательное движение молекулы).

В соответствии с современными представлениями, полная энергия молекулы E в любом стационарном состоянии может быть приблизительно представлена в виде суммы энергий электронного, колебательного и вращательного движений:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}. \quad (3.1)$$

Следует отметить, что при более строгом рассмотрении необходимо учитывать также взаимодействие различных видов движения между собой. Хотя роль электрон-колебательного, электрон-вращательного и колебательно-вращательного взаимодействий может быть в ряде случаев довольно значительной, тем не менее, приближение (2.4) в целом является вполне удовлетворительным, и это подтверждается опытом.

Прежде чем рассматривать квантовые переходы между реальными энергетическими уровнями, остановимся на вопросе о порядке величины различных видов энергии. Теория и эксперимент показывают, что электронная энергия молекулы обычно значительно превышает колебательную, а колебательная – вращательную, или

$$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}. \quad (3.2)$$

Если выразить энергию в кДж/моль, то $E_{\text{эл}} \sim 500$ кДж/моль, $E_{\text{кол}} \sim 5 \dots 50$ кДж/моль, $E_{\text{вр}} \sim 0,05 \dots 0,5$ кДж/моль. Эти различия в энергиях $E_{\text{эл}}$, $E_{\text{кол}}$ и $E_{\text{вр}}$ приводят к тому, что электронные, колебательные и вращательные спектры резко отличаются по положению в шкале частот. Иными словами, если электронные спектры лежат в интервале частот от 10000 см^{-1} и выше, то колебательные занимают область примерно от 100 до 10000 см^{-1} (от 1 до 100 мкм), а вращательные – ниже 100 см^{-1} (более 100 мкм).

Возможность разделять полную энергию молекулы на части позволяет, в свою очередь, с хорошим приближением квантовать разные виды энергии отдельно. Каждому электронному состоянию молекулы соответствует $E_{эл}$, каждому заданному $E_{эл}$ – набор $E_{кол}$, и, наконец, заданным $E_{эл}$ и $E_{кол}$ – набор $E_{вр}$. Очевидно, что полная энергия молекулы E в общем случае характеризует некоторое электронно-колебательно-вращательное состояние молекулы.

3.3. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

Спектры в микроволновой области обусловлены вращением молекул. Вращение трехмерного тела может быть весьма сложным, и его удобно разложить на составляющие по трем взаимноперпендикулярным направлениям, проходящим через центр тяжести. Соответственно, это тело обладает тремя главными моментами инерции, по одному относительно каждой оси, обозначаемыми обычно I_A , I_B и I_C .

Все молекулы можно разделить на группы в соответствии с относительными значениями их главных моментов инерции, что, как будет видно дальше, соотносится с классификацией молекул по форме.

Перед обсуждением спектров вращения, характерных для каждой группы, остановимся на принципах такой классификации.

Линейные молекулы. В таких молекулах все атомы расположены вдоль прямой. Примером могут служить молекулы хлористого натрия HCl или сероксида углерода OCS ($\text{H}-\text{Cl}$, $\text{O}-\text{C}-\text{S}$). Три направления вращения могут быть выбраны следующим образом: a – вокруг направления связи, b – вращение концов молекулы в плоскости листа и c – вращение концов молекулы перпендикулярно этой плоскости. Очевидно, моменты инерции относительно осей b и c равны между собой, а относительно оси a момент очень мал. Приближенно можно считать, что $I_A = 0$, но не надо забывать, что это только приближение. Для линейных молекул $I_B = I_C$; $I_A = 0$.

Симметричные волчки. Рассмотрим молекулу типа метилфторида CH_3F , в которой три атома водорода тетраэдрически связаны с атомом углерода. Как и с линейными молекулами, вращение концов молекул в плоскости страницы и перпендикулярно ей идентичны: $I_B = I_C$. Моментом инерции относительно связи $\text{C}-\text{F}$ (которое выбрано за главную ось вращения, поскольку на ней расположен центр тяжести) в данном случае пренебречь нельзя из-за вклада от вращения трех, хотя и легких атомов водорода, расположенных вне этой оси. Вращающаяся вокруг данной оси молекула похожа на волчок, откуда и возникло название класса. Итак, для молекул типа симметричного волчка $I_B = I_C = I_A$; $I_A = 0$.

В данную группу входят две подгруппы: если, как в упомянутой молекуле метилфторида, $I_B = I_C = I_A$, то молекула называется *вытянутым* симметричным волчком; если же $I_B = I_C \neq I_A$, то – *сплюснутым*. Примером плоского волчка может служить плоская и симметричная молекула хлорида бора. В этом случае $I_B = 2I_C = 2I_A$.

Сферические волчки. Если все три момента инерции молекулы равны, то она относится к сферическим волчкам. Например, имеющая форму тетраэдра молекула метана CH_4 . Сферические волчки: $I_B = I_C = I_A$. Такие молекулы дипольным моментом не обладают из-за симметричности, и вращение само по себе не приводит к изменениям дипольного момента; поэтому вращательный спектр у них не наблюдается.

Ассиметричные волчки. У таких молекул (а их большинство) различны все три момента инерции $I_B \neq I_C \neq I_A$.

Энергия вращения, как и прочие виды внутренней энергии молекул, квантуется; это значит, что величина вращательной энергии молекулы (или ее момента количества движения) не может быть произвольной, а принимает лишь определенные значения, зависящие от формы и размеров рассматриваемой молекулы. Разрешенные значения энергии – так называемые, уровни вращательной энергии – могут быть рассчитаны для молекулы путем решения соответствующего уравнения Шредингера. Для простых молекул решение уравнения Шредингера требует сложных математических вычислений, в то время как для сложных молекул решение невозможно без довольно грубых приближений. Мы не будем глубоко вникать в эти проблемы, а используем существующие решения.

Рассмотрим вначале линейные молекулы, поскольку многое из этого обсуждения можно применить и к более сложным молекулам. В наиболее чистом виде вращательные спектры молекул можно наблюдать при изучении разреженных газов. Основной моделью вращательного движения двухатомных молекул служит в спектроскопии модель жесткого ротатора, представляющего собой две массы (m_{N1}, m_{N2}), находящиеся друг от друга на фиксированном расстоянии r_e (равновесное межъядерное расстояние). Такая модель обладает двумя вращательными степенями свободы относительно взаимно перпендикулярных осей $0 - 0$, проходящих через центр тяжести молекулы (см. рис. 3.1). Кинетическая энергия ротатора равна

$$E_K = m_{N1}v_1^2/2 + m_{N2}v_2^2/2. \quad (3.3)$$

Учитывая, что $v_1 = r_1 \Omega$ и $v_2 = r_2 \Omega$ (Ω – угловая скорость вращения), получаем

$$E_K = \frac{\Omega^2}{2} (m_{N1}r_1^2 + m_{N2}r_2^2) = \frac{\Omega^2}{2} I, \quad (3.4)$$

где I – момент инерции молекулы. Поскольку

$$m_{N1}r_1 = m_{N2}r_2, \quad (3.5)$$

$$r_1 + r_2 = r_e,$$

то
$$I = Mr_e^2, \quad (3.6)$$

где
$$M = m_{N1}m_{N2}/(m_{N1} + m_{N2}) \quad (3.7)$$

– так называемая, приведенная масса молекулы.

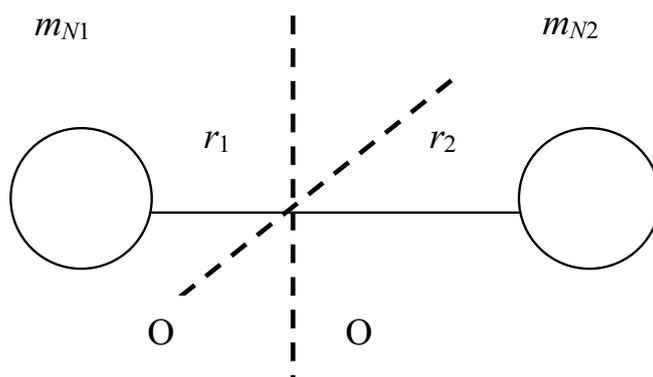


Рис. 3.1. Модель жесткого ротатора

Согласно классическим представлениям, молекула может иметь любое значение энергии E_k . Квантовая теория приводит к другому выводу: энергия вращательного движения молекулы $E_{врj}$ квантована, причем правило квантования момента количества вращательного движения подобно квантованию полного момента атома.

Момент количества движения ротатора

$$J_j = m_{N1}v_1r_1 + m_{N2}v_2r_2 = I\Omega \quad (3.8)$$

квантуется по закону:

$$J_j = \hbar\sqrt{j(j+1)}, \quad (3.9)$$

где j – вращательное квантовое число. Поскольку $E_{врj} = E_k = J_j^2 / 2I$, то, используя выражение (3.9) для момента количества движения ротатора, получаем

$$E_{врj} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \text{ [Дж]}, \quad (3.10)$$

где величина $j = 0, 1, 2, \dots$, т. е. принимает целые положительные значения, включая ноль. Тот факт, что j может принимать только целые значения, непосредственно следует из решения уравнения Шредингера. Именно этим обусловлено существование лишь определенных дискретных уровней вращательной энергии молекул.

В выражении (3.8) разрешенные значения энергии выражены в джоулях, нам же нужны разности этих значений энергии и даже, что более удобно, соответствующие частоты $\nu = \Delta E/h$ (Гц) или волновые числа $\tilde{\nu} = \Delta E/hc$ [см⁻¹] для излучения испущенного либо поглощенного при переходах между различными энергетическими уровнями. Вращательные спектры обычно характеризуются волновыми числами, и удобно пользоваться выражениями для энергии в этих единицах:

$$\varepsilon_j = \frac{E}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} j(j+1); j = 0, 1, 2 \dots \quad (3.11)$$

где c – скорость света, см·с⁻¹, поскольку размерность волнового числа – обратные сантиметры. Обычно выражение (3.11) записывается сокращенно:

$$\varepsilon_j = B j(j+1) \text{ [см}^{-1}\text{]}, \quad (3.12)$$

где B – вращательная постоянная, определяемая выражением

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \text{ [см}^{-1}\text{]}.$$

Несколько энергетических состояний жесткого ротатора представлены на рис. 3.2. Они представляют систему неравноотстоящих уровней, расстояние между которыми возрастает по мере увеличения квантового числа j . Согласно квантовой механике, между этими уровнями возможны радиационные переходы, удовлетворяющие следующим правилам отбора:

$$\Delta j = \pm 1, \quad (3.13)$$

что также иллюстрируется рис. 3.2. Общее выражение для частот указанных переходов имеет вид

$$\nu_{\text{вр}} = \frac{E_{\text{вр}j^1} - E_{\text{вр}j^2}}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} [j^1(j^1+1) - j^2(j^2+1)], \quad (3.14)$$

где величина $B_{\text{вр}} = h/8\pi^2 I$ носит название вращательной постоянной молекулы.

Анализ выражения для частот переходов (3.14) при учете правил отбора показывает, что вращательные спектры двухатомных молекул обладают любопытным свойством: индивидуальные полосы или линии в них отстоят друг от друга на одинаковом расстоянии:

$$\Delta \nu_{\text{вр}} = h/4\pi^2 I = 2B_{\text{вр}}. \quad (3.15)$$

В уравнении (3.10) разрешенные значения энергии выражены в джоулях, в спектроскопии более удобно пользоваться волновыми числами $\tilde{\nu} = \Delta E/hc$ [см⁻¹] для излучения, испущенного или поглощенного при переходах между различными энергетическими уровнями.

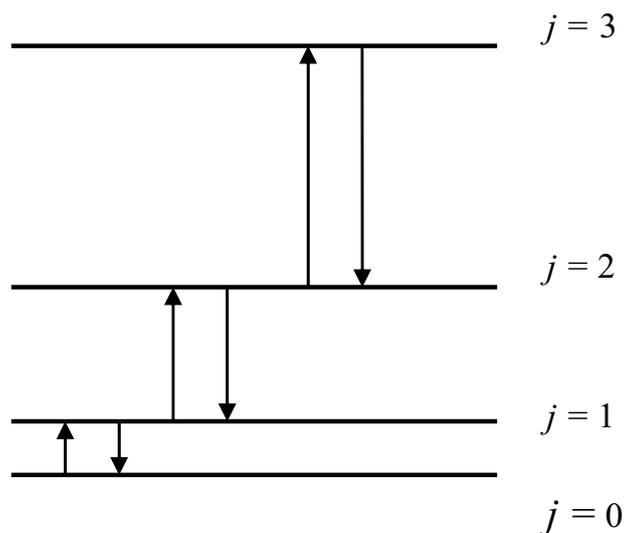


Рис. 3.2. Энергетические уровни жесткого ротатора и переходы между ними

Относительная интенсивность линий определяется, прежде всего, распределением молекул по вращательным подуровням, которое задается известным законом Максвелла–Больцмана. Характерный вид вращательной полосы представлен на рис. 3.3.

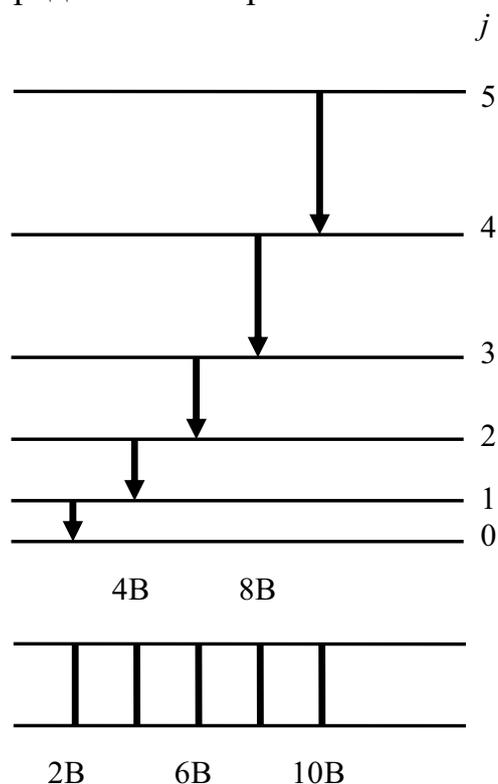


Рис. 3.3. Разрешенные переходы между уровнями вращательной энергии жесткой двухатомной молекулы и соответствующий им спектр

Реальные молекулы не являются жесткими ротаторами. Действительно, на ядра при вращении действуют центробежные силы, которые изменяют межъядерное расстояние, а следовательно, и момент инерции. Кроме того, в процессе вращения в молекуле могут происходить колебания ядер. Учет этих факторов (переход к модели нежесткого ротатора) приводит к следующему более строгому выражению для $E_{\text{врj}}$:

$$E_{\text{врj}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) + Cj^2(j+1)^2, \quad (3.16)$$

где C – постоянная.

Практически второй член в формуле (3.16) всегда намного меньше первого и им в большинстве случаев пренебрегают, рассматривая задачу в приближении жесткого ротатора.

Необходимо отметить, что чисто вращательными спектрами поглощения и испускания обладают не все двухатомные молекулы. Как показывают теория и эксперимент, такие спектры характерны лишь для молекул, имеющих электрический дипольный момент. В связи с этим у симметричных бездипольных молекул типа H_2 , O_2 , Cl_2 и т. д. радиационные переходы между вращательными подуровнями запрещены и могут наблюдаться лишь в специальных условиях (например, при больших давлениях газа, приводящих к появлению у молекул индуцированного дипольного момента, обусловленного межмолекулярными взаимодействиями). С другой стороны, такие полярные молекулы, как HCl , CO обладают весьма развитыми и интенсивными спектрами, позволяющими получать важную информацию о некоторых физико-химических параметрах молекул.

3.4. КОЛЕБАНИЯ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Как было показано в предыдущем разделе, упругость химических связей приводит к особенностям вращательных спектров быстро вращающихся молекул, т. к. связи растягиваются центробежными силами. Настоящий раздел посвящен еще одному последствию этой упругости, состоящему в том, что атомы в молекуле не остаются неподвижными относительно друг друга, а колеблются около некоторого среднего положения. Сначала рассмотрим случай двухатомной молекулы и спектр, возникающий в условиях только колебательного движения молекулы; затем – более реальный случай двухатомной молекулы, испытывающей одновременно и колебание, и вращение.

Существование устойчивой молекулы является следствием равновесия двух сил. С одной стороны, имеется отталкивание между положительно заряженными ядрами обоих атомов и между отрицательными зарядами электронов, с другой – притяжение между ядром одного атома и электронами другого, и наоборот. Два атома располагаются на таком среднем

межъядерном расстоянии, при котором эти силы точно уравновешены и энергия полной системы минимальна. При попытке более тесно прижать атомы друг к другу быстро растет сила отталкивания, а попытке развести их в стороны мешает сила притяжения. Любая деформация связи требует затраты энергии. Можно построить зависимость энергии от межъядерного расстояния. Межъядерное расстояние, соответствующее минимуму энергии, называется равновесным расстоянием r_e , или длиной связи.

Вопрос об аналитическом виде зависимости $U(r)$ двухатомных молекул в широкой области значений r достаточно сложен, о чем пойдет речь ниже. Вместе с тем известно, что эти зависимости обладают минимумом при $r = r_e$. Поэтому независимо от вида функции $U(r)$ ее можно разложить в ряд в окрестности r_e по параметру $g = r - r_e$. При этом получим

$$U(r) = U(r_e) + \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (3.17)$$

Поскольку $\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_e} = 0$, потенциал $U(r)$ можно представить для случая малых колебаний, т. е. при малых значениях $g = r - r_e$, в виде

$$U(g) = U(r - r_e) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2, \quad (3.18)$$

где $k = \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r_e}$. (3.19)

Из выражения (3.18) следует, что при небольших смещениях ядер из положения равновесия реальная кривая $U(r)$ с хорошей точностью аппроксимируется кривой параболического вида. Иными словами, малые колебания двухатомных молекул могут рассматриваться как колебания гармонического осциллятора. Остановимся на этом несколько подробнее.

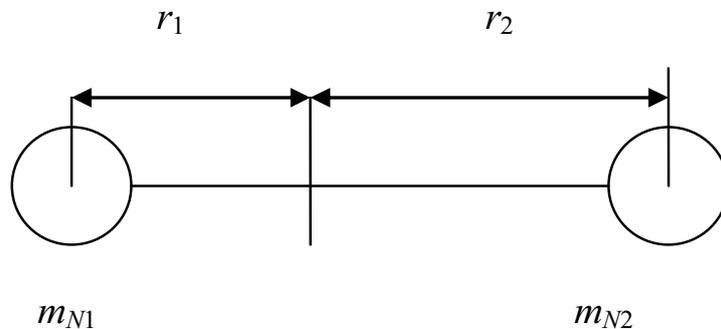


Рис. 3.4. Модель, используемая при рассмотрении колебаний двухатомной молекулы

С позиций классической механики колебательное движение двухатомной молекулы описывается моделью, состоящей из двух масс (m_{N1} и m_{N2}), связанных упругой силой (см. рис. 3.4), которая, согласно формуле (3.18), равна

$$F = \frac{dU(r-r_e)}{dr} = -k(r-r_e), \quad (3.20)$$

где k – постоянная, определяемая формулой (3.19).

Обозначив положение каждого из атомов относительно центра тяжести через r_1 и r_2 ($r_1 + r_2 = r$, $m_{N1}r_1 = m_{N2}r_2$), можно записать следующие уравнения их движения:

$$\begin{aligned} m_{N1} \frac{d^2 r_1}{dt^2} &= -k(r-r_e), \\ m_{N2} \frac{d^2 r_2}{dt^2} &= -k(r-r_e). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Откуда получаем

$$\frac{d^2(r-r_e)}{dt^2} = -k \left(\frac{1}{m_{N1}} + \frac{1}{m_{N2}} \right) (r-r_e),$$

т. е.
$$M \frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r-r_e), \quad (3.22)$$

где M – приведенная масса молекулы. Нетрудно заметить, что формула (3.22) представляет собой уравнение движения гармонического осциллятора с массой M и частотой

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad [\text{Гц}]. \quad (3.23)$$

Таким образом, выражение (3.23) позволяет найти собственную частоту осциллятора, которым моделируется реальная двухатомная молекула при условии, что ее потенциальная функция определяется формулой (3.18). Выразить собственную частоту в волновых числах – единицах измерения, обычно употребляемых в колебательной спектроскопии, можно, разделив ее на скорость света, выраженную в $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$:

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad [\text{см}^{-1}]. \quad (3.24)$$

Согласно классической теории, колебательная энергия молекулы может принимать любые значения, т. е. молекула может находиться в любой точке кривой (3.18). Квантовая теория приводит к принципиально иному выводу. Как следует из результатов решения уравнения Шредингера с использованием потенциальной функции в форме (3.18),

энергия гармонического осциллятора квантована и определяется следующей формулой:

$$E_{\text{кол} \nu} = (\nu + 1/2)h\nu_0, \quad (3.25)$$

где ν – колебательное квантовое число, равное 0, 1, 2, 3...

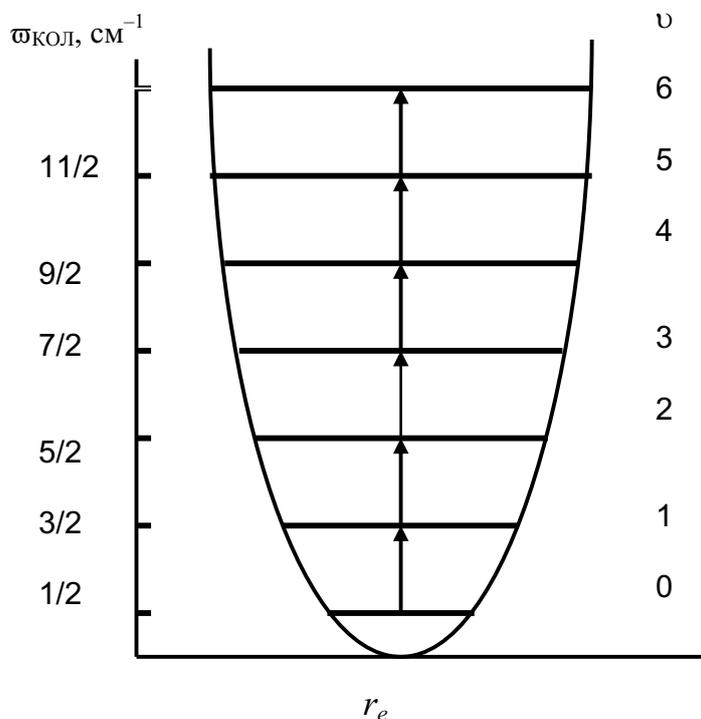


Рис. 3.5. Разрешенные уровни колебательной энергии и переходы между ними для двухатомной молекулы, испытывающей гармонические колебания

Выражению (3.25) отвечает система равноотстоящих уровней энергии (рис. 3.5), расстояние между которыми составляет $h\nu_0$. Отметим, что наименьшая колебательная энергия, которую можно получить, подставив $\nu = 0$ в формулу (3.25), равна

$$E_{\text{кол} 0} = \frac{1}{2}h\nu_0. \quad (3.26)$$

Это означает, что колебательная энергия двухатомной (а в действительности и любой другой) молекулы никогда не может равняться нулю, т. е. атомы никогда не могут быть полностью неподвижными относительно друг друга. Величина энергии (3.26) называется нулевой, если она зависит только от классической колебательной частоты и, следовательно, только от силы химической связи и масс атомов.

Наличие нулевой энергии является отражением основного различия между квантово-механическим и классическим описаниями молекулярных колебаний. Согласно классической механике, молекула вполне может перестать колебаться вообще, в то время как из квантовой механики следует, что какие-то колебания всегда должны иметь место. Существование нулевых колебаний убедительно подтверждено экспериментами.

Из уравнения Шредингера следует простое правило отбора для колебательных переходов гармонического осциллятора:

$$\Delta\nu = \pm 1. \quad (3.27)$$

Таким образом, спектр гармонического осциллятора состоит из одной линии или полосы на частоте ν_0 , являющейся собственной частотой осциллятора. В этом смысле результаты квантовой и классической теорий совпадают.

К этому следует добавить условие, что изменения колебательной энергии только тогда будут порождать спектр, когда колебание может взаимодействовать с излучением, т. е. если при колебании изменяется дипольный момент молекулы. Следовательно, колебательные спектры могут наблюдаться только для гетероядерных молекул, т. к. гомоядерные молекулы не имеют дипольного момента.

Реальные молекулы не следуют точно законам простого гармонического движения; реальные связи упруги, но не столь строго, чтобы точно выполнялся закон Гука. Колебания молекул всегда в большей или меньшей степени ангармоничны. Естественно, что в этих условиях необходимо рассматривать общий вид функции $U(r)$ для широкой области значений r . К настоящему времени предложены разнообразные выражения, позволяющие в определенном приближении описывать реальные кривые $U(r)$. Одним из наиболее известных выражений такого рода является формула Морзе:

$$U(r - r_e) = D \left[1 - e^{-a(r - r_e)} \right]^2, \quad (3.28)$$

где a – постоянная, характеризующая форму кривой; D – энергия диссоциации молекулы. Из выражения (3.28) следует, что при $r \rightarrow \infty$, $U(r - r_e) \rightarrow D$. С другой стороны, при небольших значениях $(r - r_e)$ можно, разложив экспоненту в ряд по параметру $(r - r_e)$ и ограничившись двумя первыми членами разложения, выражение (3.28) представить в виде

$$U(r - r_e) = Da^2(r - r_e)^2. \quad (3.29)$$

Для малых колебаний формула Морзе автоматически переходит в уравнение параболы, что является ее большим достоинством.

Если сопоставить формулы (3.6) и (3.29), то получим

$$k = 2Da^2, \quad (3.30)$$

т. е. коэффициент квазиупругой силы k при прочих равных условиях должен быть пропорционален энергии диссоциации молекулы D . Такая закономерность действительно наблюдается на опыте. Полной пропорциональности между k и D ожидать нельзя, поскольку значения a у разных молекул несколько различаются. Из сравнения формул (3.24) и (3.30) величина a имеет вид

$$a = 2\pi\nu_0\sqrt{M/2D}. \quad (3.31)$$

Таким образом, зная из опыта гармоническую частоту ν_0 молекулы и ее энергию диссоциации D , можно найти форму потенциальной кривой Морзе, аппроксимирующей реальную функцию $U(r - r_e)$ исследуемой молекулы, т. е. определить характер колебательного движения ее атомов при любых амплитудах колебаний.

Потенциальной кривой (3.28) соответствуют квантованные значения полной колебательной энергии ангармонического осциллятора:

$$E_{\text{кол } \nu} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 - \frac{h^2\nu_0^2}{4D}\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (3.32)$$

где ν – колебательное квантовое число, принимающее, как и ранее, значения 0, 1, 2, 3...

Выражение для энергии (3.32) обычно представляют в обратных сантиметрах:

$$\varepsilon_{\text{кол } \nu} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2\tilde{\nu}x_e, \quad (3.33)$$

где $\tilde{\nu}$ – частота колебаний, выраженная в волновых числах, а x_e – соответствующая постоянная ангармоничности, значение которой всегда мало и положительно ($\approx 0,01$).

Эти уровни уже не располагаются на одинаковых расстояниях друг от друга, как у гармонического осциллятора, а образуют систему неравноотстоящих уровней, которые постепенно сближаются по мере роста ν и, наконец, сливаются при $E_{\text{кол } \nu}$, стремящейся к D . Существенно, что для ангармонического осциллятора претерпевают изменения и правила отбора квантовых чисел:

$$\Delta\nu = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.34)$$

т. е. в этом случае возможны радиационные переходы между любыми уровнями (см. рис. 3.6).

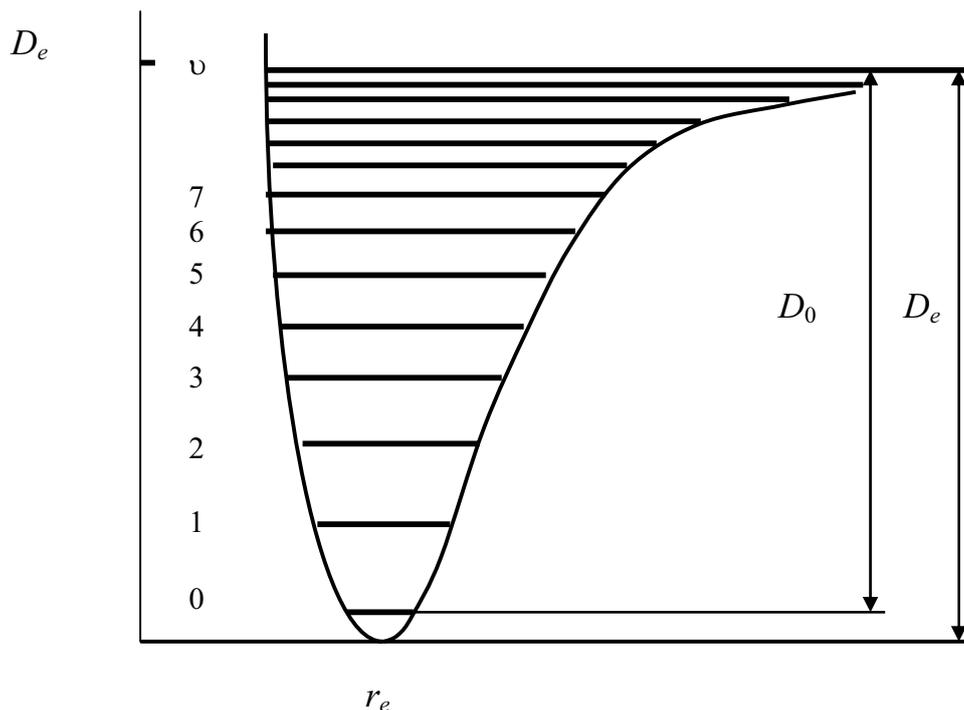


Рис. 3.6. Разрешенные уровни колебательной энергии и некоторые переходы между ними для двухатомной молекулы, совершающей ангармонические колебания

Общий вид спектра ангармонического осциллятора (система сближающихся полос, переходящая в континуум) схематически показана на том же рисунке. Первая полоса (переход $v = 0 \rightarrow v = 1$) носит название основной, или фундаментальной, и имеет частоту ν^* , вторая полоса (первый обертоны) характеризуется частотой ν^*_1 , немного меньше $2\nu^*$, третья полоса (второй обертоны) имеет частоту ν^*_2 около $3\nu^*$ и т. д. Все эти полосы сходятся к пределу $\nu_D \sim D/h$, за которым располагается сплошной спектр.

Принимая во внимание, что частоты любых переходов определяются общей формулой:

$$\nu_{v^1 \rightarrow v^2} = \frac{1}{h} (E_{\text{кол}v^1} - E_{\text{кол}v^2}), \quad (3.35)$$

где v^1 и v^2 – квантовые числа комбинирующих уровней.

Используя формулу (3.32), можно получить выражения для частот переходов

$$\begin{aligned} \nu^* &= \nu_0(1 - 2x), \\ \nu^*_1 &= 2\nu_0(1 - 3x), \\ \nu^*_2 &= 3\nu_0(1 - 4x), \end{aligned} \quad (3.36)$$

где ν_0 – гармоническая частота, $x = h\nu_0/4D$ – постоянная ангармоничности.

Таким образом, по сравнению с гармоническим осциллятором в ангармоническом дополнительно возможны и переходы с большим изменением ν . Вероятность последних, однако, как предсказывает теория и показывает эксперимент, быстро уменьшается, и слабо заметной интенсивностью обладают обычно лишь линии с $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Используя распределение Больцмана, можно показать, что при комнатной температуре отношение населенности уровней составляет

$$\frac{N_{\nu=1}}{N_{\nu=0}} = \exp(-4,8) \approx 0,008.$$

Другими словами, населенность состояния с $\nu = 1$ близка к 0,01, или $\sim 1\%$ от населенности основного состояния. Поэтому в спектре проявляются, в основном, линии с частотами, определяемыми выражением (3.33). Например, в спектре молекулы HCl наблюдается очень интенсивная линия поглощения при 2886 см^{-1} , слабая – при 5668 см^{-1} и очень слабая – при 8347 см^{-1} . Из приведенных данных можно найти равновесную частоту этой молекулы, для чего необходимо решить любые два из трех уравнений (3.36) с учетом (3.32), что дает $\tilde{\nu}_0 = 2990 \text{ см}^{-1}$, $x = 0,0174$.

Хотя мы и пренебрегли переходами из $\nu = 1$ в более высокие состояния, нужно отметить, что при повышенной температуре населенность состояний с $\nu = 1$ может быть заметной. Так, например, при температуре 600 К отношение населенностей становится равным $\exp(-2,4)$, или $\sim 0,09$, и интенсивность переходов из $\nu = 1$ в $\nu = 2$ составляет уже приблизительно 10 % от интенсивности основного перехода. Такие слабые линии поглощения обычно называют горячими полосами, т. к. главным признаком их появления является увеличение их интенсивности с ростом температуры.

3.5. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В предыдущем разделе речь шла о чисто колебательных переходах, т. е. при рассмотрении их не учитывалось то обстоятельство, что каждое колебательное состояние изолированной молекулы характеризуется своей системой вращательных подуровней. Расстояние между вращательными энергетическими уровнями для типичной двухатомной молекулы составляет $1 \dots 10 \text{ см}^{-1}$; в то же время, как было показано в предыдущем разделе, расстояние между колебательными уровнями, например для молекулы HCl, близко к 3000 см^{-1} . Поскольку энергии двух этих форм движения различны, в первом приближении можно считать, что молекула совершает вращения и колебания совершенно независимо.

Это приближение, которое мы будем называть приближением Борна–Оппенгеймера (хотя строго оно сформулировано для электронно-колебательных энергий), равносильно допущению, что колебательно-вращательная энергия есть просто сумма отдельных энергий:

$$E_{\text{кол-вращ}} = E_{\text{вращ}} + E_{\text{кол}} \text{ [Дж]}. \quad (3.37)$$

В общем случае положение энергетических уровней двухатомной молекулы, совершающей колебательное и вращательное движение одновременно, определяется выражением:

$$E_{\nu, j} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1). \quad (3.38)$$

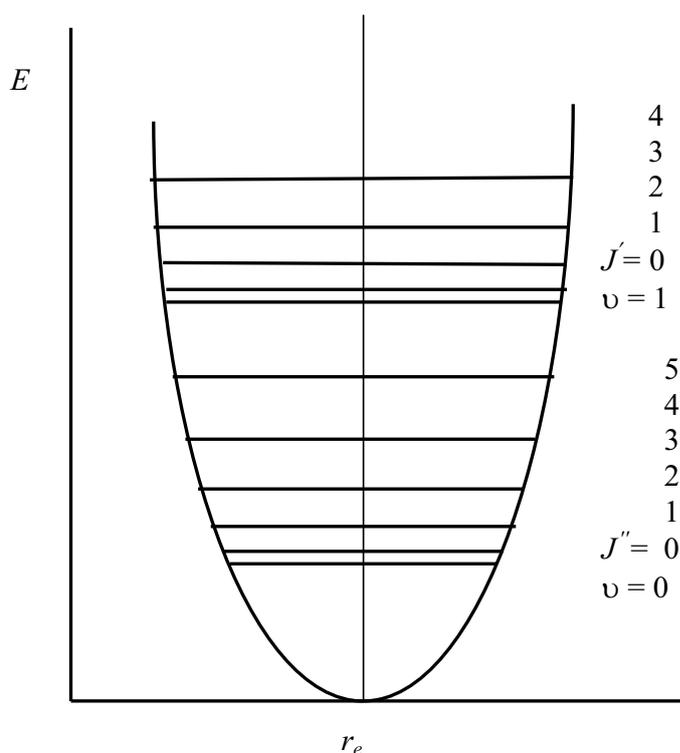


Рис. 3.7. Вращательные энергетические уровни для двух колебательных состояний двухатомной молекулы

В результате переходов между системами вращательных подуровней двух соседних колебательных состояний образуется колебательно-вращательный спектр, характеризуемый рядом особенностей. Поясним это на примере переходов $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$, наиболее часто реализующихся на практике.

На рис. 3.7 схематически изображены вращательные уровни для двух нижних колебательных состояний $\nu = 0$ и $\nu = 1$. При этом следует помнить, что вращательные уровни изображены не в масштабе, т. к. рас-

стояние между соседними из них составляет лишь около 1/1000 расстояния между соседними колебательными уровнями.

Правила отбора для комбинированных переходов те же, что и для колебательных и вращательных переходов в отдельности; следовательно,

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2 \text{ и т. д. } \Delta j = \pm 1. \quad (3.39)$$

Особо отметим, однако, что, за исключением ряда очень специфических и редких случаев, в двухатомной молекуле не могут иметь место переходы с $\Delta j = \pm 1$; другими словами, колебательный переход должен сопровождаться одновременно и вращательным переходом.

На рис. 3.8 представлен ряд соответствующих уровней и переходов, при этом вращательные квантовые числа в состоянии $v = 0$ обозначены j'' , а в состоянии $v = 1$ как j' . Использование одиночного штриха для верхнего состояния и двойного для нижнего является общепринятым. Поскольку разные вращательные уровни j'' всегда имеют различную населенность, указанные переходы имеют различную интенсивность.

Аналитическое выражение для положения спектральных линий можно получить, используя правила отбора и выражение для энергии уровней.

$$\Delta \varepsilon_{j,v} = \tilde{\nu}_0 + B(j^1 - j^2)(j^1 + j^2 + 1) \text{ [см}^{-1}\text{]}, \quad (3.40)$$

где для упрощения записи $\tilde{\nu}(1 - 2x_e)$ обозначено как $\tilde{\nu}_0$.

Следует отметить, что совпадение величины B верхнего и нижнего колебательных состояний является прямым следствием приближения Борна–Оппенгеймера – вращение должно быть нечувствительным к изменению колебательного состояния.

Учитывая, что $\Delta j = \pm 1$, имеем

1. $\Delta j = +1$, т. е. $j^1 = (j^2 + 1)$ или $(j^1 - j^2) = +1$, поэтому

$$\Delta \varepsilon_{j,v} = \tilde{\nu}_0 + 2B(j^2 + 1) \text{ [см}^{-1}\text{]}, j^2 = 0, 1, 2, \dots; \quad (3.41a)$$

2. $\Delta j = -1$, т. е. $j^2 = (j^1 + 1)$ или $(j^1 - j^2) = -1$, и тогда

$$\Delta \varepsilon_{j,v} = \tilde{\nu}_0 - 2B(j^1 + 1) \text{ [см}^{-1}\text{]}, j^1 = 0, 1, 2, \dots \quad (3.41b)$$

Удобно скомбинировать оба эти выражения в одно:

$$\Delta \varepsilon_{j,v} = \tilde{\nu}_0 + 2Bm \text{ [см}^{-1}\text{]}, m = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.41в)$$

где m , заменяющее $(j^2 + 1)$ в формуле (3.41a) и $(j^1 + 1)$ в формуле (3.41б), положительно для $\Delta j = +1$ и отрицательно для $\Delta j = -1$. Особо отметим, что m не может быть равным нулю, т. к. при этом одна из величин, j^1 или j^2 , была бы отрицательной. Частоту $\tilde{\nu}_0$ обычно называют основной частотой или центром полосы.

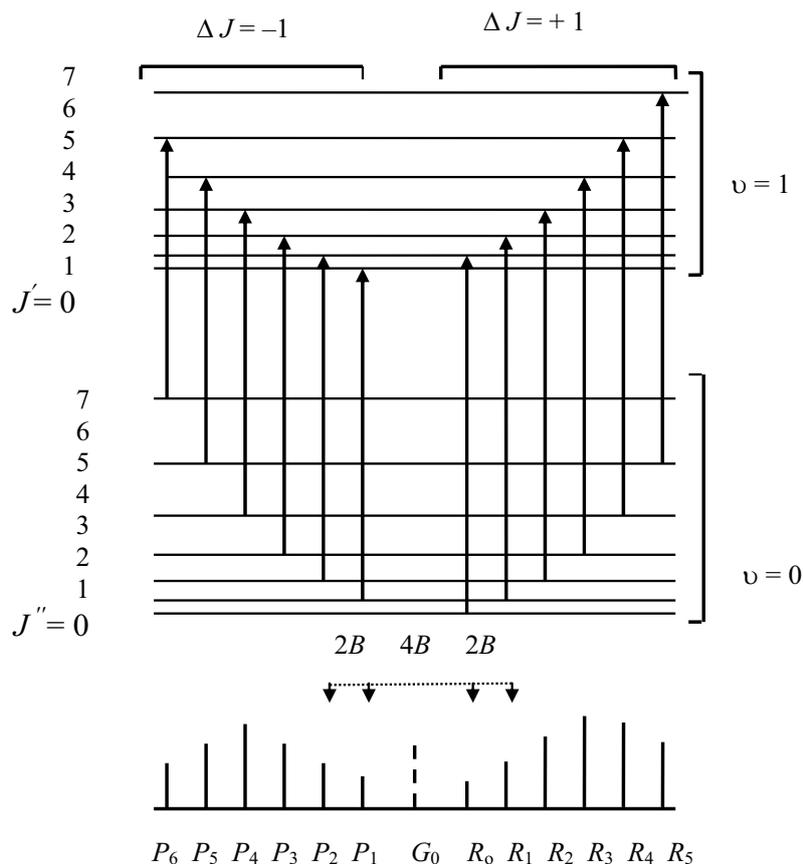


Рис. 3.8. Некоторые переходы между колебательно-вращательными энергетическими уровнями двухатомной молекулы и возникающий при этом спектр

Выражение (3.41в) определяет вид комбинированного колебательно-вращательного спектра. Очевидно, он будет состоять из линий, эквидистантно расположенных (на расстоянии $2B$) с двух сторон от центра полосы $\tilde{\nu}_0$, причем вследствие того, что $m \neq 0$, в самом центре полосы линии не будет. Линии, расположенные с низкочастотной стороны от $\tilde{\nu}_0$ и соответствующие отрицательному значению m (т. е. $\Delta j = -1$), называются P -ветвью, а линии с высокочастотной стороны – R -ветвью (квантовое число m положительно, $\Delta j = +1$) колебательно-вращательных переходов.

Почему ветви обозначаются таким образом? Дело в том, что спектроскопистам приходится, наряду с переходами $\Delta j = \pm 1$, сталкиваться и с переходами, для которых $\Delta j = 0, \pm 2$. По традиции все эти переходы обозначаются в порядке возрастания Δj буквами латинского алфавита, начиная с O :

Линии, отвечающие $\Delta j = -2, -1, 0, +1, +2$,
называются O - P - Q - R - S - ветвями.

Отдельные линии ветвей принято характеризовать значением j нижнего состояния, располагаемым в качестве цифрового индекса при буквах P и R, обозначающих ветвь.

Учет постоянной центробежного растяжения D приводит к следующему выражению для положения линий в спектре:

$$\Delta\varepsilon_{j,v} = \tilde{\nu}_0 + 2Bm - 4Dm^2 \text{ [см}^{-1}\text{]}, m = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (3.42)$$

Известно, что величина B составляет около 10 см^{-1} или меньше, а D – всего около $0,01 \%$ от величины B . Поскольку даже хороший инфракрасный спектрометр имеет разрешающую способность порядка $0,5 \text{ см}^{-1}$, то, очевидно, последним членом в выражении (3.38) с достаточно высокой степенью точности можно пренебречь.

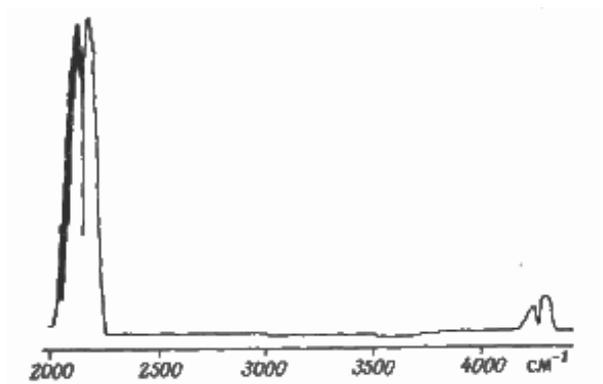


Рис. 3.9. Поглощение окиси углерода на основной частоте с центром на 2149 см^{-1} и на первом оберitone 4260 см^{-1}

В то же время фактором ангармоничности пренебрегать нельзя. Он не только влияет на положение центра полосы, но, снимая запрет с переходов $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ и т. д., приводит к появлению обертонов, имеющих аналогичную вращательную структуру. Это проиллюстрировано рис. 3.9, где представлен спектр поглощения оксида углерода вблизи основной частоты и первого обертона. Из положения центров этих полос можно рассчитать равновесную частоту $\tilde{\nu}_0$ и постоянную ангармоничности x_e . Тонкая структура разрешена частично.

3.6. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ

3.6.1. ГРУБАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА

Ради ясности изложения пренебрежем сначала вращательной тонкой структурой и рассмотрим внешний вид и грубую колебательную структуру электронных спектров. Пренебрежение вращательной структурой означает, что формулу (3.1) можно переписать в виде

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} \quad [\text{Дж}],$$

или

$$\mathcal{E}_{\text{полн}} = \mathcal{E}_{\text{эл}} + \mathcal{E}_{\text{кол}}. \quad (3.43)$$

Используя уравнение (3.33), можно сразу записать

$$\varepsilon_{\text{полн}} = \varepsilon_{\text{эл}} + \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tilde{\omega}_e - x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\omega}_e \quad [\text{см}^{-1}], \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (3.44)$$

Соответствующие этому уравнению уровни энергии показаны на рис. 3.9а для двух произвольно выбранных значений $\varepsilon_{\text{эл}}$. Как в предыдущих главах, нижнее состояние обозначается двумя штрихами (ν''), верхнее – одним штрихом (ν'). Отметим, что диаграмма не дает правильного представления о расстояниях между уровнями с различными $\varepsilon_{\text{эл}}$ и ν (см. соотношение (3.2)), но что расстояния между колебательными уровнями верхнего состояния преднамеренно сделаны меньшими, чем нижнего (это отражает обычную ситуацию и является следствием того, что связь между атомами в возбужденном электронном состоянии несколько слабее). При переходе между электронными состояниями по существу не действуют никакие правила запрета по ν , т. е. каждый переход $\nu'' \rightarrow \nu'$ имеет конечную вероятность, и поэтому в спектре следует ожидать появления большого числа спектральных линий. Ситуация, однако, заметно упрощается, если рассматривать спектр поглощения только из основного электронного состояния. В этом случае, как мы уже знаем из раздела 3.1 практически все молекулы находятся в самом нижнем колебательном состоянии, т. е. $\nu'' = 0$, и поэтому заметную интенсивность будут иметь лишь переходы, показанные на рис. 3.9а. Они, как это принято, обозначены соответственно своими значениям ν' и ν'' (заметьте: первым указывается верхнее состояние), т. е. (0, 0), (1, 0), (2, 0) и т. д. Такой набор переходов называется полосой (поскольку при низком разрешении прибора каждая из линий этого набора будет казаться широкой и размытой), а также еще ν' -прогрессией (поскольку при переходе от линии к линии величина ν' увеличивается на единицу). Согласно рис. 3.9а, линии полосы сближаются между собой с ростом частоты; это является прямым следствием ангармоничности высоких колебательных состояний, которая и обуславливает схождение возбужденных колебательных уровней.

Нетрудно написать и аналитическое выражение для этого спектра. Из уравнения (6.5) следует, что

$$\Delta\varepsilon_{\text{полн}} = \Delta\varepsilon_{\text{эл}} + \Delta\varepsilon_{\text{кол}},$$

$$\tilde{\nu}_{\text{спек}} = (\varepsilon' - \varepsilon'') + \left[\left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\omega}'_e - x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \tilde{\omega}'_e \right] - \left[\left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\omega}''_e - x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \tilde{\omega}''_e \right]. \quad (3.45)$$

Отсюда видно, что если в данной полосе наблюдается хотя бы 5–6 линий, то по их положению в спектре можно вычислить значения $\tilde{\omega}'_e$, x'_e , $\tilde{\omega}''_e$, x''_e , а также расстояние между электронными уровнями $(\varepsilon' - \varepsilon'')$. Таким образом, из спектра полосы можно получить частоты колебаний и постоянную ангармоничности не только для основного состояния, но и для возбужденного. Эта последняя информация представляется особенно ценной, поскольку тем самым спектр полосы может служить источником сведений о силе связи в возбужденных молекулах, даже если они чрезвычайно неустойчивы и живут короткое время.

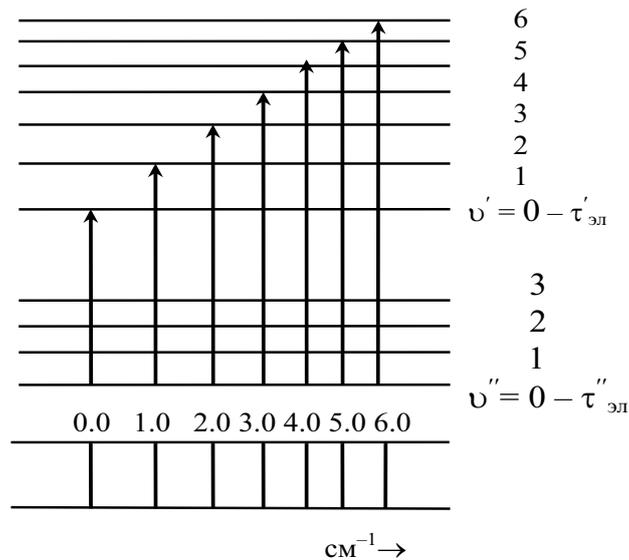


Рис. 3.9а. «Грубая» колебательная структура полосы поглощения при электронном переходе между основным ($\nu'' - 0$) и возбужденным состояниями

Молекула обычно обладает рядом возбужденных электронных состояний, и поэтому полный спектр поглощения гораздо сложнее представленного на рис. 3.9а: из основного состояния переходы могут происходить в несколько возбужденных, и каждый такой переход дает в спектре свою полосу, подобную изображенной на рис. 3.9а. Спектр испускания обусловлен переходами молекулы, предварительно возбужденной в одно из многих возможных (ε', ν') -состояний, во многие (ε'', ν'') -состояния. Поэтому спектры испускания имеют обычно чрезвычайно сложную структуру, и их полный анализ требует большого внимания и терпения.

3.6.2. ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ. ПРИНЦИП ФРАНКА–КОНДОНА

Несмотря на то, что квантовая механика не налагает никаких ограничений на изменение колебательного квантового числа при электронном переходе, колебательные линии прогрессии, как оказывается, имеют неодинаковую интенсивность. В одних спектрах наиболее сильной является линия (0,0)-перехода, в других – интенсивность линий достигает максимума при некоторых значениях ν' , а в некоторых наблюдается только несколько линий с высокими значениями ν' , после которых идет континуум. Все эти виды спектров хорошо объясняются в рамках принципа Франка–Кондона, согласно которому электронный переход происходит настолько быстро, что за время перехода колеблющаяся молекула не успевает заметно изменить свое межъядерное расстояние.

В гл. 3 было показано, каким образом энергия двухатомной молекулы зависит от межъядерного расстояния (см. рис. 3.3). Напомним, что изображенная на этом рисунке кривая Морзе описывает энергию молекулы при условии, что один из атомов закреплен при $r = 0$, а второй колеблется в пределах, ограниченных кривой. Согласно представлениям классической механики, колеблющийся атом большую часть своего времени проводит на кривой в точках поворота, поскольку именно здесь его движение является самым медленным; квантовая же механика, выводы которой совпадают с классическими при больших значениях колебательного квантового числа, утверждает, тем не менее, что при $\nu = 0$ наибольшая вероятность нахождения атома приходится на центр диапазона его перемещений, отвечающий равновесному межъядерному расстоянию r . По мере возрастания ν области наиболее вероятного пребывания атома постепенно приближаются к точкам поворота, т. е. квантово-механическая картина приближается к классической. Это иллюстрируется рис. 3.10, на котором показана зависимость вероятности $\Psi^2(r)$ от межъядерного расстояния для каждого колебательного состояния, где Ψ – колебательная волновая функция.

Если верхнее электронное состояние, в которое переходит двухатомная молекула, устойчиво относительно диссоциации на атомы, его можно изобразить другой функцией Морзе, по форме похожей на функцию Морзе основного состояния. У нее могут быть (хотя и не обязательно) другие параметры, такие как частота колебаний, равновесное межъядерное расстояние или энергия диссоциации. Значит любую возбужденную молекулу следует рассматривать как новую, хотя и похожую на исходную молекулу, но с другой функцией Морзе.

Возможны три различных случая, показанные на рис. 3.11. Случай *a* – верхнее электронное состояние имеет то же равновесное межъядерное расстояние, что и нижнее. Поскольку, согласно принципу Франка–Кондона,

межъядерное расстояние за время перехода не изменяется, то на диаграмме $E-r$ переход должен совершаться вертикально. И если молекула находилась в основном электронном ($\epsilon'' = 0$) и колебательном ($\nu'' = 0$) состояниях, наиболее вероятным будет переход, отмеченный на рис. 3.11, *a*, вертикальной линией. Это означает, что в прогрессии $\nu'' = 0$ наиболее сильной будет линия $(0, 0)$ -перехода.

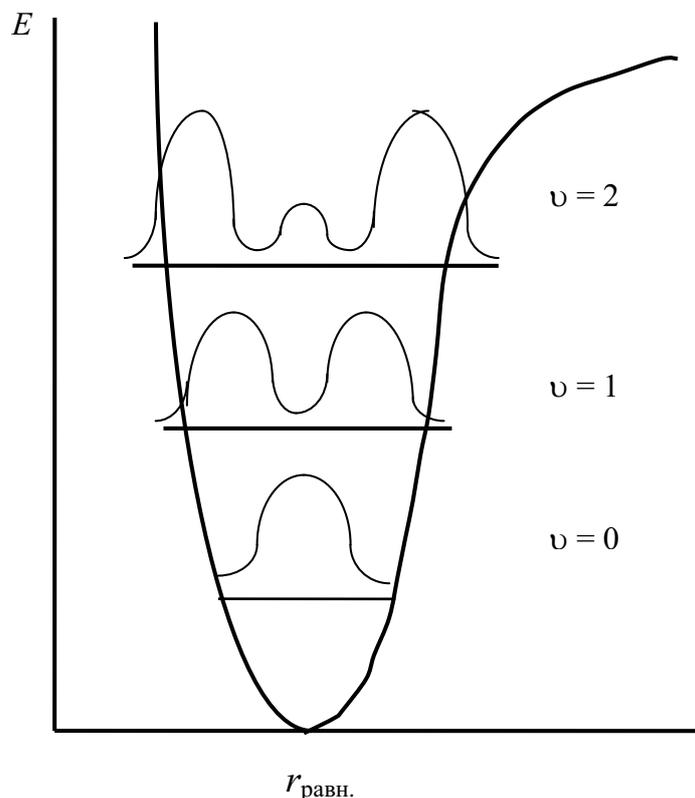


Рис. 3.10. Квантово-механическое распределение вероятностей для двухатомной молекулы. Максимумы на кривых для колебательных состояний отвечают наиболее вероятным расстояниям между ядрами

Однако квантовая механика утверждает только, что вероятность нахождения колеблющегося атома в состоянии $\nu = 0$ является наибольшей при равновесном межъядерном расстоянии, т. е. существует, тем не менее, некоторая, хотя и малая, вероятность обнаружения атома и в крайних точках его колебательного движения. Отсюда следует, что имеется некоторая вероятность осуществления переходов, начинающихся из крайних точек состояния $\nu'' = 0$ и заканчивающихся поэтому в состояниях $\nu'' = 1, 2, 3 \dots$. Но интенсивность таких переходов $(1, 0)$, $(2, 0)$ и т. д. быстро падает, что показано в нижней части рис. 3.11, *a*. Случай *b* – верхнее электронное состояние имеет несколько большее межъядерное расстояние, чем основное. Теперь с наибольшей вероят-

ностью вертикальный переход из состояния $\nu'' = 0$ приведет к более высокому верхнему колебательному состоянию, номер которого зависит от разницы между межъядерными расстояниями в верхнем и нижнем состояниях (на рисунке $\nu = 2$). Естественно, что переходы в более низкие или более высокие состояния будут менее интенсивными.

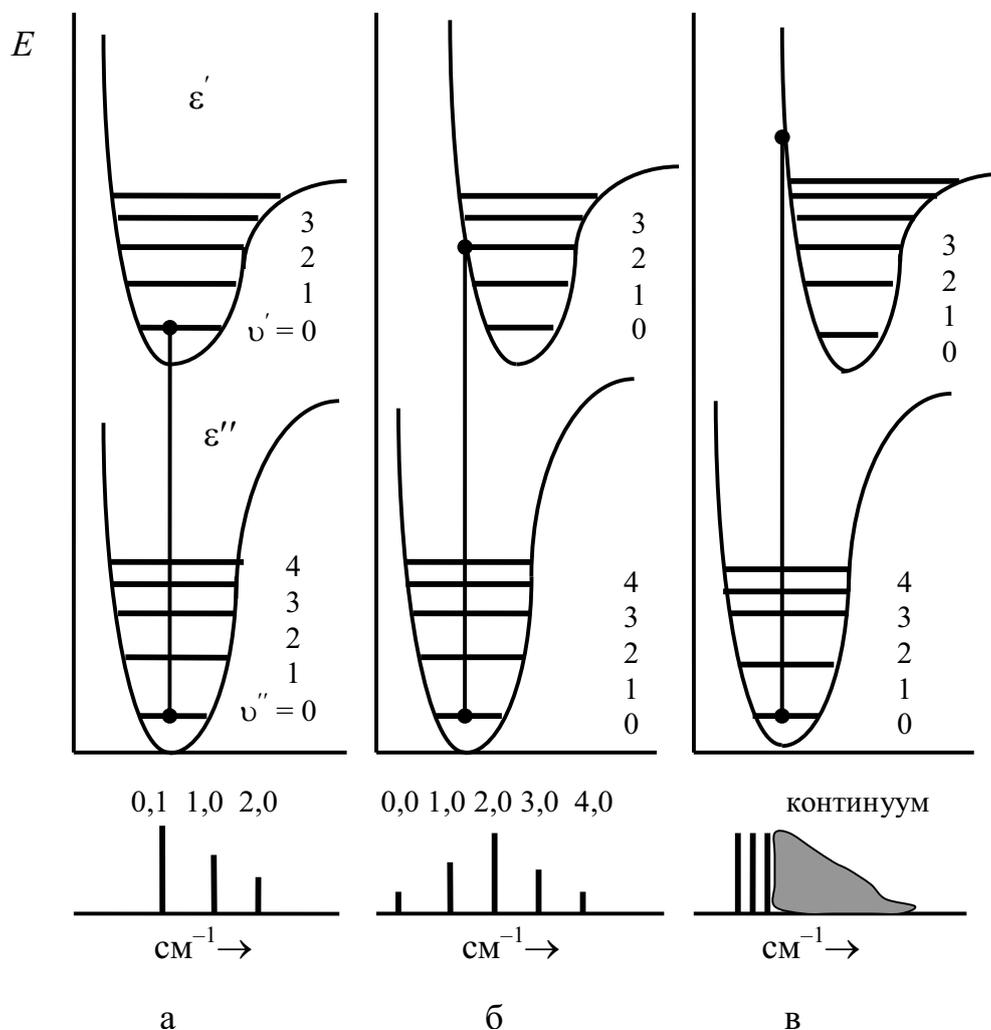


Рис. 3.11. Демонстрация принципа Франка–Кондона для различных ситуаций:
 а – межъядерные расстояния в верхнем и нижнем состояниях равны;
 б – межъядерное расстояние в верхнем состоянии несколько больше, чем в нижнем;
 в – межъядерное расстояние в верхнем состоянии намного больше, чем в нижнем

Случай в – межъядерное расстояние в верхнем состоянии значительно больше, чем в нижнем, и поэтому переходы могут происходить как на колебательные уровни с высокими значениями ν , так и в состояния, энергия которых превышает энергию диссоциации данного возбужденного состояния. Из этих состояний молекула распадается за время, меньшее периода колебания, и поскольку образовавшиеся при этом атомы могут иметь лю-

бое значение кинетической энергии, то переходы не квантуются. В спектре наблюдается континуум, что и показано в нижней части рис. 3.11, *в*. Явление диссоциации более подробно будет рассмотрено в следующем разделе.

В случае спектров испускания и спектров поглощения из возбужденного колебательного состояния ситуация заметно сложнее, поскольку теперь переходы могут происходить из окрестностей обеих точек поворота колебательного движения; следовательно, каждая прогрессия будет иметь два максимума интенсивности, которые совпадут между собой только в том случае, если равновесные межъядерные расстояния обоих состояний одинаковы.

3.6.3. ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ И ПРОДУКТЫ РАСПАДА МОЛЕКУЛ

На рис. 3.12, *а* и *б* показаны два пути, приводящих к диссоциации за счет электронного возбуждения (третий путь, называемый преддиссоциацией, будет рассмотрен в разд. 3.6.5). На рис. 3.12, *а* приведен уже обсуждавшийся случай, когда равновесное межъядерное расстояние и верхнем состоянии намного больше, чем в нижнем. Штриховой линией указаны пределы кривых Морзе, отвечающие диссоциации на атомы невозбужденной и возбужденной молекул; соответствующие энергии диссоциации с уровнями $v = 0$ обозначены как D_0'' и D_0' . Энергия продуктов диссоциации (т. е. атомов) в верхнем состоянии на величину, обозначенную $E_{\text{возб}}$, больше энергии продуктов диссоциации в нижнем состоянии. Эта величина отвечает энергии возбуждения, которую приобретает в результате диссоциации один или даже два атома.

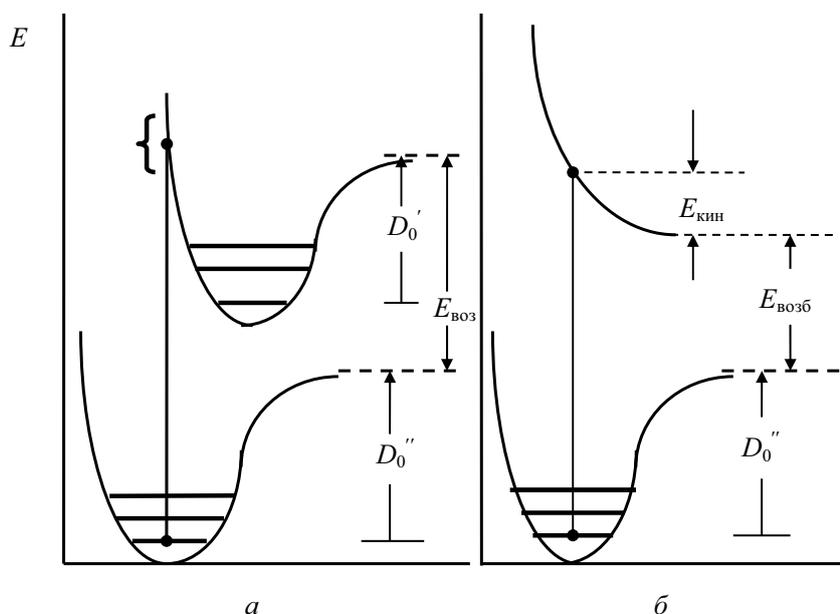


Рис. 3.12. Схема диссоциации при возбуждении:
а – в устойчивое верхнее состояние; *б* – в отталкивательное верхнее состояние

В предыдущем разделе было показано, что в рассматриваемом случае спектр состоит на нескольких дискретных линиях колебательных переходов и континуума (непрерывного спектра), соответствующего диссоциации. Волновое число нижней границы этого континуума отвечает минимальной энергии, необходимой для диссоциации (при этом продукты распада имеют нулевую кинетическую энергию), поэтому можно записать, что

$$\nu \text{ (граница континуума)} = D_0'' + E_{\text{возб}} [\text{см}^{-1}]. \quad (3.46)$$

Если известна энергия возбуждения всех продуктов диссоциации $E_{\text{возб}}$, то может быть определена энергия диссоциации D_0'' . Хотя методами атомной спектроскопии (см. гл. 2) можно легко измерить энергии возбуждения атомов в различные состояния, но в каком состоянии находятся продукты диссоциации не всегда известно. Существует несколько способов разделения полной энергии ($D_0'' + E_{\text{возб}}$) на составляющие; мы остановимся лишь на двух из них.

Во-первых, термохимическими методами можно получить приближенное значение D_0'' и, зная из спектра точное значение суммы ($D_0'' + E_{\text{возб}}$), соответственно, приближенную величину $E_{\text{возб}}$. Как правило, эта оценка может быть приписана только одному состоянию атомных продуктов, а т. к. для атомов значение $E_{\text{возб}}$ известно, в результате получаем и точное значение D_0'' .

Во-вторых, если в спектре наблюдается два или более диссоциационных предела, отвечающих диссоциации в два или более различных состояний продуктов с разными энергиями возбуждения, то разность энергии диссоциации часто соответствует какой-то одной серии известных атомных состояний. Таким образом, сразу определяется и тип возбужденных продуктов, и их энергия.

На рис. 3.12, б показан случай, когда верхнее электронное состояние является неустойчивым: на потенциальной кривой нет минимума, и поэтому как только в результате возбуждения молекула оказывается в этом состоянии, она диссоциирует на продукты, имеющие полную энергию возбуждения $E_{\text{возб}}$. Продукты диссоциации разлетаются с кинетической энергией $E_{\text{кин}}$, представляющей собой (согласно рис. 3.12, б) избыток энергии над тем минимумом, который нужно затратить на диссоциацию молекулы. Поскольку величина $E_{\text{кин}}$ не квантуется, то в данном случае спектр будет представлять собой континуум, нижняя граница которого (если она наблюдается) будет давать точное значение энергии ($D_0'' + E_{\text{возб}}$). Если по известным продуктам диссоциации можно идентифицировать $E_{\text{возб}}$, то можно определить с большой точностью величину D_0'' . В разделе 3.7.1 мы увидим, чем обусловлено существование

(рис. 3.12, *a*) или отсутствие (рис. 3.12, *б*) минимума на потенциальной кривой верхнего состояния.

Во многих случаях континуумы в электронных спектрах не наблюдаются вовсе – когда межъядерные расстояния в верхнем и нижнем состояниях таковы, что переходы в области предела диссоциации имеют очень малую вероятность – однако и в этих случаях величину энергии диссоциации можно определить из закона схождения линий колебательной структуры. Как было показано в гл. 3 (см. формулу (3.12)), энергия колебательных уровней задается выражением:

$$\varepsilon_{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \tilde{\omega}_e - x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \tilde{\omega}_e, \quad (3.47)$$

так что расстояние $\Delta\varepsilon$ между соседними уровнями равно:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\nu+1} - \varepsilon_{\nu} = \tilde{\omega}_e [1 - 2x_e(\nu + 1)]. \quad (3.48)$$

Видно, что это расстояние линейно уменьшается с ростом ν и предел диссоциации достигается при $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$. Таким образом, существует максимальное значение $\nu_{\text{макс}}$, определяемое уравнением:

$$\tilde{\omega}_e [1 - 2x_e(\nu_{\text{макс}} + 1)] = 0, \text{ откуда } \nu_{\text{макс}} = \frac{1}{2x_e} - 1. \quad (3.49)$$

Поскольку постоянная ангармоничности x_e имеет величину порядка 10^{-2} , то $\nu_{\text{макс}}$ составляет около 50.

В разделе 3.1.3 было показано, что наблюдения двух колебательных переходов (в инфракрасной области) уже достаточно для определения величин x_e и $\tilde{\omega}_e$. В приведенном там примере молекулы HCl было получено $\tilde{\omega}_e = 2990 \text{ см}^{-1}$ и $x_e = 0,0174$.

Согласно формуле (3.49), $\nu_{\text{макс}} = 27,74$, и ближайшее снизу целое число $\nu = 27$. Подстановка $\nu = 27$, $\tilde{\omega}_e = 2990 \text{ см}^{-1}$ и $x_e = 0,0174$ в формулу (3.47) позволяет определить величину максимальной колебательной энергии 42890 см^{-1} , или $513,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, в то время как точное значение, полученное термодимическими методами, составляет $427,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Разница обусловлена следующими двумя причинами. Во-первых, данные ИК-спектроскопии относятся лишь к двум или трем колебательным переходам (основное колебание плюс первый и второй обертоны). Правда, в электронных спектрах, как мы только что видели, присутствует значительно больше колебательных линий (их число ограничено не квантовыми запретами, а принципом Франка–Кондона), и поэтому, используя эти более полные данные, мы сможем получить более точные значения D_0'' . Во-вторых, мы предполагали, что уравнение (3.47) справедливо и при высоких значениях ν ; на самом же деле там надо учитывать вклад от членов третье-

го и даже четвертого порядка по $(\nu + 1/2)$. Из-за вклада этих членов величина $\Delta\varepsilon$ уменьшается быстрее, чем это следует из уравнения (3.48).

Обе эти причины можно учесть, если по данным электронного спектра построить график зависимости *расстояния* между соседними колебательными уровнями $\Delta\varepsilon$ от колебательного квантового числа ν . Сначала достаточно строго выполняется соотношение (3.48), и график представляет собой прямую линию. Эту прямую в принципе, можно было бы продолжить либо для определения величины $\nu_{\text{макс}}$, либо, поскольку энергия диссоциации есть просто сумма всех приращений $\Delta\varepsilon$ от $\nu = 0$ до $\nu = \nu_{\text{макс}}$, для прямого определения энергии диссоциации измерением площади под этой прямой. Такая линейная экстраполяция была предложена Берджем и Шпонером и впоследствии названа их именами.

С другой стороны, если имеется в распоряжении информация о большом числе электронно-колебательных переходов, то можно заметить, что график зависимости $\Delta\varepsilon$ от ν при высоких значениях ν по мере роста вкладов членов третьей и четвертой степеней начинает отклоняться от прямой. Более точное значение энергии диссоциации можно получить путем экстраполяции уже этой кривой и определения ограниченной ею площади. Рис. 3.13 иллюстрирует эту процедуру на примере спектра паров йода.

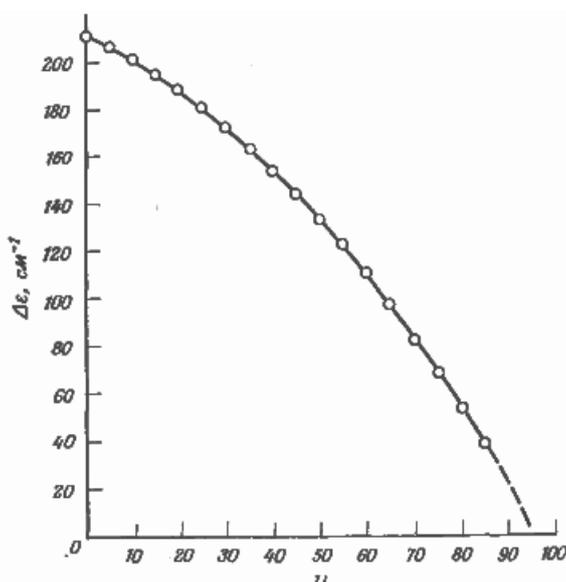


Рис. 3.13. Определение энергии диссоциации молекулы I_2

В спектрах поглощения обычно наблюдается серия линий, начинающихся с $\nu'' = 0$ (см. рис. 3.9). По этим спектрам можно найти положение предела схождения уровней и, следовательно, энергию диссоциации для верхнего состояния. Но эта величина и представляет особый интерес, поскольку возбужденные молекулы обычно за доли микросе-

кунды возвращаются в основное состояние; энергию же диссоциации из основного состояния можно, как и ранее, определить, зная продукты диссоциации и энергии их возбуждения. Так, для случая, изображенного на рис. 3.12, *a*, если известны $E_{\text{возб}}$ (из данных атомной спектроскопии), D'_0 (из экстраполяции Берджа–Шпонера) и если удалось определить энергию (0, 0)-перехода либо непосредственно, либо пересчетом из энергий наблюдаемых других переходов, имеем

$$D_0'' = \text{энергия } (0, 0) + D'_0 - E_{\text{возб}} [\text{см}^{-1}]. \quad (3.50)$$

3.6.4. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Электронный спектр двухатомной молекулы состоит из одной или нескольких серий сходящихся к пределу линий; это и есть «грубая» колебательная структура электронного перехода. Но каждая из этих «линий» либо кажется нам широкой и размытой, либо, если разрешение спектрального прибора достаточно велико, распадается на большое число близко расположенных линий. Так проявляется тонкая вращательная структура спектра.

С хорошей степенью точности можно пренебречь центробежным растяжением, тогда выражение для уровней энергии вращающейся двухатомной молекулы (см. формулы (3.10)) имеет вид

$$\varepsilon_{\text{вращ}} = \frac{h}{8\pi^2 I c} j(j+1) = B j(j+1) [\text{см}^{-1}], j = 0, 1, 2, \dots \quad (3.51)$$

где I – момент инерции молекулы; B – вращательная постоянная; j – вращательное квантовое число. Таким образом, согласно приближению Борна–Оппенгеймера, полная (за вычетом кинетической энергии поступательного движения) энергия двухатомной молекулы равна

$$\varepsilon_{\text{полн}} = \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{кол}} + B j(j+1) [\text{см}^{-1}]. \quad (3.52)$$

Изменение общей энергии можно представить в виде

$$\Delta\varepsilon_{\text{полн}} = \Delta(\varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{кол}}) + \Delta[B j(j+1)], \quad (3.53)$$

а волновое число спектральной линии, соответствующей этому изменению, в виде

$$\tilde{\nu}_{\text{спектр}} = \tilde{\nu}(v^1, v^2) + \Delta[B j(j+1)], \quad (3.54)$$

$\tilde{\nu}(v^1, v^2)$ обозначает волновое число электронно-колебательного перехода. Это число соответствует какому-нибудь одному из переходов, например (0, 0) или (1, 0) и т. п., рассмотренных в предыдущих разделах. Здесь же основное внимание мы будем уделять члену $\Delta[B j(j+1)]$.

Правила отбора для j зависят от типа электронного перехода в молекуле. Забегая вперед, можно утверждать, что если и верхнее, и нижнее электронные состояния являются Σ -состояниями (т. е. состояниями, у которых нет электронного момента количества движения относительно оси, соединяющей ядра), то правилом отбора является условие

$$\Delta j = \pm 1 \text{ для } 1\Sigma \rightarrow 1\Sigma\text{-переходов,} \quad (3.55)$$

тогда как для всех остальных переходов (когда хотя бы одно из состояний – либо верхнее, либо нижнее – обладает угловым моментом относительно оси молекулы) правило отбора имеет вид

$$\Delta j = 0 \text{ или } \pm 1. \quad (3.56)$$

В последнем случае имеется дополнительный запрет: состояние с $j = 0$ не может переходить в другое состояние с $j = 0$, т. е.

$$j = 0 \neq j = 0. \quad (3.57)$$

Таким образом, мы видим, что при переходах между 1Σ -состояниями в спектре присутствуют только P - и R -ветви, тогда как для других переходов дополнительно появляются еще и Q -ветви. Уравнение (6.15) можно переписать следующим образом:

$$\tilde{\nu}_{\text{спектр}} = \tilde{\nu}(v^1, v^2) + B^1 j^1 (j^1 + 1) - B^2 j^2 (j^2 + 1) \text{ [см}^{-1}\text{]}, \quad (3.58)$$

где B^1 и j^1 относятся к верхнему электронному состоянию, а B^2 и j^2 – к нижнему.

При рассмотрении колебательно-вращательных спектров было показано (см. разд. 3.5), что различия в значениях B для разных колебательных состояний чрезвычайно малы и, за исключением тех случаев, когда требуется объяснить еще более тонкие детали спектров, ими можно пренебречь. Но в спектроскопии электронных переходов ситуация иная: при обсуждении принципа Франка–Кондона в разд. 3.4 мы видели, что равновесные межъядерные расстояния в верхнем и нижнем состояниях могут быть существенно различными, в связи с чем моменты инерции, а значит, и значения B для этих двух состояний будут заметно отличаться. Трудно сказать заранее, какое из двух значений B будет большим. Довольно часто возбуждается один из электронов, образующих связь между ядрами; если это так, то в верхнем состоянии связь будет слабее и, скорее всего, длиннее (см. рис. 3.11, *б* или *е*), поэтому равновесный момент инерции при переходе увеличивается, а величина B уменьшается. Тогда $B^1 < B^2$. Иногда имеет место обратная ситуация, например когда возбуждается электрон разрыхляющей орбитали (см. разд. 3.7.2).

А теперь обсудим в общих чертах вращательную тонкую структуру. Для этого нужно применить правила отбора (3.55), (3.56) и (3.57) к

выражению для спектральных линий (3.58). Попутно отметим, что обсуждение, проводимое ниже для P - и R -ветвей, аналогично тому, которое проводилось в разд. 3.5 для колебательно-вращательного спектра, за исключением того, что там мы имели дело с величинами B_0 и B_1 , т. е. со значениями B для нижнего и верхнего колебательных состояний. Здесь же мы будем иметь дело с величинами B^2 и B^1 , т. е. со значениями B для нижнего и верхнего электронных состояний. Кроме того, будет также рассмотрена, естественно, и Q -ветвь.

Для P -, R - и Q -ветвей имеем

$$1. P\text{-ветвь: } \Delta j = -1, j^2 = j^1 + 1,$$

$$\Delta \varepsilon = \tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}(v', v'') - (B' + B'')(j' + 1) + (B' - B'')(j' + 1)^2,$$

$$\text{где } j^1 = 0, 1, 2, \dots \quad (3.59a)$$

$$2. R\text{-ветвь: } \Delta j = +1, j^2 = j^1 + 1,$$

$$\Delta \varepsilon = \tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}(v' - v'') + (B' + B'')(j'' + 1) + (B' - B'')(j'' + 1)^2 \text{ [см}^{-1}\text{]},$$

$$\text{где } j'' = 0, 1, 2, \dots \quad (3.59b)$$

Два предыдущих уравнения можно объединить в одно:

$$\tilde{\nu}_{P,R} = \tilde{\nu}(v' - v'') + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \text{ [см}^{-1}\text{]},$$

$$\text{где } m = \pm 1, \pm 2, \dots; \quad (3.59b)$$

положительные значения m соответствуют R -ветви (т. е. $\Delta j = +1$), а отрицательные – P -ветви ($\Delta j = -1$).

Величина m не может быть равна нулю (в P -ветви это соответствовало бы $j' = -1$, что невозможно), так что в центре полосы $\tilde{\nu}(v', v'')$ нет линий ни R -, ни P -ветви. На рис. 3.14, a и b отдельно изображены R - и P -ветви в предположении, что B' отличается от B'' на 10 % и $B' < B''$. Заметим, что линии P -ветви при таком выборе расположены со стороны меньших волновых чисел относительно центра полосы и расстояние между линиями увеличивается с ростом m . R -ветвь, напротив, располагается со стороны больших волновых чисел от центра полосы, и расстояние между линиями быстро уменьшится при увеличении m ; причем настолько быстро, что, в конце концов, достигнув некоторого максимального волнового числа, при дальнейшем увеличении m линии разворачиваются назад в сторону меньших волновых чисел, при этом расстояние между ними начинает прогрессивно нарастать. Напомним, что уменьшение расстояния между линиями R -ветви имели место и для колебательно-вращательных переходов, однако там оно было слишком медленным для того, чтобы реально достигалась точка разворота. В данном случае разворот достигается благодаря боль-

шой разнице ($B' - B''$). Точка, в которой расстояние между линиями R -ветви становится равным нулю, называется кантом полосы.

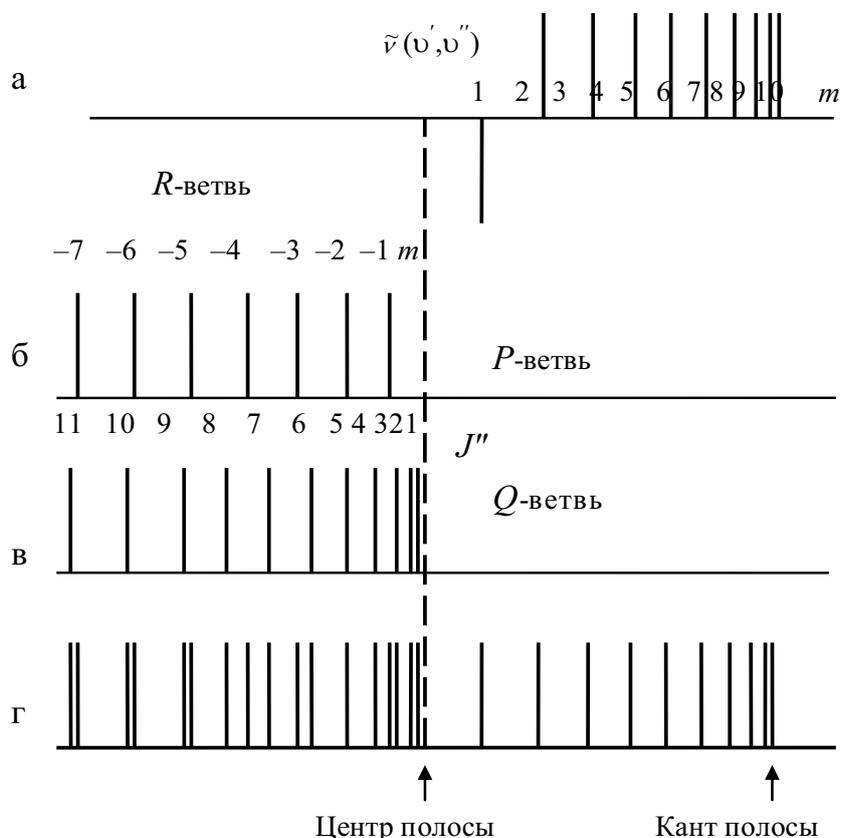


Рис. 3.14. Тонкая вращательная структура электронно-колебательного перехода в двухатомной молекуле: а, б, в – R -, P - и Q -ветви, соответственно; г – суммарный спектр

3. Q -ветвь: $\Delta j = 0, j' = j''$,

$$\Delta \epsilon_Q = \tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}(v' - v'') + (B' - B'')j'' + (B' - B'')j''^2 \text{ [см}^{-1}\text{]}, \quad (3.60)$$

где $j'' = 1, 2, 3, \dots$

Отметим, что в силу запрета (3.57) $J'' = J' \neq 0$. Таким образом, в центре полосы опять нет ни одной линии. Вид Q -ветви представлен на рис. 3.14, в на основе предположения, что $B' < B''$ на 10 %. Ее линии расположены со стороны меньших волновых чисел относительно центра полосы и расстояние между линиями растет с m . Первые несколько линий этой ветви обычно бывают неразрешенными.

Суммарный вращательный спектр представлен на рис. 3.14, г. В разд. 3.5 мы видели, что при комнатной температуре заселено много вращательных уровней, следовательно, в спектре должно присутствовать большое число линий P - и R -ветвей сравнимой интенсивности (а также Q -ветви, если последняя разрешена). В реальных спектрах по интенсивности обычно

доминирует кант полосы из-за наложения нескольких линий R -ветви; по этой причине Q -ветвь, если она имеется, не очень сильно выделяется.

В обсуждаемой ситуации ($B' < B''$) кант полосы проявляется в R -ветви и со стороны больших волновых чисел; о такой полосе говорят, что она спадает (или отненена) в красную сторону, т. е. спадающий по интенсивности хвост полосы направлен в красную (низкочастотную) сторону спектра. Если же, напротив, $B' > B''$, то 1) Q -ветвь расположена со стороны больших волновых чисел; 2) R -ветвь (по-прежнему, конечно, находящаяся со стороны больших волновых чисел) состоит из серии линий с увеличивающимися расстояниями между ними и 3) кант полосы проявляется теперь в P -ветви и со стороны меньших волновых чисел относительно центра полосы. О такой полосе говорят, что она имеет фиолетовое оттенение.

Обычно в пределах одного электронного перехода (т. е. набора полос, показанных на рис. 3.9 в виде линий) все колебательные полосы отненены в одну и ту же сторону, тогда как разные электронные переходы одной и той же молекулы могут иметь различное оттенение. Поэтому знание направления оттенения может оказать помощь при анализе сложного спектра. Однако все-таки не исключена ситуация, когда полосы, принадлежащие одному и тому же электронному переходу, имеют различное оттенение. Дело в том, что значения B' и B'' не совсем независимы от колебательного состояния, так что если разность ($B' - B''$) невелика, то в некоторых высших колебательных состояниях может произойти перемена ее знака. Такое поведение наблюдается, например, у молекулярного фрагмента AlF, но, вообще, встречается редко.

Выражения (3.59) и (3.60) для линий P -, R - и Q - ветвей можно переписать в виде функций непрерывно изменяющихся переменных p и q :

$$\tilde{\nu}_{P,R} = \tilde{\nu}(\nu' - \nu'') + (B' + B'')p + (B' - B'')p^2, \quad (3.61a)$$

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}(\nu' - \nu'') + (B' - B'')q + (B' - B'')q^2, \quad (3.61b)$$

являющихся ни чем иным, как уравнениями парабол, причем p принимает как положительные, так и отрицательные значения, тогда как q – только положительные. Эти параболы изображены на рис. 3.15, как и ранее, для случая, когда B' меньше B'' на 10 %, причем области положительных p обозначены индексом R , т. е. $\tilde{\nu}_R$, а отрицательных – индексом P , т. е. $\tilde{\nu}_P$. Эти параболы обычно называются параболоми Фортра. Если учесть, что p и q могут принимать только целые значения (отличные от нуля) и отметить кружками эти разрешенные значения, тогда из диаграммы мы сможем сразу получать значения $\tilde{\nu}$ спектральных линий. Внизу на рис. 3.15 показано несколько линий каждой ветви. Их соответствие с диаграммой Фортра показано пунктирными линиями.

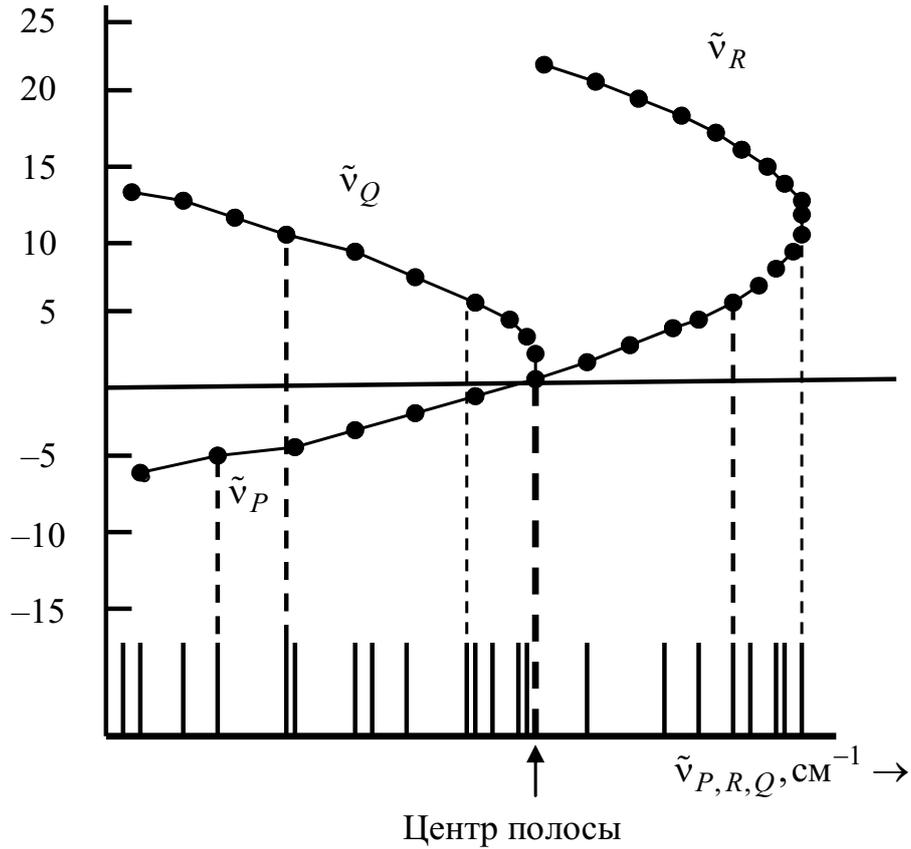


Рис. 3.15. Диаграмма Фортра, построенная для случая 10%-й разности между B' и B'' ($B' < B''$)

Диаграмма Фортра очень удобна тем, что на ней кант полосы является просто вершиной P -, R -параболы. Положение вершины можно вычислить, продифференцировав уравнение (3.61а):

$$\frac{d\tilde{\nu}_{P,R}}{dp} = B' + B'' + 2(B' - B'')p = 0,$$

тогда для канта полосы получаем

$$p = -\frac{B' + B''}{2(B' - B'')}. \quad (3.62)$$

Если $B' < B''$ (большая равновесная длина связи в верхнем состоянии), кант полосы реализуется при положительных значениях p (т. е. в R -ветви), причем положение линии с максимальным волновым числом задается ближайшим целым положительным значением p . И наоборот; если $B' > B''$, то кант полосы реализуется в области отрицательных p , т. е. в P -ветви. Как показывают простые вычисления, при 10%-й разности между B' и B'' кант полосы находится при $p \approx 10$.

3.6.5. ПРЕДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Если в молекуле наблюдается большое число колебательных переходов, то иногда возникает следующая картина: при больших и малых изменениях колебательного квантового числа колебательно-вращательная структура имеет вид четких прогрессий, тогда как при некоторых средних Δv вращательная структура спектра либо размыта, либо наблюдается континуум.

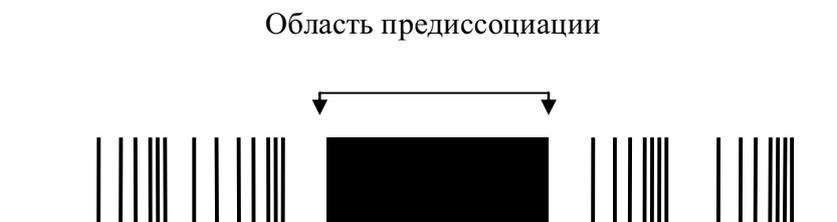


Рис. 3.16. Диаграмма, иллюстрирующая влияние преддиссоциации на спектр. Тонкая вращательная структура, присутствующая в колебательных переходах, лежащих выше и ниже области преддиссоциации, в самой этой области размывается и пропадает

Схематически слияние частей показано на рис. 3.16. Если континуум при очень высоких Δv отвечает обычной диссоциации, то континуум в центре спектра при энергиях, заметно меньших истинного предела диссоциации, относится к, так называемой, преддиссоциации. Преддиссоциация может возникать тогда, когда в какой-то молекуле потенциальные кривые Морзе двух различных возбужденных состояний пересекаются между собой, например так, как это показано на рис. 3.17.

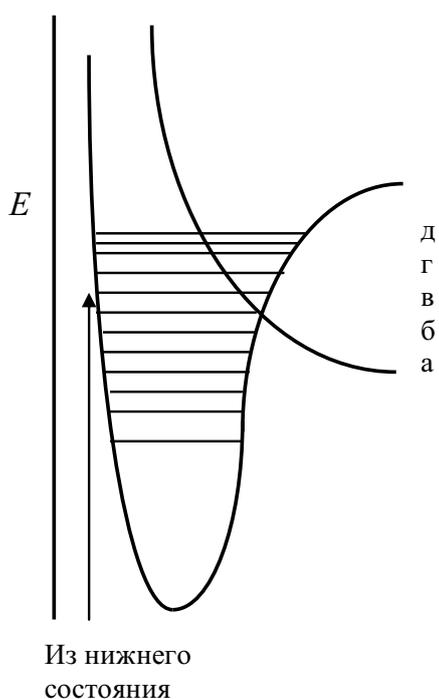


Рис. 3.17. Преддиссоциация при переходе в устойчивое верхнее состояние, пересекающееся с отталкивательным состоянием

Одно из возбужденных состояний устойчиво, т. к. оно имеет минимум на потенциальной кривой, а другое – чисто отталкивательное. На рисунке показан также ряд колебательных уровней, и пусть переход из некоторого нижнего состояния осуществляется на эти колебательные уровни. Если переход происходит на уровни a , b или c , то наблюдается обычный электронно-колебательный спектр с вращательной тонкой структурой. Если же переход идет на уровни d , e или f , то у молекулы появляется возможность «перескочить» на отталкивательную кривую и, следовательно, диссоциировать. Как правило, подобного рода переходы с одной кривой на другую (так называемые безызлучательные переходы, ибо при этом энергия не поглощается и не излучается) происходят за время, большее, чем время вращения молекулы ($\sim 10^{-10}$ с), но обычно меньшее, чем время одного колебания ($\sim 10^{-13}$ с). Поэтому преддиссоциация успевает произойти раньше, чем молекула сделает хотя бы один оборот (и поэтому в спектре пропадает вращательная тонкая структура), тогда как колебательная структура при этом не нарушается. Если же «перескок» с одной кривой на другую происходит за времена короче времени колебания, то спектр станет полностью непрерывным, как это показано на рис. 3.16. Но переходы на уровни g , h ... по-прежнему будут приводить к обычным электронно-колебательным спектрам с вращательной тонкой структурой. Действительно, как уже говорилось ранее (см. разд. 3.4), при больших ν молекула проводит большую часть своего времени вблизи крайних положений своего колебательного движения и совсем немного – между ними. Поэтому в колебательных состояниях g , h ... молекула с очень малой вероятностью находится вблизи точек пересечения с отталкивательной кривой, диссоциация почти не идет, и именно поэтому спектр снова принимает нормальный вид.

3.6.6. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ: ВЫВОДЫ

В тех случаях, когда удастся разрешить вращательную тонкую структуру электронного спектра (для двухатомных молекул это обычная ситуация), мы получаем очень много ценной информации о молекуле. Мы можем определить вращательную постоянную и, следовательно, вычислить момент инерции и длину связи как для нижнего, так и для верхнего электронных состояний. Изотопное замещение несколько изменяет вращательную постоянную. Таким образом, по спектрам можно установить как сам факт присутствия изотопов, так и, по интенсивности соответствующей полосы, их концентрацию. По положениям центров полос можно определить положение колебательных уровней электронного состояния, откуда можно вычислить частоты основных колебаний, силовые постоянные связей, а также, возможно, энергии диссоциации. Впрочем, последнюю величину можно определить

более точно по границе величину можно определить более точно по границе континуума, если он наблюдается в конце полосатого спектра.

В тех случаях, когда спектроскопические данные можно проверить независимо, например методами микроволновой, инфракрасной или рентгеновской спектроскопии, нейтронной дифрактометрии или, наконец, термохимическими методами, получено согласие результатов. Поэтому с большой степенью уверенности методы спектроскопии электронных переходов можно применять для определения длин и прочностей связей тех молекул, к которым другие упомянутые методы не применимы.

По-видимому, наибольшее значение спектроскопия этого типа имеет при исследовании возбужденных состояний и нестабильных радикалов. В самом деле, мы видели, что величины V и энергии диссоциации можно получать сразу как для верхнего, так и для нижнего электронных состояний, а данные для верхнего состояния нельзя получить никакими другими методами. Далее, поскольку для возбуждения электронных спектров требуются довольно большие энергии, их часто хватает для распада сложных молекул на фрагменты, причем эти фрагменты, или свободные радикалы, обычно являются короткоживущими. Среди многочисленных возможных примеров здесь стоит отметить такие важные двухатомные радикалы, как CH , NH , C_2 , OH , CN и т. д. Спектры этих радикалов можно легко идентифицировать и изучать, получая из них длины связей, силовые постоянные, энергии диссоциации и т. п. Если же изучать изменения интенсивностей этих спектров за короткое время, например методом импульсного фотолиза, то можно получать информацию о скорости образования и распада радикалов. Поскольку время независимого существования радикалов измеряется микросекундами или их долями, то особенно замечательным выглядит тот факт, что многие такие «двухатомные молекулы» изучены спектроскопически несколько не хуже, чем, например, такие стабильные молекулы, как H_2 или CO .

3.7. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

3.7.1. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Для описания процесса образования молекул из атомов было предложено несколько теорий. В принципе все они должны хорошо объяснять экспериментальные данные, если выполнять расчеты с достаточной точностью; на практике же эти расчеты настолько сложны, что хорошее согласие с экспериментом достигается очень редко, да и то лишь в простейших случаях. Мы рассмотрим только одну из этих теорий – теорию молекулярных орбиталей. Выбрана она потому, что с ее помощью можно дать наглядное представление о строении молекулы, осо-

бенно удобное при обсуждении электронных переходов; кроме того, идеи этой теории совершенно аналогичны тем, которые уже обсуждались в предыдущей главе применительно к строению атома.

Электроны в атоме располагаются в пространстве не случайным образом и имеют отнюдь не произвольную энергию; их пространственное распределение и энергия определяются установленными законами природы. Эти характеристики атомов могут быть рассчитаны из уравнения Шредингера и выражены через пространственные волновые функции или орбитали, зависящие от трех квантовых чисел: n , l и m ; свой вклад в энергию дает и спин электрона. Порядок заселения орбиталей в основном состоянии и возможные переходы между орбиталями также определяются вполне строгими правилами.

В теории молекулярных орбиталей предполагается, что орбитали охватывают два или больше ядер, а форму и энергию этих орбиталей можно вычислить из уравнения Шредингера в виде функций трех квантовых чисел. Порядок заполнения молекулярных орбиталей определяется при этом по существу теми же правилами, что и в случае атомных орбиталей (т. е. сначала заполняются более низкие по энергии орбитали, на каждой орбитали помещаются два спаренных электрона, вырожденные орбитали заполняются сначала электронами с параллельными спинами). В случае двухатомных молекул, когда молекулярная орбиталь охватывает только два ядра, ситуация наиболее проста, и поэтому сначала мы рассмотрим именно эти молекулы. Обобщение результатов на многоатомные молекулы будет проведено в разд. 3.7.3.

3.7.2. ФОРМА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Как и в теории атомных орбиталей (см. разд. 2), под формой молекулярной орбитали подразумевается пространство, в котором электрон, принадлежащий данной орбитали, проводит 95 % (или другую заранее заданную долю) своего времени. Ввиду того, что точный расчет по уравнению Шредингера представляется чрезвычайно трудным, очень привлекательной явилась идея о том, что качественное представление о форме орбиталей может быть получено при построении молекулярных орбиталей в виде сумм или разностей орбиталей атомов, составляющих данную молекулу. Это, так называемое, приближение ЛКАО – линейных комбинаций атомных орбиталей. Для двухатомной молекулы, следовательно, могут быть построены две молекулярные орбитали, волновые функции которых имеют вид

$$\Psi_{MO} = \Psi_1 + \Psi_2 \text{ или } \Psi_{MO} = \Psi_1 - \Psi_2, \quad (3.63)$$

где Ψ_1 и Ψ_2 – соответствующие атомные орбитали двух атомов.

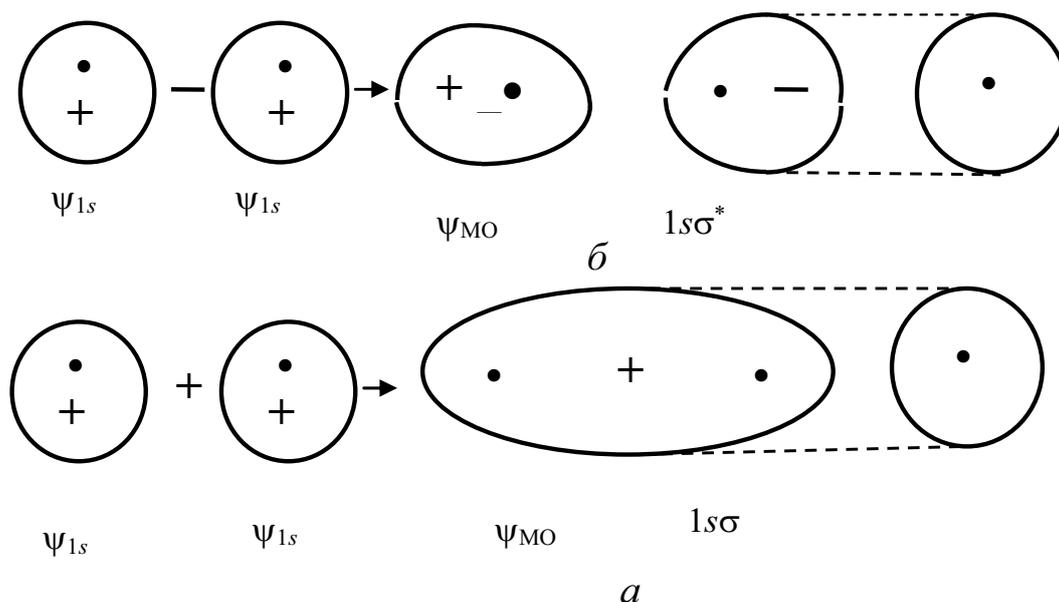


Рис. 3.18. Образование связывающей (а) $1s\sigma$ - и разрыхляющей $1s\sigma^*$ -орбиталей (б) из двух атомных $1s$ -орбиталей

Заметим, что функция $(\Psi_2 - \Psi_1)$ идентична функции $(\Psi_1 - \Psi_2)$, поскольку вероятность обнаружения электрона в определенном месте дается величиной Ψ_{MO}^2 .

В качестве примера рассмотрим молекулу водорода H_2 ; очевидно, что нужно использовать $1s$ -орбитали каждого атома. На рис. 3.18, а изображена орбиталь:

$$\Psi_{H_2} = \Psi_{1s} + \Psi_{2s}. \quad (3.64)$$

Мы помним из предыдущей главы, что функция Ψ_{1s} всегда положительна, поэтому там, где атомные орбитали перекрываются, значение Ψ_{H_2} , будет больше. Можно предположить (и точные расчеты это подтверждают), что молекулярная орбиталь, задаваемая формулой (3.64), имеет форму простого симметричного эллипсоида. Концентрация электронного заряда между ядрами играет роль некоего цемента, удерживающего ядра вместе, и таким образом эта орбиталь обеспечивает образование связи между атомами. Она называется связывающей орбиталью и обозначается символом $1s\sigma$, поскольку она образована двумя s -орбиталями (ниже будет показано, что символ σ отвечает определенной величине момента количества движения электронов в молекуле и имеет тот же смысл, что и символ s в атомах).

На рис. 3.18, б изображена другая орбиталь:

$$\Psi_{H_2} = \Psi_{1s} - \Psi_{1s}. \quad (3.65)$$

Функция Ψ_{1s} всегда положительна, поэтому в данном случае в тех местах, где Ψ_{1s} -орбитали перекрываются, они взаимно уничтожаются. В результате функция Ψ_{MO} равна нулю между ядрами, положительна у одного ядра и отрицательна – у другого (напомним, что вероятность определяется величиной Ψ^2 и, следовательно, положительна на обоих ядрах). Теперь электронная плотность уже не сконцентрирована между ядрами, и поэтому силы отталкивания, существующие между ними, возрастают; такая орбиталь называется разрыхляющей. Она отвечает состоянию, энергия которого выше, чем у двух свободных атомов, и обозначается символом $1s\sigma^*$, где звездочка напоминает о высокой энергии. На рис. 3.18 справа показаны также боковые проекции этих орбиталей. Обе орбитали имеют цилиндрическую симметрию относительно оси связи, и именно поэтому, несмотря на различный характер, они обе называются σ -орбиталями.

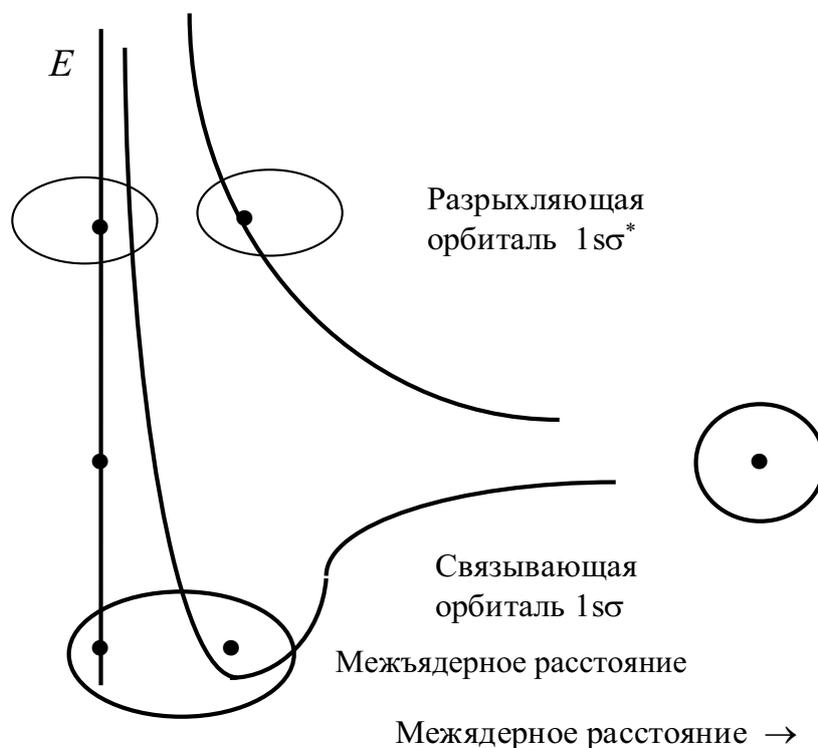


Рис. 3.19. Зависимость энергии связывающей $1s\sigma_g$ - и разрыхляющей $1s\sigma_u^*$ -орбиталей от межъядерного расстояния

Здесь нужно отметить еще один аспект молекулярной симметрии. Если рассматриваемая молекула является гомоядерной (т. е. состоящей из двух одинаковых атомов), то середина межъядерного расстояния является и центром симметрии – любой точке в молекуле, находится ли она на межъядерной оси или вне ее, соответствует точно такая же диагонально противоположная точка. Процесс, меняющий местами эти две точки, называется инверсией, а такие свойства гомоядерной молекулы,

как электронная плотность, силовые поля и т. п. при инверсии не изменяются. Однако заметим, что Ψ (в отличие от Ψ_2) при инверсии может в принципе и изменять свой знак. Для молекулярной орбитали $1s\sigma$, изображенной на рис. 3.18, *a*, инверсия не изменяет Ψ , поскольку она везде положительна. Орбитали, которым соответствует полностью симметричная функция Ψ , называются четными и обозначаются индексом g , располагаемым справа внизу $1s\sigma_g$. Орбиталь $1s\sigma^*$ на рис. 3.19, напротив, является антисимметричной, т. к. инверсия меняет знак Ψ .

Эта орбиталь называется нечетной и обозначается индексом u . В молекуле водорода связывающая орбиталь является четной, а разрыхляющая – нечетной, для других молекулярных орбиталей, как будет показано ниже, ситуация может быть и обратной.

Если же молекула является гетероядерной (как, например, CO, HCl и т. п.), то центра симметрии нет, и классификация орбиталей по признаку «четность–нечетность» не имеет смысла.

Прежде чем перейти к анализу формы других молекулярных орбиталей, полезно остановиться на зависимости энергии $1s\sigma_g$ - и $1s\sigma_u^*$ -орбиталей от межъядерного расстояния. Эту зависимость можно рассчитать из уравнения Шредингера, результат расчета представлен на рис. 3.19. Для связывающей $1s\sigma_g$ -орбитали получается типичная потенциальная кривая Морзе для двухатомной молекулы, при этом существование минимума на кривой указывает на наличие связи между атомами. В то же время у $1s\sigma_u^*$ -орбитали минимума нет, и зависимость имеет вид типичной отталкивательной кривой, которую мы уже обсуждали в разд. 3.6.3. Диссоциативные пределы для обеих кривых на рис. 3.18 совпадают, поскольку продукты диссоциации идентичны – два атома водорода. Для ясности на рис. 3.18 приведены и формы соответствующих орбиталей, а также орбитали, отвечающей атомам, разнесенным на большие расстояния.

Две атомные $2s$ -орбитали могут образовать связывающую $2s\sigma_g$ - и разрыхляющую $2s\sigma_u$ -орбитали, аналогичные по форме (но большие по размеру и по энергии) $1s\sigma_g$ - и $1s\sigma_u^*$ -орбиталям. Две $2p$ -орбитали могут перекрываться двумя различными способами в зависимости от их взаимной ориентации. Обозначим межъядерную ось через z и рассмотрим сначала те $2p$ -орбитали, которые в каждом атоме расположены вдоль оси z , т. е. $2p_z$ -орбитали. Как известно, волновая функция $2p_z$ -орбитали имеет вид $\Psi_{2p_z} = z f(r)$, где $f(r)$ – положительная функция расстояния от ядра. Поэтому для положительных z величина Ψ положительна, а для отрицательных z – отрицательна. Таким образом, две половинки $2p$ -орбитали имеют противоположные знаки (хотя, естественно, величина Ψ^2 всюду положительна).

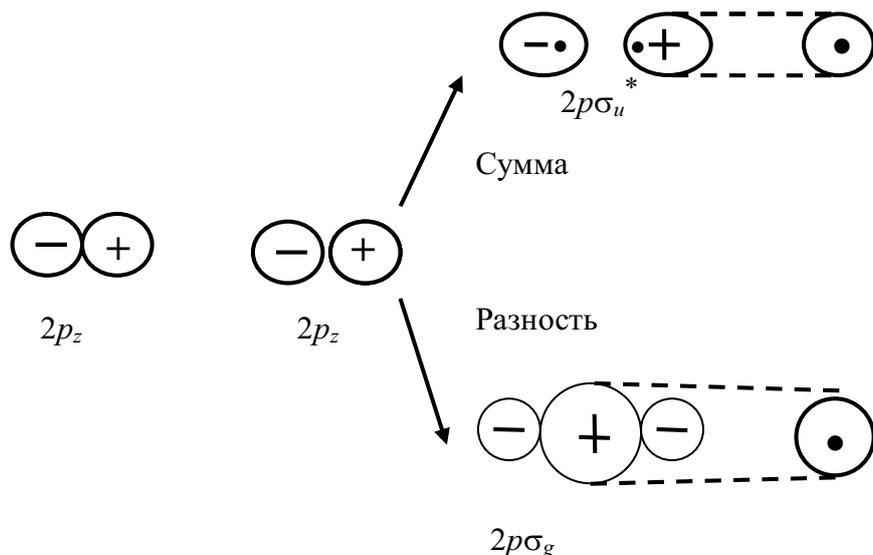


Рис. 3.20. Образование связывающей (а) $2p\sigma_g$ - и разрыхляющей (б) $2p\sigma_u$ -орбиталей из двух атомных $2p_z$ -орбиталей; за ось z принята межъядерная ось

На рис. 3.20 слева изображены эти орбитали и указаны знаки волновых функций; как из рисунка, у молекулярной орбитали

$$\Psi_{MO} = \Psi_{2Pz} + \Psi_{2Pz}, \quad (3.66)$$

электронная плотность между ядрами равна нулю (ее форма показана на рисунке справа вверху). У орбитали

$$\Psi_{MO} = \Psi_{2Pz} - \Psi_{2Pz} \quad (3.67)$$

электронная плотность, наоборот, наиболее высока между ядрами (ее форма показана на рисунке справа внизу). Ясно, что эта орбиталь является связывающей и по симметрии четной (g), тогда как первая, конечно, является разрыхляющей и нечетной (u). Однако обе орбитали имеют одинаковые боковые проекции и симметричны относительно центральной оси, поэтому обе они относятся к σ -орбиталям и для указания их происхождения они обозначаются $2p\sigma_g$ и $2p\sigma_u^*$, соответственно.

Перекрытие двух $2p_y$ -орбиталей показано на рис. 3.21 (для орбиталей $2p_x$ картина полностью аналогична, но повернута на 90° относительно оси z). Орбиталь, получающаяся при сложении, является связывающей. Она показана на рисунке справа внизу, состоящая из двух отдельных областей, одна из которых расположена выше, а другая – ниже ядер. В боковой проекции эта орбиталь напоминает атомные p -орбитали, поэтому такого типа орбитали были названы π -орбиталями. Ясно, что эта связывающая орбиталь является нечетной, так что мы имеем дело с $2p\pi_u$ -состоянием.

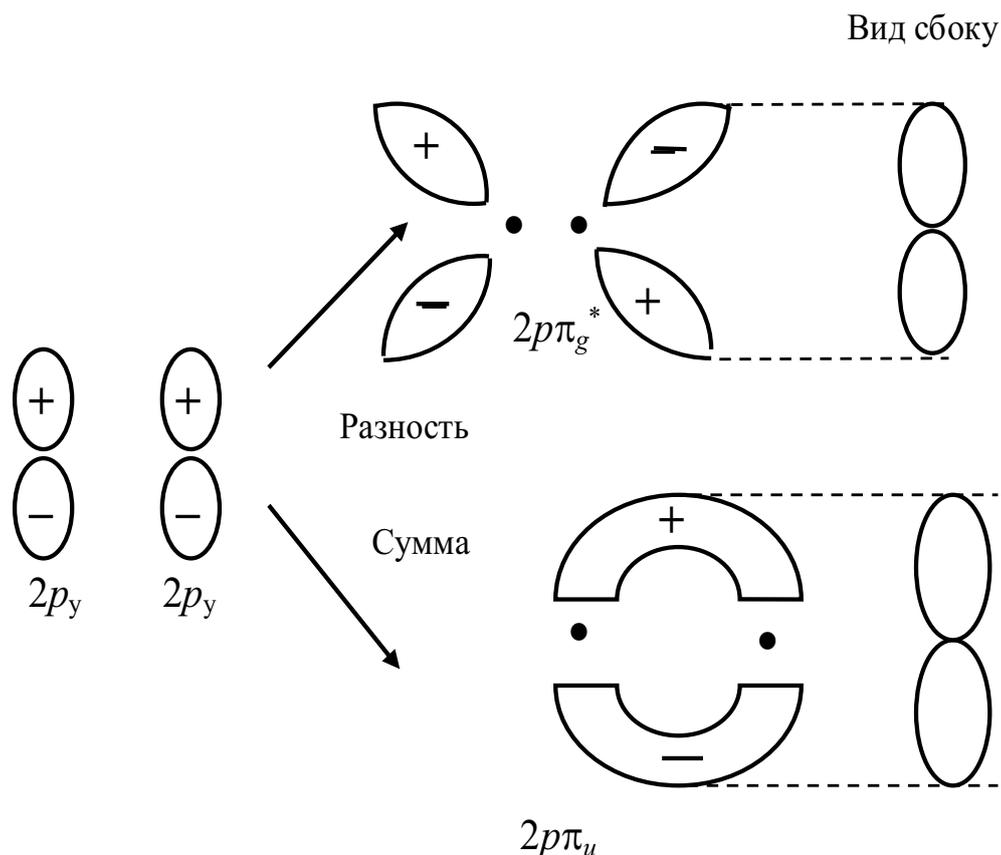


Рис. 3.21. Образование связывающей $2p\pi_u$ - и разрыхляющей $2p\pi_g^*$ -орбиталей из двух атомных $2p_y$ -орбиталей (за ось z принята межъядерная ось)

При вычитании атомных орбиталей получается картина, показанная на рис. 3.21 справа вверху. В боковой проекции она похожа на $2p\pi_u$ -орбиталь, но является разрыхляющей и четной, поэтому обозначается как π_g^* .

Существуют и более сложные орбитали (δ , ϕ и т. д.), которые образуются при взаимодействии d , f и т. д. атомных орбиталей, однако мы их рассматривать не будем, поскольку для объяснения строения интересующих нас простых молекул достаточно лишь σ - и π -орбиталей. Зато мы должны непременно знать расположение рассматриваемых орбиталей по шкале энергий; для этого нам придется обратиться к основным состояниям некоторых атомов. Энергетическая диаграмма показана (в произвольном масштабе) на рис. 3.22, *a*, где справа и слева указаны атомные орбитали, при комбинации которых образуются те или иные молекулярные состояния. Такая диаграмма типична для достаточно тяжелых молекул, таких как N_2 , O_2 и F_2 . Для меньших молекул, например Li_2 , орбитали $2p\pi_u$, $2p\sigma_g$ и $2s\sigma_u^*$ уже перекрываются, а для самой легкой

молекулы H_2 , у которой $2s$ - и $2p$ -орбитали удаленных атомов имеют одинаковые энергии, вообще, реализуется ситуация, показанная на рис. 3.22, б. Пользуясь этими диаграммами и принципом Паули (не более двух электронов на каждой орбитали), можно построить электронные конфигурации простых молекул. Ниже даны некоторые примеры.

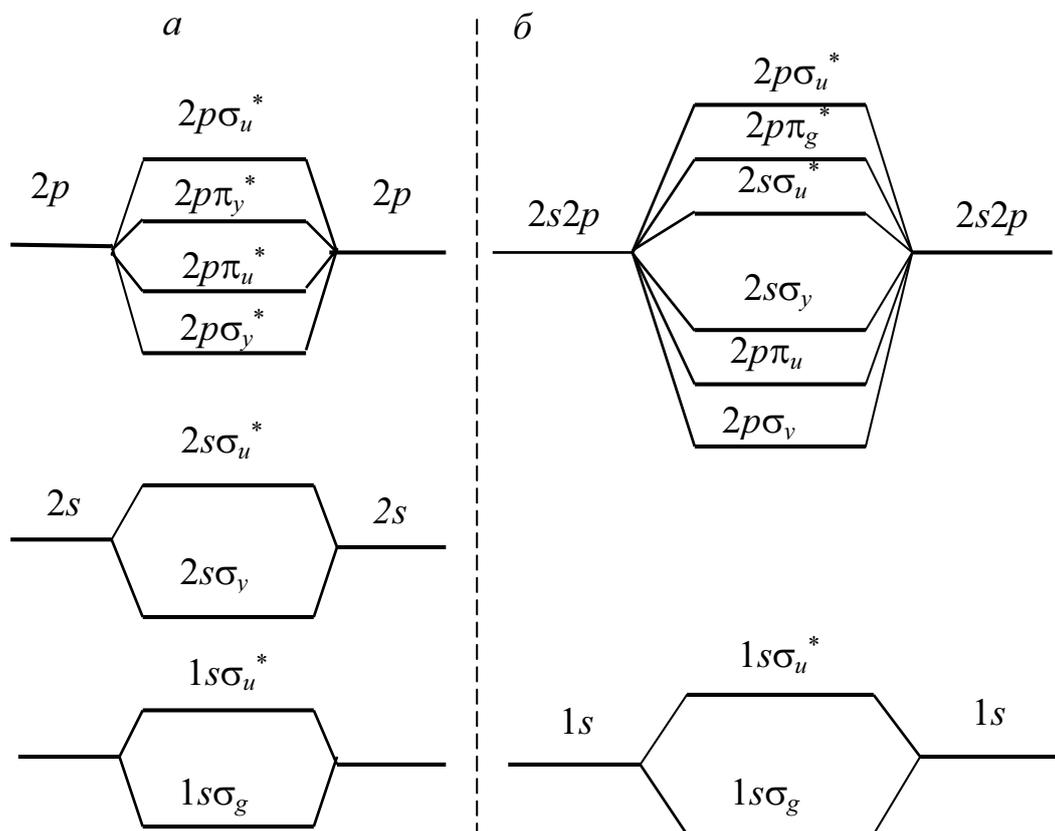


Рис. 3.22. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей:
а – для молекул отличных от водорода; б – для молекул водорода

Рассмотрим сначала водород H_2 . Основное состояние этой молекулы образуется двумя атомными $1s$ -электронами, по одному от каждого атома. Они могут занимать молекулярную $1s\sigma_g$ -орбиталь, если их спины противоположны. Энергия электронов в этом состоянии, согласно рис. 3.19 и 3.22, б, меньше, чем энергия электронов в двух свободных атомах, следовательно, молекула стабильна. Ее конфигурацию мы можем записать в виде $(1s\sigma_g)^2$.

Затем гелий He_2 . Если бы такая молекула существовала, то на ее орбиталях имелось бы четыре электрона, по два от каждого атома. Два из них заняли бы $1s\sigma_g$ -орбиталь, а два других вынуждены были бы попасть на $1s\sigma_u^*$ -орбиталь. Но из рис. 3.19 и 3.22, а следует, что для обра-

зования последней орбитали нужно затратить больше энергии, чем выделится при образовании первой. Таким образом, эта молекула была бы нестабильной по отношению к распаду на атомы.

В-третьих, азот N_2 . Электронная конфигурация каждого атома имеет вид $1s^2 2s^2 2p^3$, так что для образования молекулярных орбиталей, показанных на рис. 3.22, *a*, нам нужно объединить в пары 14 электронов. Электронная конфигурация молекулы будет выглядеть так: $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (2\sigma_g^*)^2 (2\sigma_u^*)^2 (2p\sigma_g)^2 (2p\pi_u)^4$. С достаточной степенью точности взаимно уничтожаются вклады от связывающих $(1\sigma_g)^2$ - и $(2\sigma_g^*)^2$ - и разрыхляющих $(1\sigma_u^*)^2$ - и $(2\sigma_u^*)^2$ -орбиталей. После этого остаются еще три пары электронов на связывающих орбиталях $2p\sigma_g$ и $2p\pi_u$, на основании чего мы приходим к выводу, что молекула связана тройной связью.

Наконец кислород, O_2 . У каждого атома кислорода на один электрон больше, чем у азота, причем, согласно из рис. 3.22, *a*, ближайшая орбиталь, которую этот электрон должен заселить, является разрыхляющей $2p\pi_g^*$. Два электрона этой орбитали, очевидно, нейтрализуют связывающее действие пары электронов на $2p\pi_u$ -орбиталях, следовательно, на связывающих орбиталях остается две пары электронов, т. е. связь в молекуле двойная. Необычные свойства молекулы O_2 объясняются наличием двух электронов на разрыхляющей $2p\pi_g^*$ -орбитали. Поскольку здесь имеются две вырожденные орбитали, то из-за взаимного отталкивания электроны располагаются на разных орбиталях. Согласно правилу Хунда, которое применимо не только к атомам, но и к молекулам, спинам этих электронов выгодно быть параллельными, а не спаренными. Таким образом, O_2 является молекулой, содержащей неспаренные электроны, и именно эта структурная особенность обуславливает ее необычные магнитные свойства.

3.7.3. ЭЛЕКТРОННЫЙ МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Классификация состояний

Как показано в разд. 2, полная энергия электрона, определяемая, в основном, его средним расстоянием от ядра (квантовое число n), зависит также от орбитального и спинового моментов (квантовые числа l и s), а кроме того, и от способа, которым они связаны между собой (квантовое число j). Комбинируя индивидуальные состояния электронов в атоме разными способами, можно получить набор энергетических состояний атома, причем существуют простые правила, определяющие в каждом конкретном случае характер основного состояния атома.

Многие из этих правил остаются справедливыми и для электронов в молекулах. Так, например, для каждого электрона в молекуле существует квантовое число n , определяющее размер его орбитали и величину энергии, а также квантовое число l – его орбитальный момент. Строчными буквами $s, p, d \dots$ обозначаются значения l , равные, соответственно, 0, 1, 2... Следует, однако, иметь в виду, что квантуются лишь проекции вектора l на выделенное направление (называемое обычно z -направлением); в двухатомных молекулах выделенным направлением является, естественно, ось, соединяющая ядра. Рассматривать проекции вектора l на какую-нибудь другую ось было бы неправильно. Действительно, из-за того, что ядра электрически заряжены, вдоль межъядерной оси направлено силовое поле. Следовательно, различные проекции вектора l не вырождены, а отвечают различным энергиям.

Аксиальная составляющая орбитального момента для молекул даже более важна, чем сам момент, и поэтому она обозначается специальным символом λ . По определению $\lambda = |l_z|$, она принимает лишь целые положительные значения или нуль. Для обозначения соответствующего состояния электрона в молекуле принято использовать прописные греческие буквы, соответствующие латинским буквам атомной номенклатуры: s, p, d и т. д. Таким образом,

$$\begin{aligned} l_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots; \\ \lambda &= 0, 1, 2, 3 \dots \end{aligned} \quad (3.68)$$

и их обозначения: $\sigma, \pi, \delta, \phi \dots$

Поскольку λ принимает только положительные значения, то каждое λ -состояние с $\lambda > 0$ является дважды вырожденным, т. к. оно соответствует и положительному, и отрицательному значениям l_z . При заданном значении λ проекция орбитального момента на межъядерную ось равна $\hbar \cdot \lambda$, или λ условных единиц.

Полный орбитальный момент нескольких электронов в молекуле, как и в атоме, определяется вектором \vec{M}_L : $M_L = \hbar \sqrt{L(L+1)}$, где L – квантовое число полного орбитального момента. Для молекулы наибольшее значение имеет проекция этого вектора на ось молекулы, обозначаемая Λ . Поскольку по определению все индивидуальные λ_i есть проекции на ось молекулы, то их суммирование никаких трудностей не вызывает:

$$\Lambda = \left| \sum \lambda_i \right|. \quad (3.69)$$

Молекулярные состояния обозначаются заглавными греческими буквами Σ, Π, Δ и т. д., соответственно, для $\Lambda = 0, 1, 2$ и т. д. Необходимо принимать во внимание, что моменты индивидуальных электронов могут быть направлены в разные стороны, поэтому в выражении (3.69)

значения λ_i могут иметь разные знаки, поэтому нужно учитывать все комбинации, приводящие к положительным Λ . Например, для π - и δ -электронов ($\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 2$) может быть $\Lambda = 1$ или 3 (но не -1), т. е. возможны Π - или Φ -состояния.

Надо сказать, что в отличие от орбитального момента, который обычно сильно взаимодействует с электрическим полем двух ядер, т. е. связан с осью молекулы, спиновый электронный момент связан с осью слабо. Поэтому для электронного спина в молекуле используются те же обозначения, что и в атоме; величина полного спинового момента MS определяется выражением $M_S = \hbar\sqrt{S(S+1)}$, где S – квантовое число полного собственного момента:

$$S = \sum S_i, \sum S_i - 1, \sum S_i - 2 \dots \frac{1}{2} \text{ или } 0. \quad (3.70)$$

Мультиплетность молекулярного состояния, как и в атоме, равна $(2S+1)$ и ее значение обычно указывается верхним индексом перед символом молекулярного состояния. Так, для Π - и Φ -состояний, упоминавшихся выше, молекулярные состояния будут ${}^3\Pi$ и ${}^3\Phi$, если спины π - и δ -электронов параллельны ($S = (1/2 + 1/2) = 1, 2S + 1 = 3$), или же ${}^1\Pi$ и ${}^1\Phi$, если эти спины антипараллельны.

Если нужно рассматривать проекцию спина на ось молекулы, то обычно пользуются символами σ для одного электрона и Σ для нескольких (по аналогии с обозначениями s и S для атома). В этом случае мультиплетность равна $(2\Sigma + 1)$.

И, наконец, рассмотрим осевую проекцию полного электронного момента, т. е. сумму проекций спинового и орбитального моментов. В общем случае полный момент сильно связан с осью, и поэтому его проекция на ось более важна, чем сам момент. Эту проекцию обозначим символом Ω :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|, \quad (3.71)$$

но при этом следует помнить, что Λ и Σ могут быть направлены как в одну, так и в разные стороны. Так, рассмотренное выше ${}^3\Pi$ -состояние имеет $\Lambda = 1$, и $\Sigma = 1$, поэтому $\Omega = 2$ или 0 . ${}^1\Pi$ -состояние имеет $\Lambda = 1, \Sigma = 0$, так что $\Omega = 1$ и только. Значения Ω указываются нижним индексом справа от символа молекулярного состояния, например, ${}^3\Pi_2$.

Прежде чем перейти к многоатомным молекулам, посмотрим, как развитые нами представления можно применить к простейшей молекуле H_2 . Сначала установим природу основного и некоторых возбужденных состояний молекулы H_2 , пользуясь при этом порядком заселения молекулярных орбиталей, задаваемым рис. 3.22, б. Затем определим энергии этих состояний и, наконец, рассмотрим переходы между ними.

Молекула водорода содержит два электрона, по одному от каждого атома. Таким образом, следует ожидать образование синглетных и триплетных состояний в зависимости от того, спарены или параллельны спины этих электронов. В основном состоянии оба электрона будут находиться на одной и той же, самой нижней орбитали $1s\sigma_g$, показанной на рис. 3.22, б, и, согласно принципу Паули, они должны образовывать синглетное состояние. Оба электрона являются σ -электронами (т. к. оба находятся на σ -орбиталях), поэтому $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ и, следовательно, $\Lambda = 0$. Значит соответствующее молекулярное состояние равно $^1\Sigma$. Можно было бы в виде индекса указать значение Ω ($\Omega = \Lambda + \Sigma = 0 + 0 = 0$, поскольку для синглетного состояния $\Sigma = 0$), однако представляется более целесообразным использовать индекс, указывающий, к какому типу симметрии (g или u) относится орбиталь. В данном случае оба электрона занимают одну и ту же g -орбиталь, следовательно, полное состояние есть $^1\Sigma_g$.

Дальнейшую классификацию молекулярных Σ -состояний проводят еще по одному свойству молекулярной симметрии. В любой двухатомной молекуле (будь она гомо- или гетероядерная) плоскость, проходящая через оба ядра, является плоскостью симметрии, т. е. при отражении относительно этой плоскости электронная плотность, форма орбиталей, силовые поля и т. п. остаются неизменными. Однако электронная волновая функция Ψ может либо не изменяться совсем (симметричная), либо изменять свой знак (антисимметричная) при этом отражении (конечно же, величина Ψ^2 при этом не изменяется). Симметричные состояния обозначают символом «+», а антисимметричные символом «-». По ряду соображений такая классификация имеет смысл только для Σ -состояний, которые почти всегда являются симметричными. Все состояния водорода, в частности, симметричны. Итак, основное состояние молекулярного водорода можно записать как $(1s\sigma_g)^2 ^1\Sigma_g^+$.

Многие из возбужденных состояний H_2 являются синглетными. Рассмотрим самые низколежащие из них, образующиеся в результате перехода одного из электронов из основного состояния на более высокую молекулярную орбиталь, — так называемые, однократно возбужденные состояния. Мы не будем при этом рассматривать переходы в состояния, отмеченные звездочкой на рис. 3.22, б, поскольку это приводит к образованию неустойчивой молекулы и немедленной ее диссоциации (как видно из рис. 3.19, переход электрона с любой σ_g^- на любую σ_u^* -орбиталь приводит к диссоциации на два атома H). Таким образом, нам нужно рассмотреть лишь три возможных возбужденных состояния:

$$(1s\sigma_g 2s\sigma_g), (1s\sigma_g 2p\sigma_g), (1s\sigma_g 2p\pi_u).$$

Начнем с состояния $(1s\sigma_g 2s\sigma_g)$. Здесь оба электрона являются σ -электронами, значит $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0$. А поскольку мы рассматриваем только синглетные состояния, то $S = 0$. Далее, поскольку обе состав-

ляющие ее орбитали являются четными и симметричными, то рассматриваемое состояние будет таким же, т. е. $(1s\sigma_g 2s\sigma_g) {}^1\Sigma_g^+$.

Теперь состояние $(1s\sigma_g 2p\sigma_g)$. И в этом случае мы имеем дело с ${}^1\Sigma$ -состоянием, поскольку оба электрона являются σ -электронами, однако теперь оно нечетное (u): это можно понять, если вспомнить, что один электрон поставляется атомом водорода, находящимся в четном $1s$ -состоянии, а второй – атомом в нечетном $2p$ -состоянии – комбинация четного и нечетного состояний приводит к образованию нечетного состояния. Таким образом, $(1s\sigma_g 2p\sigma_g) {}^1\Sigma_u^+$.

И наконец, состояние $(1s\sigma_g 2p\pi_u)$. Теперь $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1$ поскольку один из электронов находится в π -состоянии. Ввиду того, что один из электронов происходит из $2p$ -орбитали, комбинированное состояние является u -состоянием, а состояние молекулы ${}^1\Pi_u$.

Энергии этих трех состояний возрастают в том же порядке, что и энергии составляющих их молекулярных орбиталей, показанных на рис. 3.22, б, т. е.

$${}^1\Sigma_u^+ < {}^1\Pi_u < {}^1\Sigma_g^+.$$

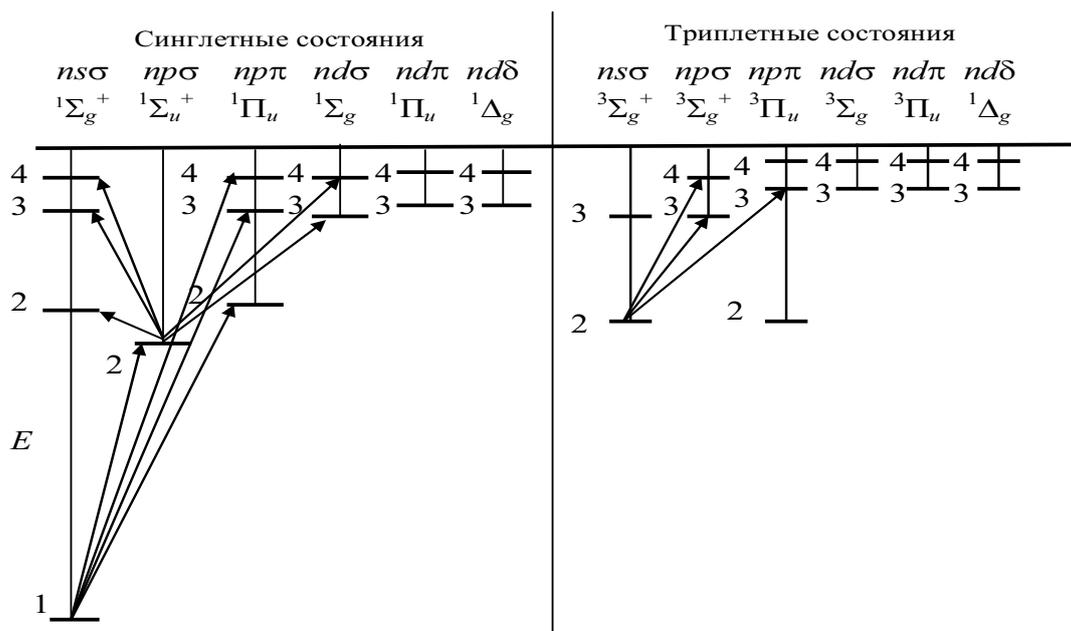


Рис. 3.23. Синглетные и триплетные уровни энергии молекулы водорода. Предполагается, что переход совершает только один электрон, тогда как другой остается в $1s\sigma$ -состоянии

Аналогичный набор состояний получается при возбуждении в $3s$ - и $3p$ -состояния, в $4s$ - и $4p$ -состояния и т. д. При этом для $n = 3, 4, \dots$ появляется вероятность возбуждения еще и на nd -орбиталь. Аналогичным образом можно показать, что при взаимодействии $1s$ - и nd -электронов образуются три возбужденных состояния (в порядке возрастания их энергии):

$$(1s nd\sigma) {}^1\Sigma_g^+ < (1s \sigma n d\pi) {}^1\Pi_u < (1s \sigma n d\delta) {}^1\Delta_g.$$

Некоторые из указанных энергетических уровней показаны в левой части рис. 3.23. Переходы между ними происходят согласно следующим правилам отбора:

$$1. \quad \Delta L = 0, \pm 1. \quad (3.72)$$

Поэтому разрешенными являются переходы $\Sigma - \Sigma$, $\Sigma - \Pi$, $\Pi - \Pi$ и т. д., а, например, переход $\Sigma - \Delta$ запрещен.

$$2. \quad \Delta S = 0. \quad (3.73)$$

Поскольку мы рассматриваем только синглетные состояния, это правило выполняется автоматически.

$$3. \quad \Delta \Omega = 0, \pm 1. \quad (3.74)$$

Это правило следует из первых двух.

4. Существуют ограничения по симметрии. Переход из Σ^+ -состояния может происходить только в другие Σ^+ -состояния (или, естественно, в Π -состояния) и, соответственно, из Σ^- -состояния только в Σ^- -состояния (или в Π -состояния).

И наконец,

$$g \leftrightarrow u, g \neq g, u \neq u. \quad (3.75)$$

На рис. 3.23 показаны некоторые из разрешенных переходов из основного и нижнего возбужденного состояний.

Рассмотрим теперь некоторые из триплетных состояний молекулярного водорода, в которых электронные спины параллельны и, следовательно, $S = 1$. Ясно, что теперь оба электрона уже не могут находиться на одной орбитали, поэтому состояниями с наиболее низкой энергией могут быть $(1s\sigma_g 2s\sigma_g)$, $(1s\sigma_g 2p\sigma_g)$ либо $(1s\sigma_g 2p\pi_u)$. Очевидно, что первые два являются ${}^3\Sigma$ -состояниями, а третье – ${}^3\Pi$. Тогда, следуя вышеизложенным правилам, мы можем классифицировать эти состояния и расположить их в порядке возрастания энергии следующим образом:

$$(1s\sigma_g 2p\sigma_g) {}^3\Sigma_u^+ < (1s\sigma_g 2p\pi_u) {}^3\Pi_u < (1s\sigma_g 2s\sigma_g) {}^3\Sigma_g^+.$$

Соответствующие уровни энергии показаны в правой части рис. 3.23. Там же представлены и уровни, образованные с участием $3d$ - и $4s$ -орбиталей (очень малым расщеплением уровней с разными $\Omega = L + S$ при этом пренебрегалось.) На рис. 3.23 показаны также некоторые из разрешенных переходов из состояния $1s\sigma 2s\sigma$; при этом следует особо подчеркнуть, что переходы между синглетными и триплетными состояниями запрещены по правилу отбора $\Delta S = 0$.

Переходы с самого нижнего триплетного состояния ${}^3\Sigma_u^+$ на рис. 3.23 не показаны потому, что это состояние является отталкивательным.

Попадая в него, молекула, прежде чем успеют произойти какие-либо последующие переходы, диссоциирует на атомы. Изображенный на рис. 3.23 энергетический уровень этого состояния является по существу лишь его нижним, т. е. диссоциационным пределом, а фактически это состояние непрерывно простирается от этого предела до самой верхней части диаграммы. Чтобы пояснить это, на рис. 3.23 приведена также часть рис. 3.9.

Конечно, в действительности спектр водорода выглядит сложнее из-за наличия у каждого из переходов, изображенных на диаграмме, своей колебательной и вращательной структуры, но, тем не менее, в общем спектр представляет собой набор серий линий ридберговского типа, по которым можно определить положение соответствующих уровней энергии.

3.7.5. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Фотоэлектронная спектроскопия применительно к атомам обсуждалась ранее в разд. 2. Здесь на примере молекулы кислорода мы рассмотрим вопрос о том, какую информацию может дать этот метод в случае двухатомных молекул.

Фотоэлектронная спектроскопия основана на эффекте выброса под действием излучения электрона с последующим образованием иона; на рис. 3.24 изображены два возможных, пути фотоионизации молекулы O_2 .

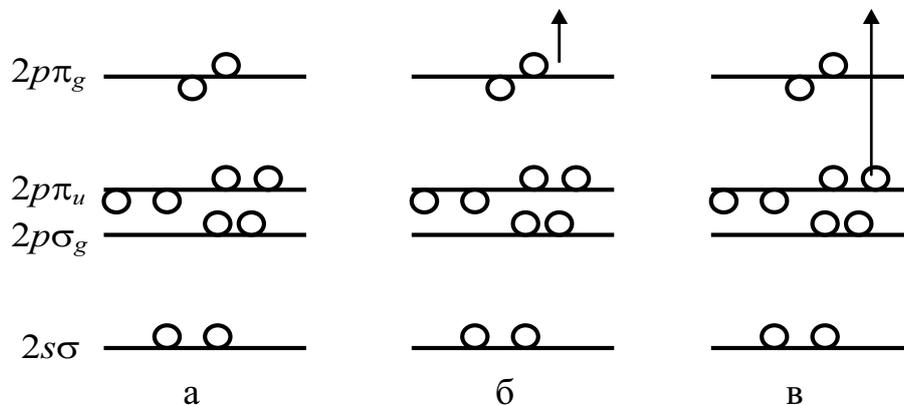


Рис. 3.24. Схемы уровней молекулы кислорода:

а – уровни энергии заселенных молекулярных орбиталей молекулы O_2 (электроны изображены в виде кружков); *б* – образованию иона O_2^+ в основном состоянии при возбуждении электрона; *в* – образованию иона O_2 в первом возбужденном состоянии

На схеме *а* изображены четыре верхних уровня молекулы O_2 , а также их населенности в основном состоянии. Наименьшая энергия для ионизации требуется при отрыве электрона с уровня $2p\pi_g$ (разрывающий электрон) (см. схему *б*); образующийся ион O_2^+ оказывается в самом нижнем из своих возможных энергетических состояний, так что

мы можем называть его основным состоянием O_2^+ . При фотоотрыве связывающего $2p\pi_u$ -электрона, как показано на схеме 3.24, в, уже требуется большая энергия, и в результате образуется возбужденный ион O_2^+ . При отрыве более прочно связанных электронов (например, $2p\sigma_g$ или $2s\sigma_u$) образуются еще более высоковозбужденные состояния O_2^+ . Здесь стоит упомянуть, что если, согласно принятой системе обозначений, основным состоянием молекулы O_2 является $3\Sigma_g$ (триплет, поскольку $S = 1/2 + 1/2 = 1$ и Σ , поскольку орбитальные моменты электронов противоположны, так что $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1 - 1 = 0$), то основным состоянием иона O_2^+ является $^2\Pi_g$ (дублет, поскольку остался всего один неспаренный электронный спин), а возбужденным состоянием иона — $^4\Pi_g$ (три неспаренных спина, следовательно, кваттет).

Наблюдаемый фотоэлектронный спектр O_2 подтверждает приведенную картину энергетических уровней, поскольку он указывает на присутствие электронов с потенциалом ионизации около $1,9 \cdot 10^{-18}$ Дж (или 12,1 эВ) и вдвое большего количества электронов с потенциалом ионизации около $2,6 \cdot 10^{-18}$ Дж (или 16,2 эВ), что, конечно, отвечает отрыву двух $2p\pi_g$ - и четырех $2p\pi_u$ -электронов, соответственно. Для более прочно связанных электронов характерны еще более высокие потенциалы ионизации. Таким образом, фотоэлектронная спектроскопия позволяет получать количественные оценки относительных энергий различных молекулярных орбиталей в молекуле кислорода так же, как и в любой другой двухатомной молекуле, которую можно поместить в электронный спектрометр.

Образовавшиеся ионы O_2^+ , хотя и имеют малое время жизни, но, тем не менее, являются вполне стабильными частицами. Это означает, что до встречи с электроном (приводящей к возврату к O_2) они не могут диссоциировать на O и O^+ и ведут себя как обычные двухатомные молекулы. В частности, они колеблются и вращаются. Основные состояния O_2 и O_2^+ изображены на рис. 3.25. Ультрафиолетовые спектры показывают, что равновесные длины связей у этих двух молекул равны 0,121 нм для O_2 и 0,112 нм для O_2^+ , и если принять состояние O_2 ($v = 0$) за нуль отсчета энергии, то состояние O_2^+ ($v = 0$) находится выше на $1,9 \cdot 10^{-18}$ Дж (на величину потенциала ионизации). Ввиду различия в межъядерных расстояниях, как это следует из принципа Франка–Кондона, при переходе с основного колебательного состояния O_2 будут заселяться несколько колебательных состояний O_2^+ . Это подтверждает схематически изображенный на рис. 3.25, фотоэлектронный спектр высокого разрешения, который дает набор дискретных значений потенциалов ионизации, соответствующих переходам в индивидуальные колебательно-возбужденные состояния иона O_2^+ . Расстояние между пиками, составляющее около $0,37 \cdot 10^{-19}$ Дж (или 0,23 эВ),

отражает расстояние между колебательными уровнями O_2^+ , которое равно частоте колебаний этой молекулы. Поскольку $1000 \text{ см}^{-1} = 0,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, то для частоты колебаний O_2^+ получаем величину около 1850 см^{-1} . Если сравнить эту величину с основной частотой молекулы O_2 , полученной методом комбинационного рассеяния и равной 1580 см^{-1} , то удаление несвязывающего электрона, приводящее к образованию O_2^+ в основном состоянии, упорочняет и укорачивает связь.

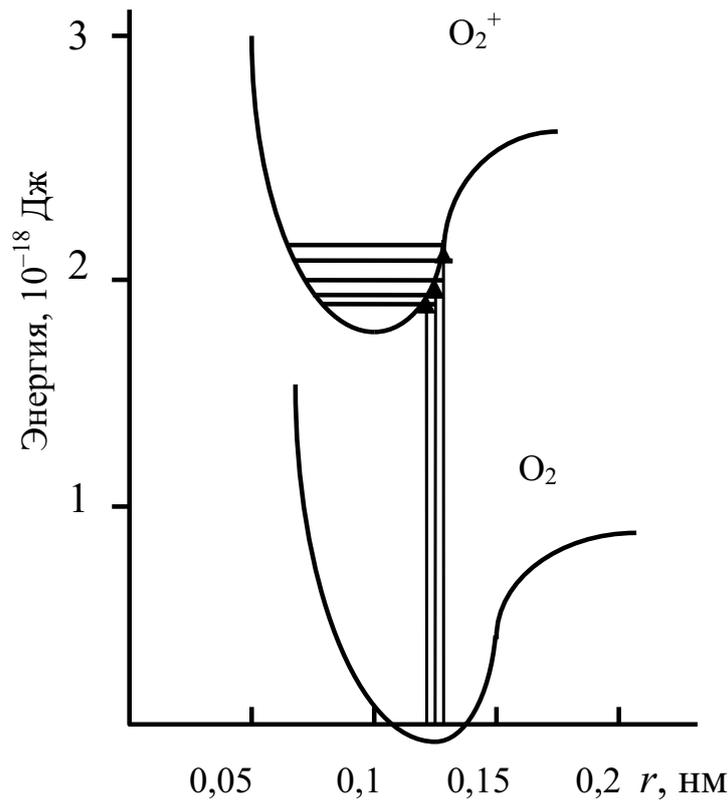


Рис. 3.25. Образование O_2^+ в основном состоянии из O_2 при поглощении света в области фотоэлектронного спектра

Аналогичная регистрация тонкой структуры следующего потенциала ионизации $2,6 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ дает колебательное расщепление около $0,24 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ($0,15 \text{ эВ}$), или 1200 см^{-1} – частота меньшая, чем у O_2 , что является естественным следствием удаления связывающего электрона.

В общем случае из фотоэлектронных спектров высокого разрешения можно получить информацию о частотах колебаний двухатомных молекулярных ионов, даже если время их жизни составляет несколько микросекунд или менее. В настоящее время разрешающая способность метода достигает $5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$. Другими словами, пока еще нельзя разрешить двух линий, находящихся на расстоянии, меньшем 250 см^{-1} . Поэтому метод не позволяет пока изучать вращательную тонкую структуру.

4. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

4.1. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ

При прохождении пучка света через прозрачную среду небольшая часть энергии излучения рассеивается, даже если эта среда тщательно очищена от пыли и других посторонних примесей. Если пучок света монохроматичен или содержит очень узкий диапазон частот, то рассеянный свет, состоящий преимущественно из излучения той же частоты, что и падающий (так называемое, рэлеевское рассеяние), содержит дополнительно малую долю излучения других дискретных частот, больших и меньших исходной; именно этот вид рассеяния и называют комбинационным рассеянием (КР). Происхождение комбинационного рассеяния удобнее объяснять в рамках квантовой теории излучения. Согласно этой теории, излучение частоты ν рассматривается как поток частиц (фотонов), обладающих энергией $h\nu$, где h – постоянная Планка. Фотоны рассеиваются и, если рассеяние полностью упругое, отклоняются от направления своего движения, не изменяя своей энергии. На приемник, установленный под прямым углом к направлению падающего пучка, будут при этом попадать фотоны с энергией $h\nu$, т. е. излучение частоты ν .

Может, однако, случиться и так, что при столкновении произойдет обмен энергией между фотоном и молекулой – такие столкновения называются неупругими. Молекула при этом может либо приобрести, либо потерять часть своей энергии в соответствии с правилами квантования, т. е. ее энергия может измениться на величину ΔE (Дж), соответствующую разности энергий двух разрешенных ее состояний. Другими словами, величина ΔE должна быть равна изменению колебательной и (или) вращательной энергий молекулы. Если молекула приобретает энергию ΔE , то после рассеяния фотон будет иметь энергию $(h\nu - \Delta E)$ и, соответственно, частоту излучения $(\nu - \Delta E/h)$. И наоборот, если молекула потеряет энергию ΔE , частота рассеяния излучения будет равна $(\nu + \Delta E/h)$.

Излучение, рассеянное с частотой, меньшей чем у падающего света, называется стоксовым излучением. А излучение с большей частотой называется антистоксовым. Поскольку первое из них сопровождается увеличением энергии молекулы (которое при выполнении определенных правил отбора может произойти всегда), а второе вызывает уменьшение ее энергии (что может иметь место только тогда, когда молекула уже находилась в возбужденном колебательном или вращательном состоянии), то обычно излучение Стокса намного более интенсивно, чем антистоксово. Следует еще раз подчеркнуть, что полная интенсивность излучения, рассеянного с частотами, отличающимися от частоты падающего пучка, чрезвычайно низка, поэтому для его регистрации требуется высокочувствительная аппаратура.

Несмотря на то, что классическая теория комбинационного рассеяния не является вполне последовательной, она заслуживает подробного рассмотрения, поскольку позволяет осознать основную причину такого рассеяния – поляризуемость молекулы. Если поместить молекулу в по-

стоянное электрическое поле, то из-за того, что положительно заряженные ядра будут притягиваться к отрицательному полюсу, а электроны – к положительному, молекула несколько деформируется. Такое разделение центров зарядов приведет к образованию наведенного электрического дипольного момента: как говорят, молекула поляризуется. Величина наведенного диполя μ зависит как от напряженности приложенного поля E , так и от того, насколько легко молекула под действием поля деформируется. Можно записать

$$\mu = \alpha \cdot E, \quad (4.1)$$

где α – поляризуемость молекулы.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу, например H_2 (рис. 4.1, а). В данном случае поляризуемость анизотропна, т. е. образующие связь электроны легче смещаются в поле, направленном вдоль оси молекулы, чем в поперечном поле. Можно показать экспериментально, например, измеряя абсолютные интенсивности линий спектра комбинационного рассеяния, что при заданной напряженности приложенного поля наведенный дипольный момент имеет разные эллипсоиды поляризации (рис. 4.1). Вид молекулы водорода и ее эллипсоид поляризуемости в двух взаимно перпендикулярных направлениях показывает, что дипольный момент вдоль оси молекулы примерно вдвое больше, чем в поперечном направлении; для других направлений поля наведенный дипольный момент принимает промежуточные значения. Наиболее удобно поляризуемость в разных направлениях изображать с помощью эллипсоида поляризуемости, представленной на рис. 4.1, б трехмерной поверхности, расстояние от которой до электрического центра молекулы (в данном случае совпадающего с центром тяжести) пропорционально $1/\sqrt{\alpha_i}$, где α_i – поляризуемость вдоль направления, проходящего через точку i на поверхности и электрический центр молекулы. Таким образом, в направлении наибольшей поляризуемости ось эллипсоида получается наименьшей и наоборот.

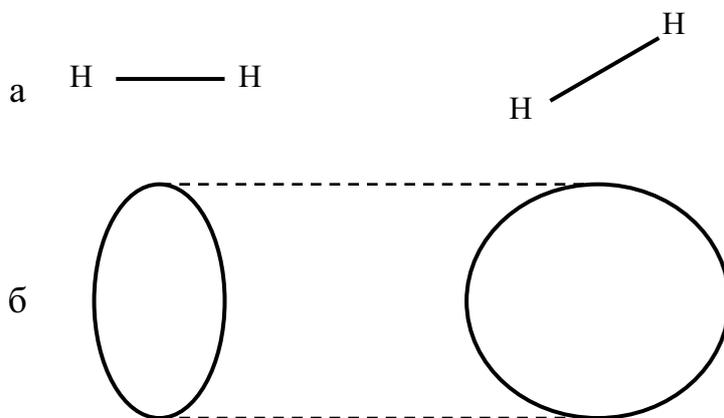


Рис. 4.1. Вид молекулы водорода и ее эллипсоида поляризуемости в двух взаимно перпендикулярных направлениях

Поскольку поляризуемость двухатомной молекулы во всех направлениях поперек оси молекулы одинакова, то сечение эллипсоида в этом направлении есть круг – по своей форме этот эллипсоид напоминает мандарин. Все двухатомные молекулы, например CO, HCl, а также линейные многоатомные молекулы, например CO₂, HC = CH и т. д., имеют эллипсоиды поляризуемости примерно одинаковой формы, отличаясь друг от друга только длинами большой и малой осей.

Когда такие молекулы попадают в поле излучения частоты ν , каждая из них оказывается в электрическом поле, изменяющемся по закону:

$$E = E_0 \sin 2\pi \cdot \nu t. \quad (4.2)$$

Следовательно, наведенный дипольный момент также осциллирует с частотой ν :

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi \cdot \nu t. \quad (4.3)$$

Осциллирующий диполь излучает с частотой падающего на него излучения. Таким образом, в уравнении (4.3) содержится классическое объяснение рэлеевского рассеяния.

Если же в молекуле происходят, кроме того, некоторые внутренние движения (например, колебания или вращения), оказывающие периодическое влияние на поляризуемость, то осциллирующий диполь будет дополнительно испытывать колебательные или вращательные осцилляции. Рассмотрим, например, колебания частоты $\nu_{\text{кол}}$, которые влияют на поляризуемость. Тогда можно записать

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi \cdot \nu_{\text{кол}} t, \quad (4.4)$$

где α_0 – равновесная поляризуемость, а β характеризует скорость изменения поляризуемости при колебании. Тогда имеем

$$\mu = \alpha \cdot E = (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi \cdot \nu_{\text{кол}} t) E_0 \sin 2\pi \cdot \nu t,$$

и с учетом тригонометрического соотношения

$$\sin A \cdot \sin B = 1/2 [\cos(A - B) - \cos(A + B)]$$

и в окончательном виде можем записать

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \cdot \nu t + 1/2 \beta E_0 [\cos 2\pi (\nu - \nu_{\text{кол}}) t - \cos 2\pi (\nu + \nu_{\text{кол}}) t]. \quad (4.5)$$

Из формулы (4.5) следует, что у осциллирующего диполя наряду с возбуждающей частотой ν появляются компоненты с частотой $(\nu \pm \nu_{\text{кол}})$. Однако следует особо подчеркнуть, что если колебания не влияют на поляризуемость молекулы (и ниже мы рассмотрим примеры таких колебаний), то $\beta = 0$, и диполь осциллирует только с частотой падающего излучения. Сказанное справедливо и для вращения. Таким образом, мы приходим к общему правилу: для появления комбинационного рассеяния молекулярное

вращение или колебание должно вызывать изменение какой-нибудь составляющей поляризуемости молекулы. Это означает, что изменяться может как величина, так и направление осей эллипсоида поляризуемости.

Это правило следует сравнить с правилами, определяющими активность переходов в инфракрасной или микроволновой области спектра, согласно которым молекулярные движения должны вызывать изменения электрического дипольного момента молекулы.

Теперь кратко рассмотрим форму эллипсоидов поляризуемости более сложных молекул, начиная с нелинейной трехатомной молекулы H_2O (рис. 4.2, а). По аналогии с вышеприведенным рассуждением для молекулы H_2 следует ожидать, что поверхность поляризуемости должна быть сконструирована из двух эллипсоидов, по одному для каждой связи. Но это слишком детальный подход – не следует забывать, что осциллирующие электрические поля, вызывающие комбинационное рассеяние, отвечают излучению в видимой или ультрафиолетовой области, т. е. с длиной волны в диапазоне 1 мкм – 100 нм (см. рис. 1.4), в то время как молекулярные связи имеют размеры порядка 0,1 нм; поэтому трудно ожидать, что используемое излучение будет чувствительно к поляризуемости каждой связи, – даже самое жесткое рентгеновское излучение слишком грубо для этого. В действительности на излучение влияет лишь усредненная по данному направлению в молекуле поляризуемость. Эллипсоид поляризуемости всегда является истинным эллипсоидом, т. е. поверхностью, все сечения которой являются эллиптическими (или, в частном случае, круговыми). В молекуле H_2O оказывается, что поляризуемость различна для всех трех главных осей молекулы (одна из которых является биссектрисой угла HOH , другая лежит в плоскости молекулы под прямым углом к первой, а третья – перпендикулярна плоскости молекулы). Поэтому все три оси эллипсоида H_2O , изображенного на рис. 4.2, б, также различны. Другие подобные молекулы, например H_2S и SO_2 , имеют похожие эллипсоиды, но другой формы и размеров.

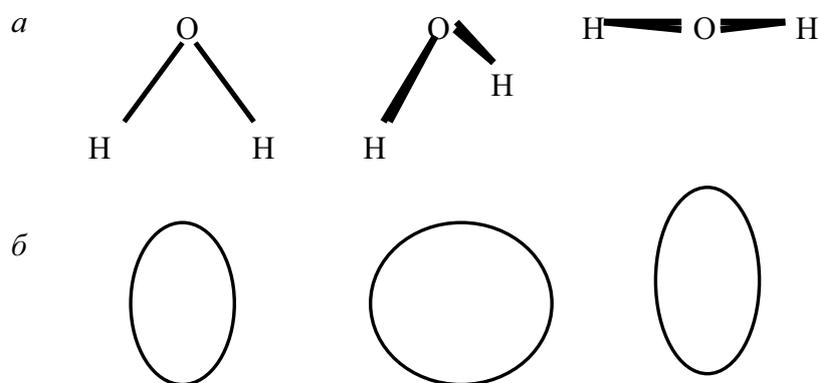


Рис. 4.2. Вид молекулы воды и ее эллипсоида поляризуемости в трех взаимно перпендикулярных направлениях

Эллипсоиды поляризуемости молекул типа симметричного волчка, обладающих аксиальной симметрией, весьма схожи с эллипсоидами линейных молекул, т. е. имеют круговое сечение в плоскостях, перпендикулярных оси симметрии. Следует, однако, подчеркнуть, что сечения в других плоскостях являются чисто эллиптическими. Для таких молекул, как хлороформ CHCl_3 (рис. 4.3), содержащий большие атомы хлора, интуитивно хочется изобразить поверхность поляризуемости в форме яйца с тупым концом в сторону атомов хлора. Это неверно: на рис. 4.3, б, на котором показан эллипсоид поляризуемости хлороформа, видно, что поскольку поляризуемость поперек оси симметрии больше, то в этом направлении расположена меньшая ось эллипсоида. Подобная картина наблюдается и для таких молекул, как CH_3Cl , NH_3 и т. п. (хотя последняя совершенно случайно имеет практически сферический «эллипсоид»). И наконец, молекулы типа сферического волчка, такие как CH_4 , CCl_4 , SiH_4 и т. п., имеют сферические поверхности поляризуемости, поскольку по отношению к падающему излучению они совершенно изотропны.

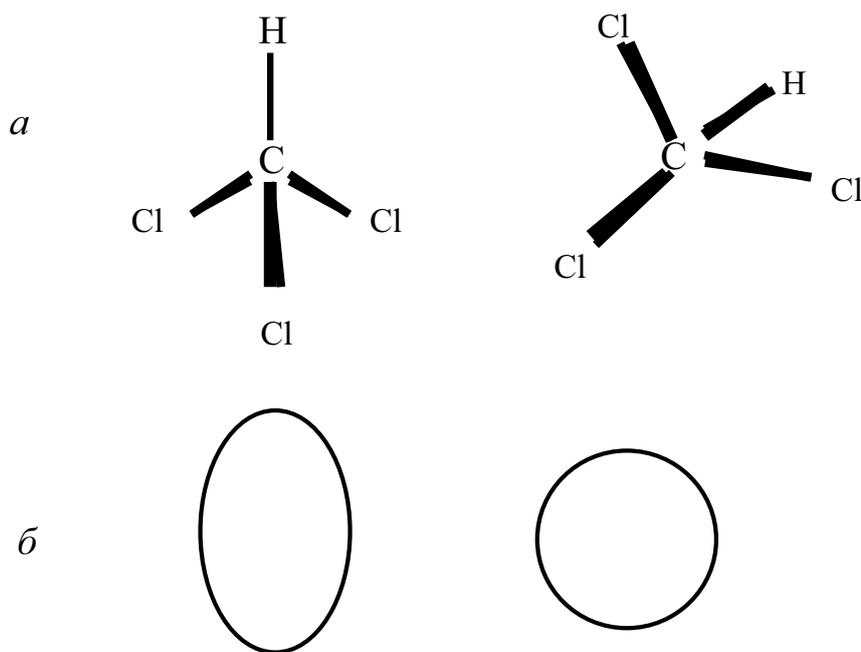


Рис. 4.3. Вид молекулы хлороформа CHCl_3 и ее эллипсоида поляризуемости в направлениях, перпендикулярных и параллельных оси симметрии

Теперь мы готовы к детальному рассмотрению спектров комбинационного рассеяния молекул различных типов. Поскольку мы будем иметь дело с изменениями вращательной и колебательной энергий, то понятно, что выражения для энергетических уровней и для уровней и для многих разрешенных переходов будут аналогичны приведенным в двух предыдущих главах.

4.2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

4.2.1. ЛИНЕЙНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Выражение для вращательных уровней энергии линейных молекул приводилось ранее

$$\varepsilon_j = Bj(j + 1) - Dj^2(j + 1)^2 [\text{см}^{-1}] (j = 0, 1, 2\dots),$$

однако в спектроскопии комбинационного рассеяния точность измерений такова, что учитывать член, содержащий постоянную центробежного растяжения D , нет необходимости. Поэтому для описания уровней энергии достаточно более простого выражения:

$$\varepsilon_j = Bj(j + 1) [\text{см}^{-1}] (j = 0, 1, 2\dots). \quad (4.6)$$

Переходы между вращательными уровнями подчиняются правилам отбора:

$$\Delta j = 0 \text{ или } \pm 2, \quad (4.7)$$

которые следует сопоставить с соответствующими правилами отбора в микроволновой спектроскопии: $j = \pm 1$. То обстоятельство, что при комбинационном рассеянии вращательное квантовое число изменяется сразу на две единицы, а не на одну, связано с симметрией эллипсоида поляризуемости. При вращении линейной молекулы, изображенной на рис. 4.1, относительно поперечной оси эллипсоид поляризуемости представляется наблюдателю одинаковым дважды за один полный оборот молекулы. Ясно также и то, что вращение вокруг межъядерной оси не вызывает никаких изменений поляризуемости, следовательно, как и в инфракрасной и микроволновой спектроскопии, интерес представляют только поперечные вращения.

Если, как обычно, предположить $\Delta j = (j_{\text{верхн}} - j_{\text{нижн}})$, то сразу пропадает правило отбора $\Delta j = -2$, поскольку при чисто вращательном переходе квантовое число верхнего состояния может быть только больше, чем у нижнего. Кроме того, при «переходе» $\Delta j = 0$ не происходит никакого изменения энергии молекулы, и имеет место только рэлеевское рассеяние. Поэтому нужно рассматривать лишь переходы $\Delta j = +2$. Комбинируя это условие с формулой (4.6) для энергетических уровней, получаем

$$\Delta \varepsilon_j = \varepsilon_{j=j+2} - \varepsilon_{j=j+1} = B(4j + 6) [\text{см}^{-1}]. \quad (4.8)$$

Согласно классификации, приведенной в разд. 3.2, эти линии ($\Delta j = 2$) принадлежат к S -ветви, и можно записать

$$\Delta \varepsilon_S = B(4j + 6) [\text{см}^{-1}] (j = 0, 1, 2\dots), \quad (4.9)$$

где j – вращательное квантовое число нижнего состояния.

Таким образом, если при столкновениях с фотоном молекула приобретает вращательную энергию, то возникает ряд линий S -ветви со стороны меньших волновых чисел относительно возбуждающей линии (стоксовы линии). Если молекула передает энергию фотону, то линии S -ветви появляются со стороны больших волновых чисел (антистоксовы линии). Волновые числа этих спектральных линий задаются выражением:

$$\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_{\text{возб}} \pm \Delta\varepsilon_S = \tilde{\nu}_{\text{волзб}} \pm B(4j + 6) \text{ [см}^{-1}\text{]}, \quad (4.10)$$

где знак «плюс» соответствует антистоксовым линиям, «минус» – стоксовым, а $\tilde{\nu}_{\text{волзб}}$ – волновое число возбуждающего излучения.

Разрешенные переходы и соответствующий им спектр комбинационного рассеяния схематически представлены на рис. 4.4. Каждый переход обозначен, соответственно, значением j нижнего состояния, а относительные интенсивности линий отвечают населенностям вращательных уровней. Следует заметить, что стоксовы и антистоксовы линии имеют сравнимые интенсивности. Это следует из того, что в данных условиях населено большое число уровней и переходы вниз и вверх примерно равновероятны.

Если в формулу (4.10) подставить $j = 0$, то станет ясно, что первая линия спектра отстоит от возбуждающей линии на $6B \text{ см}^{-1}$, тогда как последующие линии отстоят одна от другой на $4B \text{ см}^{-1}$. Для двухатомных и легких трехатомных молекул вращательный спектр комбинационного рассеяния обычно разрешается, и сразу можно получить значение B , а следовательно, и момент инерции, и длину связей таких молекул. Если теперь вспомнить, что гомоядерные двухатомные молекулы (такие как O_2 , H_2) не имеют инфракрасных и микроволновых спектров, поскольку не обладают дипольным моментом, однако дают вращательные спектры комбинационного рассеяния, то становится очевидным, что метод комбинационного рассеяния позволяет получить такие данные о структуре молекул, какие невозможно получить методами, обсуждавшимися ранее. Таким образом, метод комбинационного рассеяния существенно дополняет методы микроволновой и инфракрасной спектроскопии.

Следует отметить, что если у молекулы имеется центр симметрии (как у H_2 , O_2 , CO_2), то на спектры комбинационного рассеяния, как и на инфракрасные спектры, будет влиять ядерный спин. Так, у O_2 и CO_2 (поскольку спин ядра кислорода равен нулю) в спектрах отсутствует каждый второй вращательный уровень: например, в случае O_2 , отсутствуют уровни с четными j , и, таким образом, в спектре будут отсутствовать переходы, которым на рис. 4.4 соответствует $j = 0, 2, 4, \dots$ В спектрах H_2 и других молекул, содержащих ядра с ненулевым спином, проявляется чередование интенсивности спектральных линий.

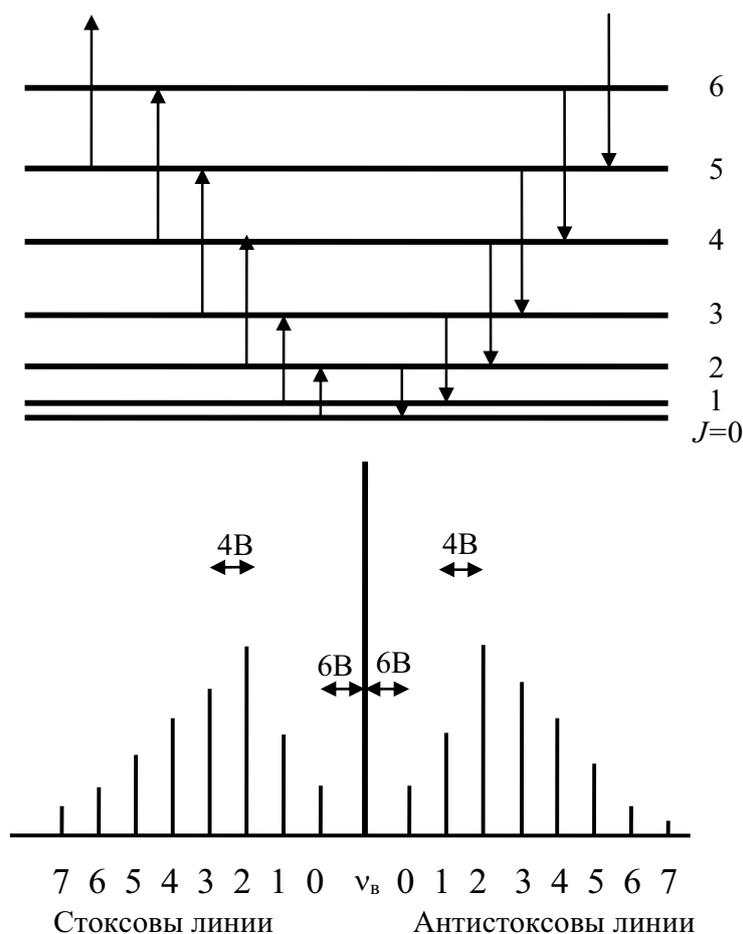


Рис. 4.4. Вращательные уровни энергии двухатомной молекулы и вращательный спектр КР, образующийся при переходах между ними. Номера у линий соответствуют значениям j нижнего уровня

У линейных молекул с более чем тремя тяжелыми атомами моменты инерции столь велики, что их вращательная тонкая структура в спектрах комбинационного рассеяния часто не может быть разрешена. При этом прямую информацию о структуре молекулы получить нельзя, но, как мы увидим далее, из спектров комбинационного рассеяния в сочетании с данными инфракрасных спектров все же можно узнать полезные сведения.

4.2.2. МОЛЕКУЛЫ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Эллипсоид поляризуемости типичной молекулы типа симметричного волчка CHCl_3 показан на рис. 4.3, б. Вращение вокруг оси волчка не вызывает никаких изменений поляризуемости, а при вращении поперек этой оси поляризуемость изменяется.

Из уравнения (2.38) для энергетических уровней получаем

$$\varepsilon_{j,K} = Bj(j+1) + (A-B)K^2 [\text{см}^{-1}], j = 0, 1, 2, \dots$$

$$K = \pm j, \pm(j-1)\dots \quad (4.11)$$

Правила отбора для комбинационного рассеяния имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta K &= 0, \\ \Delta j &= 0, \pm 1, \pm 2 \end{aligned} \quad (4.12)$$

за исключением состояний с $K = 0$, когда $\Delta j =$ только ± 2 .

Напомним, что K – это вращательное квантовое число для осевого вращения; правило отбора $\Delta K = 0$ означает, что изменение момента количества движения для вращения вокруг оси волчка не приводит к появлению спектра комбинационного рассеяния, т. е, такие вращения, как уже упоминалось, неактивны в комбинационном рассеянии. Поскольку $|K| \leq |j|$, наличие для состояний с $K = 0$ лишь переходов с $\Delta j = \pm 2$ просто означает, что в переходах с $\Delta j = \pm 1$ не может участвовать основное состояние ($j = 0$). Для всех же ненулевых j число K может быть отличным от нуля, и переходы с $\Delta j = \pm 1$ являются разрешенными.

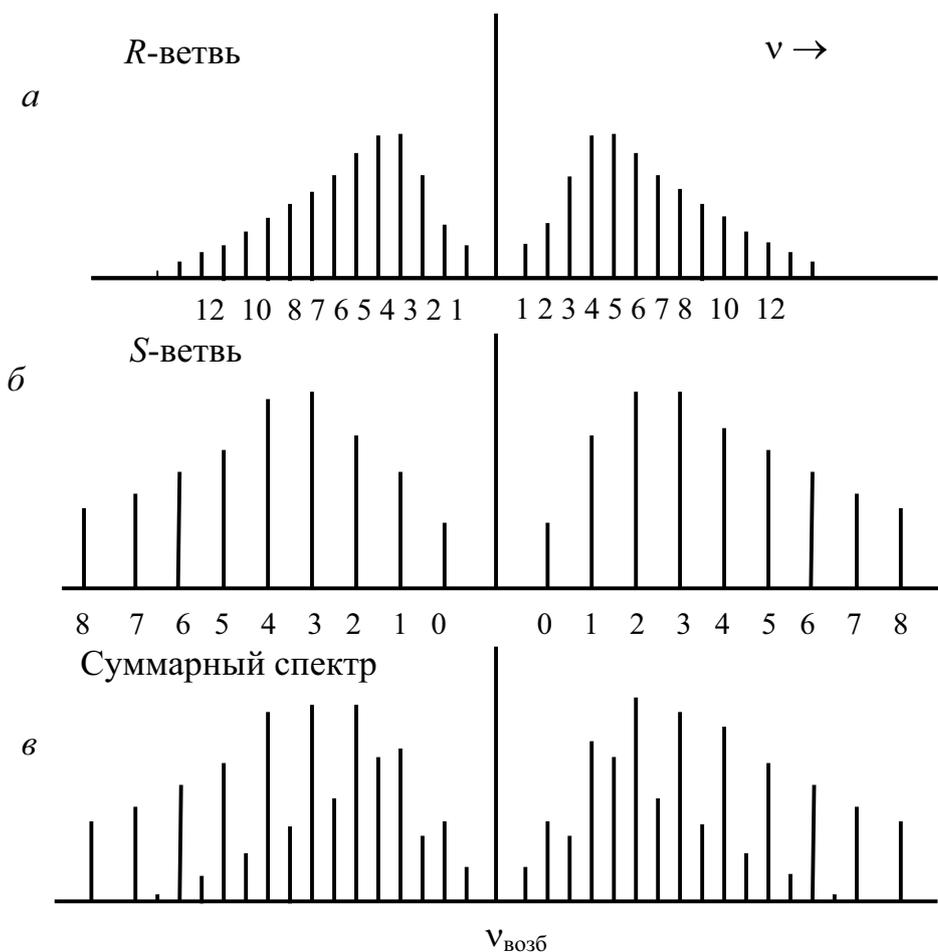


Рис. 4.5. Вращательный спектр КР молекулы типа симметричного волчка: а – линии R-ветви; б – линии S-ветви; в – суммарный спектр

Ограничиваясь, как и ранее, положительными Δj , получаем два случая:

1. $\Delta j = 1$ (линии R -ветви):

$$\Delta \varepsilon_R = 2B(j+1) [\text{см}^{-1}], j = 1, 2, 3 \dots \quad (4.13a)$$

2. $\Delta j = 2$ (линии S -ветви):

$$\Delta \varepsilon_S = B(4j+6) [\text{см}^{-1}], j = 0, 1, 2 \dots \quad (4.13b)$$

Таким образом, спектр комбинационно рассеяния состоит из двух серий линий:

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_{\text{возб}} \pm \Delta \varepsilon_R = \tilde{\nu}_{\text{возб}} \pm 2B(j+1) [\text{см}^{-1}], j = 1, 2, 3 \dots \quad (4.14)$$

$$\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_{\text{возб}} \pm \Delta \varepsilon_S = \tilde{\nu}_{\text{возб}} \pm B(4j+6) [\text{см}^{-1}], j = 0, 1, 2, 3.$$

Эти серии изображены по отдельности на рис. 4.5, *a* и *б*, где каждая из линий пронумерована числом j нижнего состояния. В R -ветви линии располагаются на расстояниях $4B, 6B, 8B, 10B \dots \text{см}^{-1}$ от возбуждающей линии, а в S -ветви соответствующие расстояния равны $6B, 10B, 14B \dots \text{см}^{-1}$. На рис. 4.5, *в*, на котором изображен полный спектр, каждая вторая линия R -ветви накладывается на линии S -ветви. В результате возникает чередование интенсивностей линий, которое, как следует отметить, уже не связано со статисткой ядерных спинов.

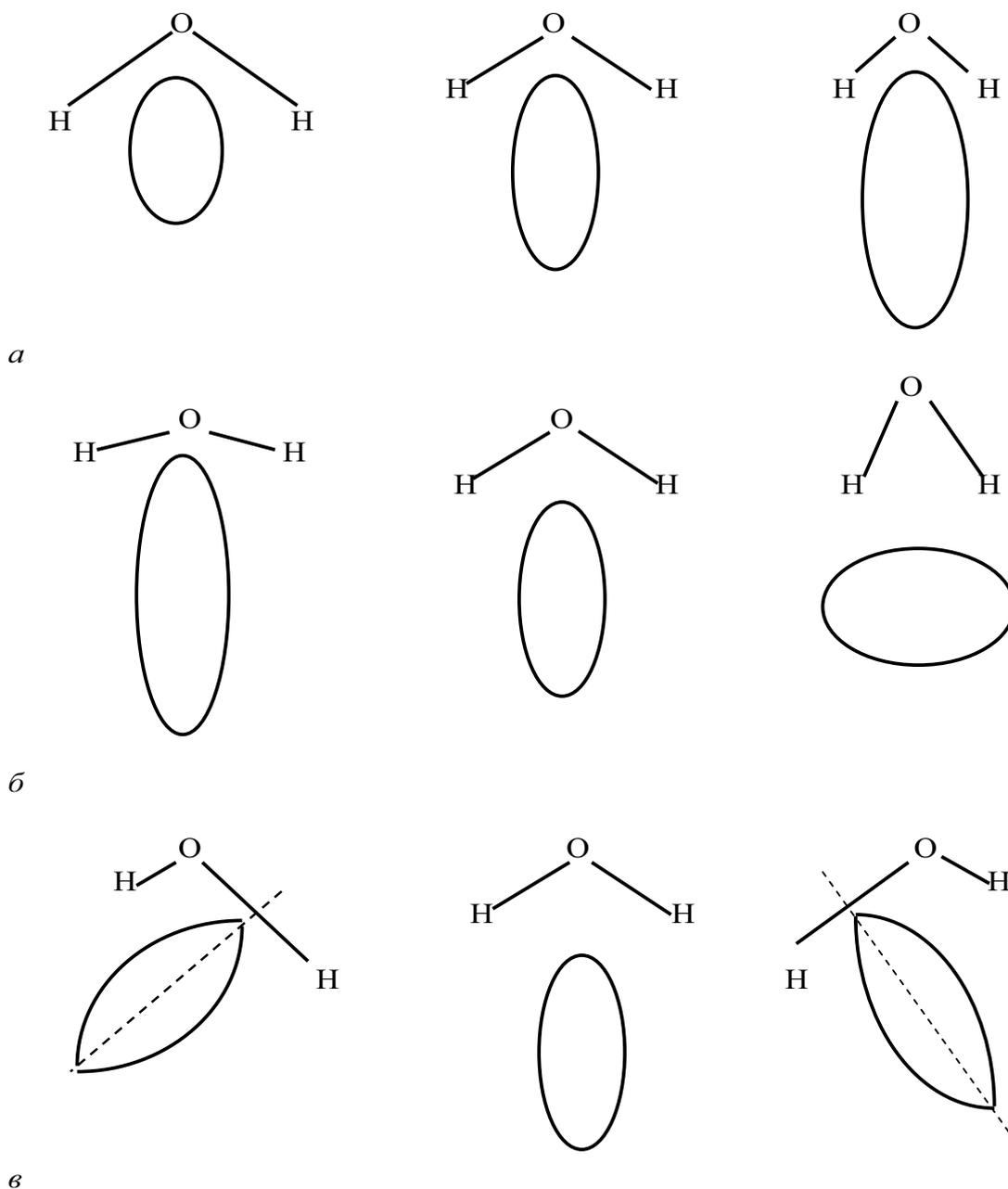
4.2.3. МОЛЕКУЛЫ ДРУГИХ ТИПОВ

Для молекул типа сферического волчка, характерными примерами которых являются молекулы тетраэдрической симметрии, такие как метан CH_4 или моносилан SiH_4 , эллипсоид поляризуемости, представляет собой сферическую поверхность. Понятно, что при вращении такого эллипсоида никаких изменений поляризуемости не происходит. Следовательно, чистое вращение молекул этого типа не проявляется в комбинационном рассеянии.

Напротив, в молекулах типа ассиметричного волчка любые вращения, как правило, активны в комбинационном рассеянии. Их спектры поэтому весьма сложны, и подробно мы их рассматривать не будем. Достаточно лишь сказать, что, как и в микроволновой области, получаемые спектры часто можно интерпретировать, предполагая, что по форме эти молекулы представляют собой нечто среднее между сплюснутым и вытянутым симметричными волчками

На рис. 4.6 в центре изображено равновесное состояние молекулы, а справа и слева – крайние положения в каждом из типов колебаний. С другой стороны, при деформационном колебании (*б*) сильнее изменяется именно форма эллипсоида. Так, если представить себе колебания

очень большой амплитуды, то в одном крайнем положении (левом) молекула примет почти линейную конфигурацию с горизонтальной осью, тогда как в другом (справа) когда атомы Н приблизятся друг к другу, она станет похожа на двухатомную молекулу с вертикальной осью.



*Рис. 4.6. Изменение размера, формы и направления эллипсоида поляризуемости молекулы воды при трех различных типах колебаний. В центре изображено равновесное состояние молекулы, а справа и слева – крайние положения в каждом из типов колебаний:
а – симметричное валентное колебание V_1 ; б – деформационное колебание V_2 ;
в – антисимметричное валентное колебание V_3*

4.3. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

4.3.1. АКТИВНОСТЬ КОЛЕБАНИЙ В КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ

Если молекула имеет низкую симметрию или совсем ее не имеет, то не приходится задумываться о том, какие типы ее колебаний будут активны в комбинационном рассеянии: обычно активными считаются все колебания. Но когда молекула достаточно симметрична, порой довольно трудно ответить на этот вопрос, поскольку без детального рассмотрения не всегда ясно, изменяется ли поляризуемость при колебаниях.

Рассмотрим сначала простую молекулу типа асимметричного волчка – H_2O , эллипсоид поляризуемости которой представлен на рис. 4.2. Три типа нормальных колебаний этой молекулы – ν_1 , ν_2 и ν_3 – показаны на рис. 4.6, *a*, *b* и *в*, соответственно; в середине рисунка изображены равновесные конфигурации, а справа и слева – крайние положения. Показано также, как изменяется эллипсоид поляризуемости при изменении фазы колебаний.

При симметричном валентном колебании (*a*) молекула увеличивается или уменьшается в размерах как целое: когда связь растянута, электроны, ее образующие, несколько слабее связаны с ядрами и связь становится более поляризуемой. Поэтому следует ожидать, что при растяжении связей эллипсоид поляризуемости антисимметричного валентного колебания ν_3 , в процессе которого остаются практически неизменными и размер, и форма эллипсоида, существенно изменится направление его главной оси (пунктирная линия). Таким образом, все три колебания вызывают изменения, по крайней мере, какой-нибудь одной характеристики эллипсоида поляризуемости. Следовательно, все они активны в комбинационном рассеянии.

Рассмотрим теперь линейную трехатомную молекулу CO_2 , три типа нормальных колебаний, которые были показаны на рис. 4.7, и соответствующие им эллипсоиды поляризуемости. Вопрос об активности симметричного валентного колебания ν_i решается довольно просто – при движениях молекулы изменяются ее размеры и, соответственно, размеры эллипсоида. В результате симметричное колебание преобразуется в антисимметричное валентное колебание ν_3 , поэтому это колебание является активным. С первого взгляда кажется, что колебания ν_2 и ν_3 также активны, поскольку каждое из них вызывает изменение формы молекулы, а значит, по-видимому, и эллипсоида. Тем не менее, эксперимент показывает, что оба эти колебания в комбинационном рассеянии неактивны, поэтому следует провести анализ более тщательно. Для этого обычно рассматривали зависимость поляризуемости от, так называемой,

координаты смещения, обозначаемой через ξ . При валентных колебаниях величина ξ является мерой растяжения (положительные ξ) или сжатия (отрицательные ξ) рассматриваемой связи; при деформационных колебаниях величина ξ служит мерой отклонения угла связи от своего равновесного значения, причем положительные и отрицательные значения ξ соответствуют противоположным направлениям отклонения.

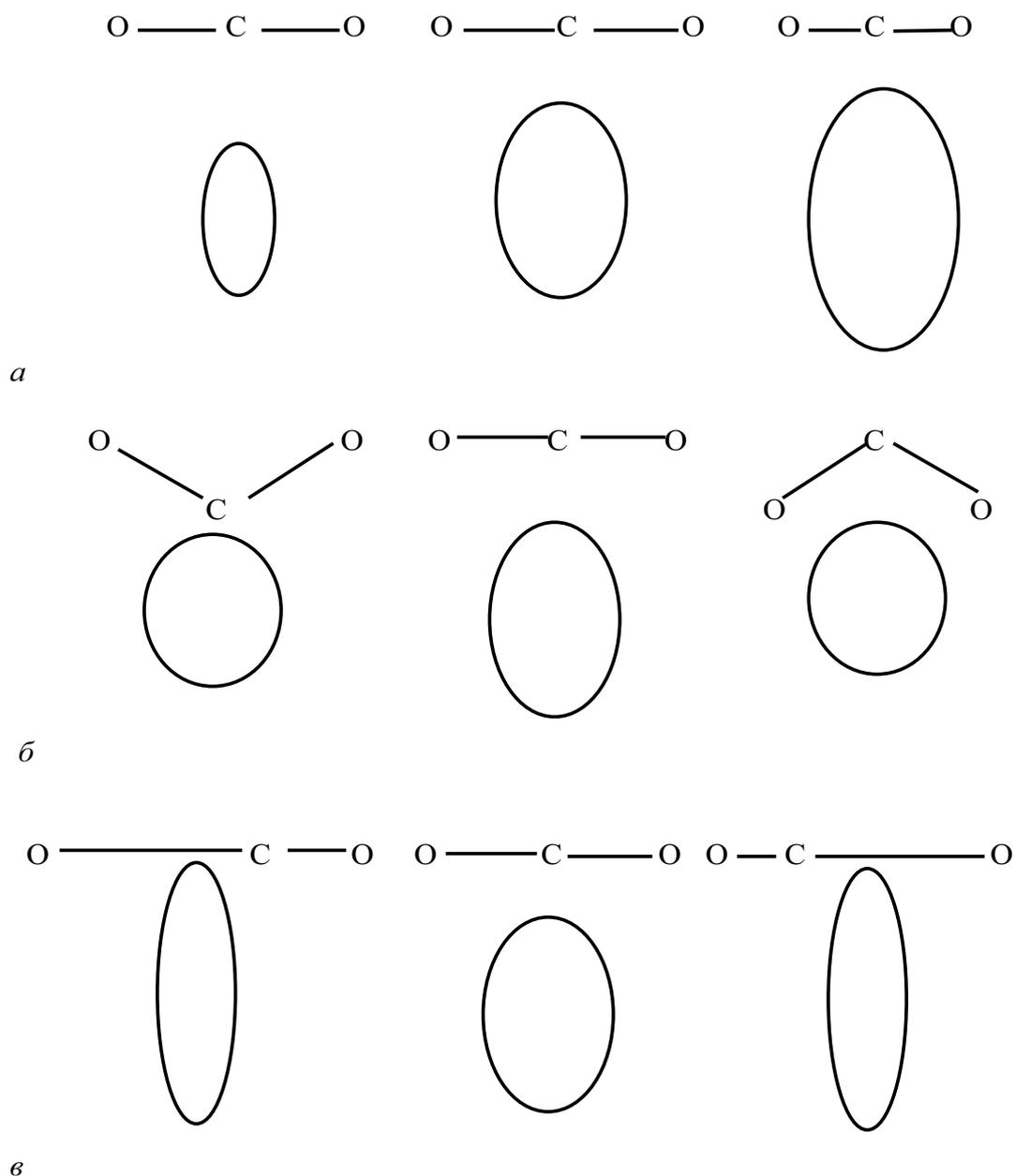
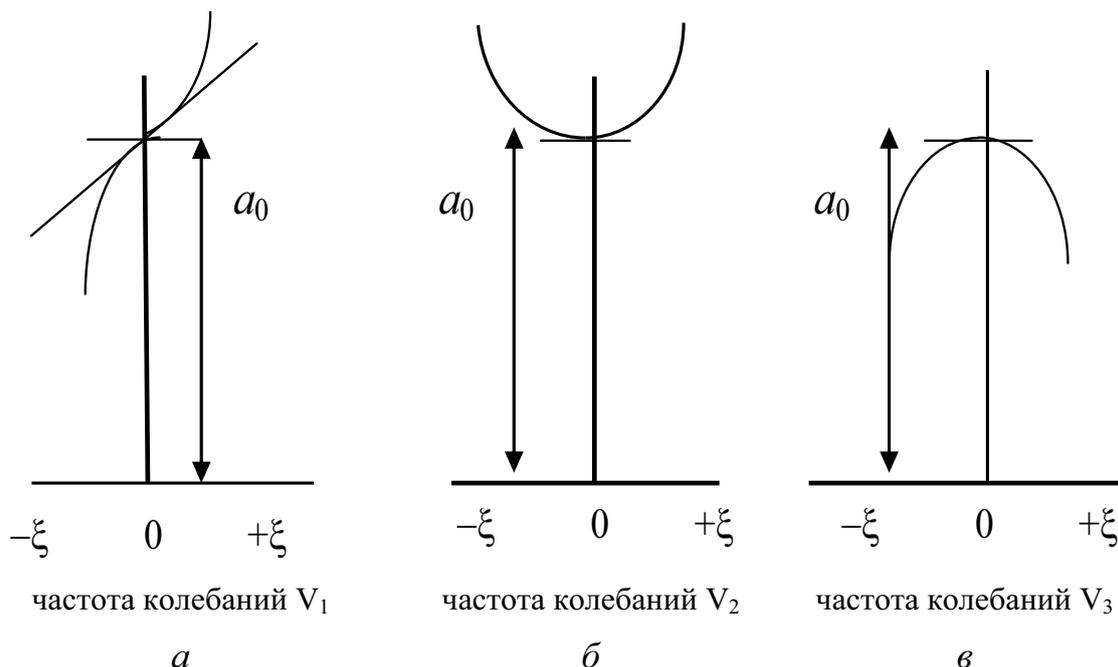


Рис. 4.7. Изменение формы эллипсоида поляризуемости молекулы диоксида углерода в процессе колебаний:
a – симметричное валентное колебание V_1 ; *б* – деформационное колебание V_2 ;
в – антисимметричное валентное колебание V_3

Начнем с колебаний ν_1 молекулы углекислого газа (диоксида углерода) (см. рис. 4.7, *a*).



*Рис. 4.8. Зависимость поляризуемости α от координаты смещения ξ при трех различных типах колебаний молекулы диоксида углерода: *a* – симметричное валентное колебание ν_1 ; *б* – деформационное колебание ν_2 ; *в* – антисимметричное валентное колебание ν_3*

Если равновесное значение поляризуемости равно α_0 (центральный рисунок), то при растяжении связей (положительные ξ) $\alpha > \alpha_0$ (напомним, что размер эллипсоида обратно пропорционален $\sqrt{\alpha}$), а при сжатии (отрицательные ξ) $\alpha < \alpha_0$. Теперь можно построить примерную зависимость α от ξ (рис. 4.8, *a*). Детали кривой нас не волнуют, поскольку смещения от положения равновесия малы. Отчетливо видно, что вблизи положения равновесия ($\xi = 0$) кривая имеет ненулевой наклон, т. е. $da/d\xi \neq 0$ при $\xi = 0$. При малых смещениях данное колебание вызывает изменение поляризуемости и, следовательно, должно быть активно в спектре КР. Рассмотрим теперь деформационное колебание ν_2 (рис. 4.7, *б*), приписав движению атомов кислорода вниз отрицательные значения ξ , а движению вверх – положительные. Хотя из рисунка не ясно, в какую сторону изменится при этом поляризуемость (на самом деле она возрастет), но то, что эти изменения будут одинаковы как для положительных, так и для отрицательных ξ не оставляет сомнений. Таким образом, зависимость α от ξ будет выглядеть так, как показано на рис. 4.8, *б*, где $\alpha = \alpha_0$ при $\xi = 0$. Теперь для малых ξ мы имеем $da/d\xi = 0$, значит при малых смещениях поляризуемость не изменяется, и данное колебание является неактивным в комбинационном рассеянии.

Точно такие же соображения справедливы и для антисимметричного валентного колебания ν_3 , изображенного на рис. 4.7, в. В этом случае поляризуемость одинаково уменьшается для положительных и отрицательных ξ , так что зависимость поляризуемости от ξ имеет вид, показанный на рис. 4.8, в. И в этом случае для малых смещений $da/d\xi = 0$. Следовательно, колебание является неактивным в комбинационном рассеянии.

Эти соображения можно было бы применить и к трем типам колебаний обсуждавшейся ранее молекулы воды. Мы бы тогда обнаружили, что для каждого типа зависимость α от ξ была бы такой же, как и на рис. 4.8, а, или ее зеркальным отражением; другими словами, всегда $da/d\xi \neq 0$, и все колебания являются активными. Однако угол наклона трех кривых при $\xi = 0$, вообще говоря, различен (различны $da/d\xi$). Комбинационное рассеяние запрещено при $da/d\xi = 0$ и разрешено при $da/d\xi \neq 0$. «Степень разрешенности» рассеяния определяется величиной $da/d\xi$. Чем больший наклон имеет поляризуемость при $\xi = 0$, тем более интенсивны линии в спектре комбинационного рассеяния и наоборот. Отсюда следует общее правило.

Симметричные колебания имеют интенсивные линии комбинационного рассеяния; несимметричные колебания, если и проявляются в спектре комбинационного рассеяния, то очень слабо.

В частности, очень слабые линии обычно дают деформационные колебания; например, в спектре комбинационного рассеяния H_2O не удастся обнаружить ни колебания ν_2 (см. рис. 4.8, б), хотя оно не запрещено, ни колебания ν_3 , для которого величина $da/d\xi$ также мала.

4.3.2. ПРИНЦИП ИСКЛЮЧЕНИЯ

Существует еще одно исключительно важное общее правило, действие которого мы проиллюстрируем на примере молекулы углекислого газа. В табл. 4.1 объединены все наши выводы об активности основных колебаний этой молекулы в спектре комбинационного рассеяния и в инфракрасном спектре. Ни одно из колебаний не является активным одновременно в обоих спектрах. Это и есть следствие общего правила: *принцип исключения*. Если молекула имеет центр симметрии, то колебания, активные в комбинационном рассеянии, неактивны в инфракрасных спектрах, и наоборот.

Таблица 4.1.
Активность колебаний молекулы углекислого газа в КР- и ИК-спектрах

Тип колебаний	КР	ИК
Симметричное валентное ν_1	активно	неактивно
Деформационное ν_2	неактивно	активно
Антисимметричное валентное ν_3	неактивно	активно

Если центра симметрии нет, то некоторые (необязательно все) колебания могут быть активными в обоих типах спектров одновременно.

Обратное утверждение также верно, т. е. отсутствие общих линий в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасных спектрах означает, что молекула имеет центр симметрии. Правда, здесь необходима некоторая осторожность, поскольку колебание может быть в принципе активным в комбинационном рассеянии, но, тем не менее, не наблюдаться из-за малой интенсивности линий. Но если колебания дают линии и в спектре комбинационного рассеяния, и в инфракрасном спектре, то можно с уверенностью утверждать, что у молекулы центра симметрии нет. Эту чрезвычайно ценную структурную информацию можно получить, сравнивая соответствующие спектры, и в разд. 4.5 мы это проиллюстрируем.

4.3.3. ОБЕРТОНЫ И КОМБИНИРОВАННЫЕ ЧАСТОТЫ

Без внимательного рассмотрения симметрии молекул и различных типов ее колебаний заранее предсказывать активность обертонов и составных или разностных частот в комбинационном рассеянии, или в инфракрасной области довольно трудно. Существо проблемы можно пояснить на примере колебаний ν_1 и ν_2 молекулы диоксида углерода; первое из них активно в ИК-области, а второе – в КР. А что можно сказать об активности составного колебания ($\nu_1 + \nu_2$)? На самом деле оно активно только в ИК-области, но из простого рассмотрения изменений дипольного момента или поляризуемости при колебаниях это отнюдь не очевидно. Кроме того, при обсуждении резонанса Ферми (см. разд. 3.5.2) мы приводили в качестве примера взаимодействие колебаний ν_1 и $2\nu_2$ диоксида углерода, проявляющееся в спектре комбинационного рассеяния. Это значит, что колебание $2\nu_2$ активно в комбинационном рассеянии, тогда как соответствующее основное колебание ν_2 активно только в инфракрасных спектрах.

Здесь мы не будем обсуждать этот вопрос подробно, а ограничимся лишь констатацией того, что активность нормальных колебаний в каком-то виде спектра еще не означает, что обертоны или комбинации этих колебаний будут вести себя аналогичным образом, особенно если молекула достаточно симметрична. Более детально этот вопрос рассмотрен в книге Герцберга «Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул» и в других источниках, указанных в списке литературы.

4.3.4. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Получить формулы, описывающие колебательные спектры комбинационного рассеяния, не так уж сложно. Для каждого типа колебаний мы можем написать выражение типа

$$\varepsilon = \tilde{\omega}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\omega}_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad [\text{см}^{-1}], \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (4.15)$$

где, как и ранее (см. формулу (3.12)), $\tilde{\omega}_e$ – равновесная частота колебаний, выраженная в волновых числах, а x_e – постоянная ангармоничности. Это выражение справедливо для молекул любой формы и любых типов колебаний. Правило отбора

$$\Delta\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.16)$$

также является общим и для комбинационного рассеяния, и для инфракрасных спектров; причем в обоих случаях вероятность переходов $\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$ быстро убывает.

Переходя к типам колебаний, активных в комбинационном рассеянии, и применяя правило отбора (4.16) к выражению для энергетически уровней (4.15), получаем энергии переходов (ср. с формулой (3.15)):

$$\begin{aligned} \nu = 0 \rightarrow \nu = 1; \Delta\varepsilon_{\text{основ}} &= \tilde{\omega}_e (1 - 2x_e); \\ \nu = 0 \rightarrow \nu = 2; \Delta\varepsilon_{\text{обертон}} &= 2\tilde{\omega}_e (1 - 3x_e); \\ \nu = 1 \rightarrow \nu = 2; \Delta\varepsilon_{\text{горяч}} &= \tilde{\omega}_e (1 - 4x_e). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Поскольку вероятность комбинационного рассеяния в принципе очень мала, мы можем полностью пренебречь еще более слабыми обертонами и «горячими» полосами и в дальнейшем ограничиться только нормальными колебаниями. Это не значит, что разрешенные обертоновые и горячие полосы вообще нельзя наблюдать. Можно ожидать, что линии спектра комбинационного рассеяния будут отстоять от возбуждающей линии на расстояния, соответствующие волновому числу данного активного нормального колебания, другими словами,

$$\tilde{\nu}_{\text{основ}} = \tilde{\nu}_{\text{возб}} \pm \Delta\varepsilon_{\text{основ}} \quad [\text{см}^{-1}], \quad (4.18)$$

где знак «минус» относится к стоксовым линиям (когда молекула увеличивает свою энергию за счет излучения), а знак «плюс» – к антистоксовым. Интенсивность антистоксовых линий часто лежит ниже порога чувствительности спектрометров, поскольку, как было показано ранее, при нормальных температурах в состоянии $\nu = 1$ обычно находится очень мало молекул.

Поэтому, как правило, колебательный спектр комбинационного рассеяния молекулы выглядит довольно просто. Он состоит из серии сравнительно интенсивных линии с низкочастотной стороны от возбуждающей линии; иногда также заметна зеркально-симметричная серия намного более слабых линий с высокочастотной стороны. Расстояния от каждой из этих линий до центра возбуждающей линии дают частоты основных колебаний, активных в комбинационном рассеянии.

В качестве примера рассмотрим спектр КР хлороформа CHCl_3 молекулы типа симметричного волчка (рис. 4.9, а). Возбуждающей линией была очень интенсивная линия ртути $4358,3 \text{ \AA}$. Волновые числа на рисунке отсчитываются от этой линии. Линии комбинационного рассеяния расположены при $262, 366, 668, 761, 1216$ и 3019 см^{-1} с низкочастотной (стоксовой) стороны относительно возбуждающей линии. Чтобы дать представление об интенсивности антистоксовых линий, с высокочастотной стороны показана линия 262 см^{-1} .

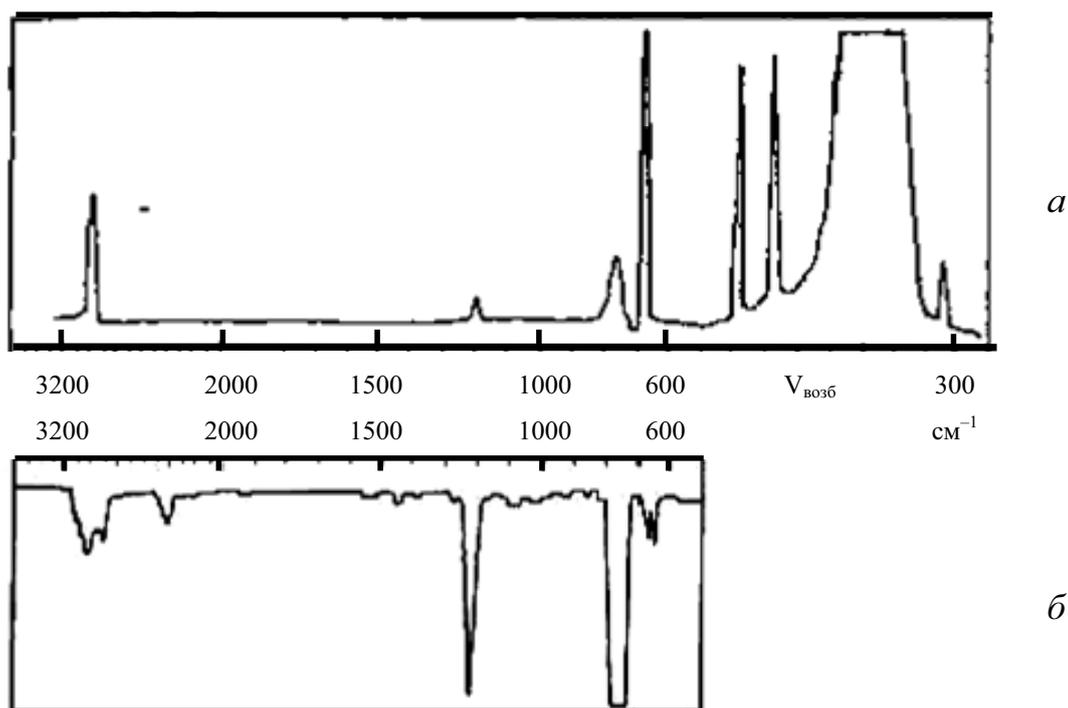


Рис. 4.9. Сравнение спектра КР- (а) и ИК-спектра поглощения (б) хлороформа CHCl_3 , иллюстрирующее совпадение полос. На обоих спектрах при 2000 см^{-1} изменяется масштаб на оси абсцисс. Слабое поглощение в ИК-спектре около 2400 см^{-1} является обертоном очень сильной полосы 1200 см^{-1}

Для сравнения на рис. 4.9, б приведен инфракрасный спектр этой же молекулы. Используемый при этом спектрометр не позволял регистрировать поглощение ниже 600 см^{-1} , однако отчетливо видно, что сильные (следовательно, основные) линии поглощения наблюдаются при волновых числах, точно соответствующих линиям спектра КР. У данной молекулы, содержащей пять атомов, должно быть девять нормальных колебаний (т. е. $3N-6$). Поскольку данная молекула обладает достаточно высокой симметрией, то три из этих колебаний дважды вырождены (детальное обсуждение см. в книге Герцберга «Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул»), поэтому остается только шесть различных основных колебаний. Все они активны как в инфракрасной области, так и в комбинационном рассеянии. Отсюда следует, что данная молекула центра симметрии не имеет.

4.3.5. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА

Тонкая вращательная структура спектров КР, как правило, разрешена лишь в спектрах двухатомных молекул, и поэтому только для них и будет рассмотрена. Для колебательно-вращательных энергетических уровней двухатомных молекул (см. формулу (3.18)) можно записать

$$\varepsilon_{j,v} = \tilde{\omega}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\omega}_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B j(j+1) \quad v = 0, 1, 2, \dots; j = 0, 1, 2, \dots \quad (4.19)$$

Учитывая, что правила отбора для j имеют по-прежнему вид (4.7), для вращательной структуры перехода $v = 0 \rightarrow v = 1$ имеем:

$$\Delta j = 0: \Delta \varepsilon_Q = \tilde{\nu}_0 \quad [\text{см}^{-1}], \quad (4.20)$$

для любых j

$$\begin{aligned} \Delta j = +2: \Delta \varepsilon_S &= \tilde{\nu}_0 + B(4j+6), & j = 0, 1, 2, \dots \\ \Delta j = -2: \Delta \varepsilon_O &= \tilde{\nu}_0 - B(4j+6), & j = 2, 3, 4, \dots \end{aligned} \quad (4.21)$$

где $\tilde{\nu}_0 = \tilde{\omega}_e(1 - 2x_e)$, а индексы O , Q и S относятся, соответственно, к линиям O -ветви ($\Delta j = -2$), Q -ветви ($\Delta j = 0$) и S -ветви ($\Delta j = +2$).

Стоксовы линии (т. е. линии более низкой частоты, чем возбуждающее излучение) будут наблюдаться при следующих волновых числах

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_Q &= \tilde{\nu}_{\text{возб}} - \Delta \varepsilon_Q = \tilde{\nu}_{\text{возб}} - \tilde{\nu}_0, \text{ для любых } j, \\ \tilde{\nu}_O &= \tilde{\nu}_{\text{возб}} - \Delta \varepsilon_O = \tilde{\nu}_{\text{возб}} - \tilde{\nu}_0 + B(4j+6), j = 2, 3, 4, \dots \\ \tilde{\nu}_S &= \tilde{\nu}_{\text{возб}} - \Delta \varepsilon_S = \tilde{\nu}_{\text{возб}} - \tilde{\nu}_0 - B(4j+6), j = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

На рис. 4.10 изображен соответствующий спектр, где для полноты показаны также вращательные линии, находящиеся в непосредственной близости к возбуждающей линии. Следует отметить, что в спектре КР присутствует сильная линия Q -ветви, в то время как в ИК-спектре двухатомной молекулы (сравните со спектром оксида углерода на рис. 3.7) ее нет. На основании простого анализа O - и S -ветвей спектра КР можно получить значение B и, следовательно, момент инерции молекулы и длину связи.

Намного более слабые антистоксовы линии могут наблюдаться на таких же расстояниях, но со стороны высоких частот относительно возбуждающей линии.

Разрешение спектров КР обычно недостаточно для того, чтобы можно было замечать более тонкие детали, такие как центробежное растяжение или отклонение от приближения Борна–Оппенгеймера, обсуждавшиеся в гл. 3 для соответствующих ИК-спектров.

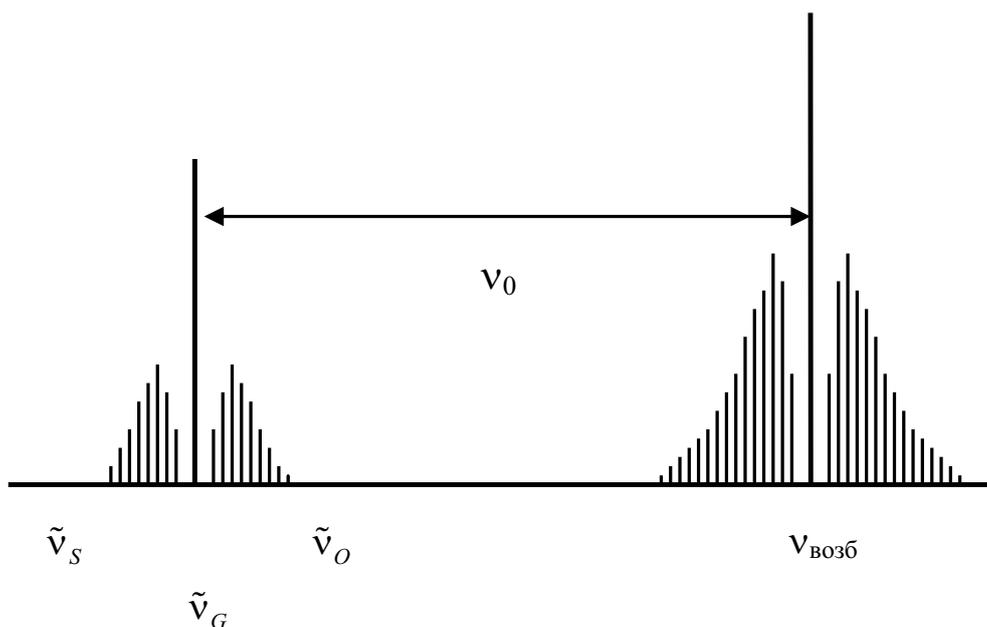


Рис. 4.10. Вращательный и колебательно-вращательный спектры двухатомной молекулы с частотой основного колебания $\tilde{\nu}_0$ см^{-1} .

Показаны только стоксовы линии

Для многоатомных молекул вращательная тонкая структура не представляет особого интереса, поскольку она неразрешена. Очень редко наблюдаются даже контуры *O*- и *S*-полос, поскольку они слабы по сравнению с *Q*-ветвью. Так, несмотря на то, что в ИК-спектре хлороформа, показанном на рис. 4.9, б, у ряда полос проявляется отчетливая *PR*- или *PQR*-структура для всех линий спектра КР, за исключением полосы 760 см^{-1} , видны лишь сильные *Q*-ветви. Поскольку спектры КР как бы утаивают от нас часть информации, общий вид спектра значительно упрощается.

Некоторые данные о длинах связей и частотах колебаний, полученные из колебательно-вращательных спектров КР, представлены в табл. 4.2. Для молекулы CS_2 указано волновое число симметричных валентных колебаний, поскольку данные для других типов колебаний получены методами инфракрасной спектроскопии.

Таблица 4.2

Некоторые молекулярные постоянные, определенные из комбинационного рассеяния

Молекула	Длина связи, нм	Колебание, см^{-1}
H_2	0,07413	4395,2
N_2	0,10976	2359,6
F_2	0,1418	802,1
CS_2	0,1553	656,6

4.4. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

4.4.1. ПРИРОДА ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА

После прохождения света через призму Николя или пластинку, вырезанную из некоторых кристаллов (так называемый поляроид), его электрический (или магнитный) вектор оказывается ориентированным в некоторой плоскости. Такой свет называется линейно-поляризованным. Хотя на первый взгляд этот свет ничем не отличается от обычного (или неполяризованного) света, у него, тем не менее, есть одно очень важное свойство, которое можно продемонстрировать при помощи другой призмы Николя или пластинки поляроида. Если предварительно поляризованный свет падает на второй поляризатор (который теперь уже называется анализатором), интенсивность прошедшего луча остается неизменной только в том случае, когда поляризационные оси обеих призм или кристаллов параллельны. При любой другой их взаимной ориентации интенсивность прошедшего луча будет меньше, а при взаимно перпендикулярных осях свет совсем не проходит через анализатор. Таким образом, анализатор может служить для определения как степени поляризации света, так и направления плоскости его поляризации.

Если падающий на анализатор свет поляризован лишь частично, то ни при какой ориентации анализатора свет нельзя погасить полностью. Интенсивность прошедшего луча достигает лишь некоторого минимума при перпендикулярной ориентации анализатора. Степень поляризации можно определять, измеряя интенсивности света, прошедшего через систему с параллельной и перпендикулярной ориентациями; удобнее, однако, пользоваться степенью деполяризации ρ :

$$\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}, \quad (4.22)$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} – соответственно, максимальная и минимальная интенсивности света, прошедшего через анализатор. Для полностью линейно-поляризованного света $I_{\perp} = 0$ и, следовательно, степень деполяризации также равна нулю; для полностью неполяризованного (т. е. обычного) света I_{\parallel} и I_{\perp} и $\rho = 1$. Таким образом, ρ принимает значения между 0 и 1.

Мы занялись этим вопросом потому, что, как оказывается, отдельные линии в спектрах КР в определенной степени линейно-поляризованы даже в том случае, когда возбуждающее излучение было совершенно неполяризованным. Удобнее объяснить этот эффект на примере колебаний молекул типа сферического волчка.

4.4.2. КОЛЕБАНИЕ МОЛЕКУЛ ТИПА СФЕРИЧЕСКОГО ВОЛЧКА

Хорошим примером молекул этого типа является тетраэдрическая молекула метана CH_4 , которая имеет сферический эллипсоид поляризуемости (рис. 4.11). При симметричных валентных колебаниях, в которых участвуют все четыре связи $\text{C}-\text{H}$, уменьшение и увеличение длины связи происходит одновременно, так что эллипсоид уменьшается и увеличивается в размерах, все время оставаясь сферическим. Поэтому такие колебания часто называют «дыхательными». Они активны в комбинационном рассеянии.

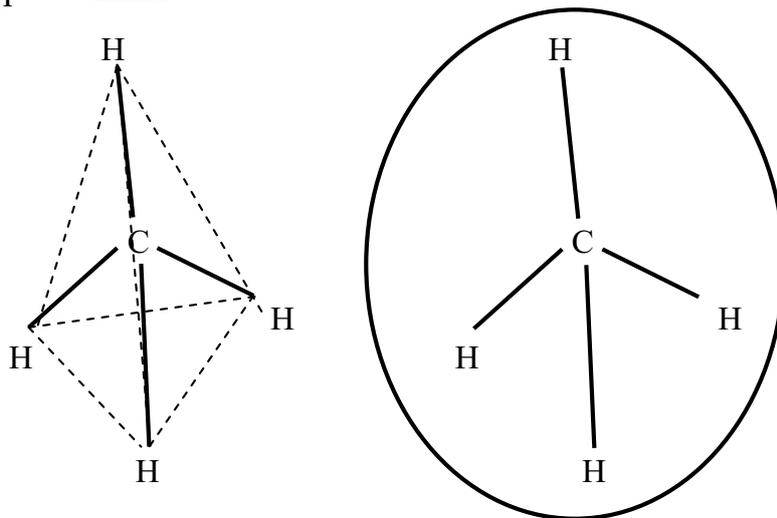


Рис. 4.11. Тетраэдрическая конфигурация молекулы метана CH_4 и ее сферический эллипсоид поляризуемости

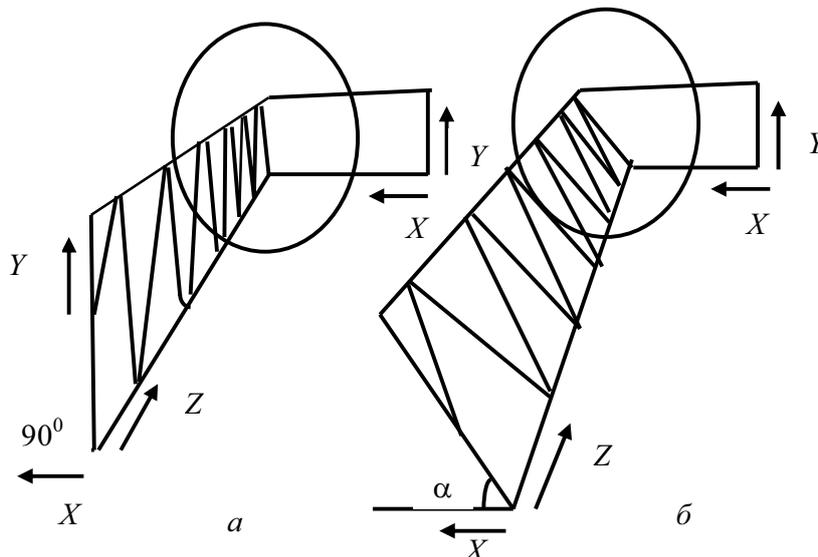


Рис. 4.12. Возникновение линейной поляризации при комбинационном рассеянии на симметричном («дыхательном») колебании молекулы типа сферического волчка

Пусть на эту молекулу падает пучок неполяризованного излучения, направленный вдоль оси Z . Поскольку эллипсоид поляризуемости сферический, то поляризуемость молекулы во всех направлениях одинакова. Следовательно, наведенный дипольный момент будет ориентирован в плоскости электрического вектора возбуждающего излучения – значит всегда перпендикулярно направлению распространения пучка. Таким образом, наведенный диполь независимо от ориентации молекулы всегда будет находиться в плоскости XU . Эта ситуация изображена на рис. 4.12, *а*, где электрический вектор падающего луча расположен в вертикальной плоскости ZU , а на рис. 4.12, *б* – в плоскости, наклоненной под некоторым углом α к горизонтальной плоскости XZ . В обоих случаях наведенный диполь находится в плоскости XU . В пучке неполяризованного возбуждающего света присутствуют в равной степени компоненты с любыми значениями α .

Электрический вектор рассеянного, т. е. излученного осциллирующими диполями, света также будет находиться в плоскости XU . Поэтому при наблюдении света, рассеянного под прямым углом к падающему пучку, скажем вдоль оси X , на детектор попадает лишь излучение, электрический вектор которого направлен вдоль оси U , т. е. линейно-поляризованное. Таким образом, свет, комбинационно-рассеянный «дыхательным» колебанием, полностью линейно-поляризован, и $\rho = 0$ независимо от степени поляризации возбуждающего излучения.

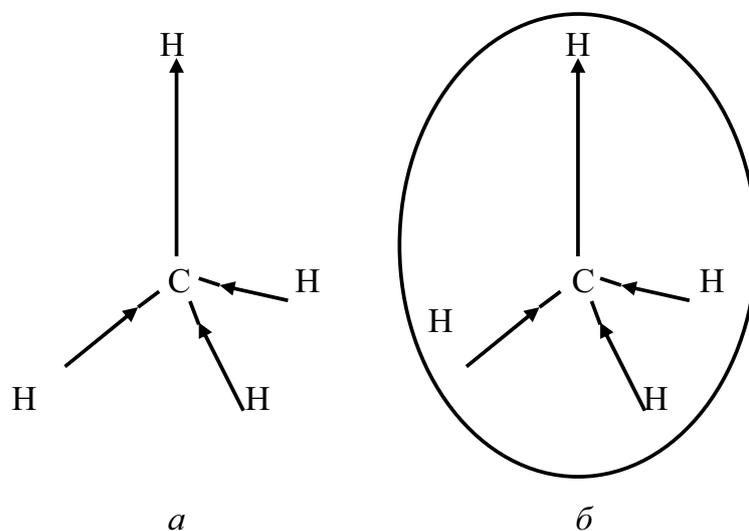


Рис. 4.13. Антисимметричное валентное колебание молекулы типа сферического волчка (а) и эллипсоид поляризации в одном из крайних положений колебательного движения (б)

А теперь рассмотрим менее симметричные колебания этой молекулы, например антисимметричное валентное колебание (рис. 4.13, *а*), когда одна из $C-H$ связей удлиняется, а три других укорачиваются, и наоборот.

В этом случае поверхность поляризуемости теряет сферическую симметрию и в крайних точках колебательного движения принимает форму эллипсоида. Одно из таких крайних положений изображено на рис. 4.13, б. Теперь при взаимодействии возбуждающего излучения с молекулой наведенный дипольный момент будет наибольшим в направлении наиболее легкой поляризуемости, т. е. вдоль меньшей оси эллипсоида. В ансамбле неориентированных молекул, из которых состоит исследуемый образец, эти оси ориентированы случайным образом. По отношению к падающему излучению, и, в отличие от сферически-симметричного колебания, наведенные диполи будут ориентированы хаотически. Следовательно, наблюдаемая линия комбинационного рассеяния не будет поляризована.

Таким образом, мы получаем возможность устанавливать соответствие между наблюдаемыми линиями спектра КР и типом ответственных за их появление молекулярных колебаний: так, в метане полностью симметричное колебание дает полностью поляризованные линии комбинационного рассеяния, тогда как несимметричные колебания дают неполяризованные линии. Степень поляризации спектральных линий может быть легко оценена из намерений интенсивности каждой линии при двух ориентациях пластинки поляроида или другого анализатора, расположенного в рассеянном свете: когда ось поляризатора находится в плоскости XZ (где z – направление распространения падающего излучения) и перпендикулярна этой плоскости.

4.4.3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ ДЛЯ ДРУГИХ ТИПОВ МОЛЕКУЛ

При рассеянии света молекулами более низкой симметрии, чем тетраэдрическая, спектры КР также могут оказаться до некоторой степени поляризованными. Для того, чтобы это показать, нужны точные расчеты. Можно показать, что в общем случае симметричные колебания дают поляризованные или частично поляризованные линии в спектре КР, тогда как несимметричные колебания дают неполяризованные линии. Из теоретического анализа следует, что если степень деполяризации $\rho \leq 6/7$, то данное колебание является симметричным и соответствующая линия в спектре КР считается «поляризованной». Если же $\rho > 6/7$, то линия является «неполяризованной», а колебание – несимметричным. Если расположить молекулы в ряд по возрастающей симметрии (считая, например, линейные молекулы менее симметричными, чем молекулы типа симметричного волчка, а последние в свою очередь менее симметричными, чем молекулы типа сферического волчка), то чем выше молекулярная симметрия, тем меньше будет степень деполяризации линий соответствующих колебаний в спектре КР.

Полезность поляризационных намерений можно продемонстрировать на следующем примере. Молекула закиси азота имеет формулу N_2O . Ничего не зная о структуре этой молекулы, обратимся за помощью к ИК- и КР-спектрам. В табл. 4.3 приведены наиболее сильные линии этих спектров вместе с данными о структуре контуров полос (ИК) и поляризации (КР).

Таблица 4.3

ИК- и КР-спектры закиси азота

$\nu, \text{см}^{-1}$	ИК	КР
589	Сильная; <i>PQR</i> -контур	–
1285	Очень сильная; <i>PR</i> -контур	Очень сильная; поляриз.
2224	Очень сильная; <i>PR</i> -контур	Сильная; не поляриз.

Эти данные говорят о том, что у этой молекулы нет центра симметрии (линии в ИК и КР-спектрах наблюдаются при одних и тех же волновых числах), и потому она не может иметь структуру $N-O-N$. Тот факт, что некоторые ИК-полосы имеют *PR*-контур, свидетельствует о том, что молекула является все же линейной. Мы приходим к выводу, что она имеет структуру $N-N-O$. Такая молекула должна иметь $3N - 5 = 4$ нормальных колебаний, однако два из них (деформационные колебания) будут вырожденными. Все три частоты нормальных колебания должны быть активными как в ИК-, так и в КР-спектрах, однако «перпендикулярная» инфракрасная полоса (обусловленная, очевидно, деформационным колебанием) в спектре КР не проявляется. Этого и следовало ожидать, поскольку деформационные колебания дают очень слабые, трудно наблюдаемые линии в спектре КР.

Нам остается приписать полосы 1285 и 2224 см^{-1} симметричному и антисимметричному валентным колебаниям. Обе эти полосы имеют одинаковый *PR*(параллельный)-контур, однако в спектре КР поляризованной является лишь линия 1285 см^{-1} . Поэтому мы приписываем ее симметричному валентному колебанию, а оставшуюся полосу 2224 см^{-1} – антисимметричному.

Обычно анализ на этом еще не заканчивается. Для того, чтобы убедиться в правильности предложенной модели молекулы, изучаются активности и контуры полос, соответствующих обертонам и комбинированным частотам. О строении молекулы говорит также тонкая структура полос ИК-спектра. Наконец, если выбранная модель и идентификация частот колебаний правильны, все это находит затем великолепное подтверждение в величинах частотных сдвигов в колебательных спектрах при изотопном замещении.

В вышеприведенном простом примере данные о поляризации линий не играли определяющей роли, хотя и были полезны для анализа. Однако при рассмотрении более сложных молекул эти данные могут оказаться весьма важными.

4.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ПО ДАННЫМ КР- И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В этом разделе мы рассмотрим примеры совместного использования данных КР- и ИК-спектроскопии для определения формы некоторых простых молекул. Поскольку изложение будет предельно кратким, в качестве примеров выберем такие молекулы (CO_2 , N_2O , SO_2 , NO_3^- , ClO_3^-), которые бы позволили в наиболее полной мере проиллюстрировать используемые принципы; переход к молекулам других типов после этого не представляет труда.

Если начать с трехатомных молекул типа AB_2 , прежде всего нужно решить вопрос с тем, является ли данная молекула линейной или нет, а если она линейна, то симметрична она (B-A-B) или асимметрична (B-B-A). Диоксид углерода и закись азота имеют инфракрасные полосы с PR -контуром, следовательно, обе молекулы должны быть линейными. Согласно принципу исключения (см. разд. 4.3.2), молекула CO_2 имеет центр симметрии (O-C-O), а N_2O его не имеет (N-N-O), поскольку только у N_2O имеются совпадающие полосы в ИК- и КР-спектрах. Таким образом, структуру этих молекул можно считать полностью установленной.

Данные по ИК- и КР-спектроскопии молекулы диоксида серы SO_2 собраны в табл. 4.4. У этой молекулы центра симметрии нет, поскольку все три нормальных колебания активны в обоих спектрах. В ИК-спектрах все три полосы имеют очень сложную вращательную тонкую структуру, откуда следует, что молекула нелинейна – ни одна из полос не имеет простого PR -контура, характерного, например, для молекулы диоксида углерода. Следовательно, молекула имеет изогнутую конфигурацию.

Таблица 4.4

Полосы диоксида серы в ИК- и КР-спектрах

Волновое число, см^{-1}	ИК	КР
519	Полоса \parallel типа	Поляризована
1151	Полоса \parallel типа	Поляризована
1361	Полоса \perp типа	Деполаризована

Несколько более сложные соображения требуются для анализа молекулы типа AB_3 . Здесь в общем случае должно быть, $(3N - 6) = 6$ нормальных колебаний. Однако если молекула симметрична, то (из-за вырождения) различных по частоте колебаний будет меньше. В частности, для симметричных плоской и тетраэдрической конфигураций одно из валентных и одно из деформационных колебаний будут дважды вырожденными, и, таким

образом, в спектрах будут наблюдаться только четыре полосы нормальных колебаний. Характеристики этих четырех невырожденных нормальных колебаний, их активность, а также контуры или поляризация полос указаны в табл. 4.5. Обе конфигурации по существу являются симметричными волчками с главной осью симметрии (третьего порядка), проходящей через атом А перпендикулярно плоскости В₃. Отнесение колебаний к типу || или ⊥ проводится относительно этой оси. Симметричные колебания являются параллельными и поляризованными в спектрах КР, тогда как антисимметричные – перпендикулярными и неполяризованными. Все типы колебаний в тетраэдрической молекуле приводят к изменениям как дипольного момента, так и поляризуемости. Следовательно, все они активны в ИК- и в КР-спектрах. Симметричное валентное колебание плоской молекулы оставляет, однако, неизменным (и равным нулю) дипольный момент, и поэтому оно неактивно в ИК-спектрах, тогда как симметричное деформационное колебание не приводит к изменению поляризуемости (см. обсуждение для деформационного колебания СО₂ в разд. 4.3.1), так что для плоской молекулы АВ₃ колебание ν₂ является неактивным в спектрах КР.

Таблица 4.5

Активности колебаний плоской и тетраэдрической молекул

Симметричная плоская	Активность в КР и ИК	Тип колебаний	Тетраэдр	Активность в КР и ИК
	КР: активно (поляриз.) сильное; ИК: неактивно	ν ₁ Симметричное валентное		КР: активно (поляризов.), сильное; ИК: активно
	КР: неактивно; ИК: активно II (+) – вверх, (-) – вниз	ν ₂ Симметричное, неплоское, деформационное		КР: активно (поляриз.), сильное; ИК: активно
	КР: активно (деполяриз.) слабое; ИК: активно	ν ₃ Антисимметричное, деформационное		КР: активно (деполяриз.), слабое; ИК: активно ⊥
	КР: активно (деполяриз.) слабое; ИК: активно	ν ₄ Антисимметричное деформационное		КР: активно (деполяриз.), слабое; ИК: активно ⊥

Следовательно, общая картина спектров должна быть следующей:

- 1) плоская AB_3 :
одно колебание (ν_1) активно только в КР-спектрах,
одно колебание (ν_2) активно только в ИК-спектрах,
два колебания (ν_3, ν_4) активны как в ИК-, так и в КР-спектрах.
- 2) Тетраэдрическая AB_3 :
все четыре колебания активны как в ИК-, так и в КР-спектрах.
- 3) Несимметричная AB_3 :
возможно появление более четырех частот нормальных колебаний.

Помня об этом, можно теперь рассмотреть спектры ионов NO_3^- , ClO_3^- . Спектроскопические данные для них сведены в табл. 4.6. Даже не задумываясь о том, каким колебаниям соответствуют наблюдаемые полосы, сразу же можно сказать, что нитрат-ион имеет плоскую, а хлорат-ион – тетраэдрическую структуру. Теперь можно, пользуясь табл. 4.5, провести идентификацию полос. Полоса нитрат-иона, активная только в комбинационном рассеянии, очевидно, принадлежит колебанию ν_1 , а полоса, появляющаяся в ИК-спектре, – ν_2 . Если сделать вполне разумное допущение, что частоты валентных колебаний больше, чем деформационных, становится очевидной и идентификация колебаний ν_3 и ν_4 . Это же предположение в совокупности с данными поляризационных измерений и сведениями о контурах полос позволяет идентифицировать полосы хлорат-иона.

Таблица 4.6

ИК- и КР-спектры ионов NO_3^- и ClO_3^-

Нитрат-ион NO_3^-			Хлорат-ион ClO_3^-		
Волновые числа, cm^{-1}			Волновые числа, cm^{-1}		
КР	ИК	полосы	КР	ИК	полосы
690	680 \perp	ν_1	450 (депол)	434 \perp	ν_1
–	830 \parallel	ν_2	610 (пол)	624 \parallel	ν_2
1049	–	ν_1	940 (депол)	950 \perp	ν_3
1355	1350 \perp	ν_3	982 (пол)	994 \parallel	ν_1

В заключение рассмотрим молекулу ClF_3 . В спектрах этой молекулы имеется не менее шести сильных (и, следовательно, основных) полос поглощения в ИК-области, некоторые из них присутствуют и в спектрах КР. Таким образом, эта молекула не является ни плоскосимметричной, ни тетраэдрической. Одни только ИК- и КР-спектры не дают возможности провести полный анализ структуры молекулы, однако при помощи микроволновой спектроскопии удалось показать, что эта молекула имеет Т-образную форму с углами между связями около 90° .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. – М.: Физматгиз, 1963. – 640 с.
2. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: Физматгиз, 1962. – 892 с.
3. Борн М. Атомная физика. – М.: Мир, 1970. – С. 135 – 153.
4. Никитин А.А., Рудзикас З.Б. Основы теории спектров атомов и ионов. – М.: Наука, 1983. – 320 с.
5. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. – М.: Физматгиз, 1959. – 524 с.
6. Шпольский Э.В. Атомная физика: учебное пособие. – Т. 2. – Основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома. – 5-е изд. – М.: Наука, 1984. – 439 с.
7. Пихтин А.Н. Физические основы квантовой электроники и оптоэлектроники. – М.: Высшая школа, 1983. – 304 с.
8. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов: справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 344 с.
9. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
10. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. – М.: Мир, 1979. – 504 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. РАЗВИТИЕ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ АТОМА.....	4
1.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В АТОМНЫХ СПЕКТРАХ.....	4
1.2. ПЛАНЕТАРНАЯ МОДЕЛЬ Э. РЕЗЕРФОРДА.....	5
1.3. ТЕОРИЯ НИЛЬСА БОРА.....	6
2. АТОМ С ПОЗИЦИЙ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.....	10
2.1. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА.....	10
2.2. АТОМ ВОДОРОДА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.....	14
2.3. МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ И МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ АТОМА ВОДОРОДА.....	20
2.4. ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ АТОМА ВОДОРОДА.....	24
2.5. ОБЩАЯ ВЕКТОРНАЯ СХЕМА АТОМОВ.....	26
2.6. ВЕРОЯТНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ, ПРАВИЛА ОТБОРА.....	33
2.7. ЗАПОЛНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В АТОМАХ.....	40
2.8. СХЕМА УРОВНЕЙ И ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР АТОМОВ (ИОНОВ) С ОДНИМ ВНЕШНИМ ЭЛЕКТРОНОМ.....	45
2.9. СХЕМА УРОВНЕЙ И ОСНОВНЫЕ СЕРИИ СПЕКТРА АТОМОВ (ИОНОВ) С ДВУМЯ ВНЕШНИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ.....	54
2.10. ВОЗБУЖДЕНИЕ ДВУХ ЭЛЕКТРОНОВ. ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ.....	61
2.11. РАСЩЕПЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ АТОМОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ.....	66
3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ.....	76
3.1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ.....	76
3.2. ВИДЫ ДВИЖЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ. ЭНЕРГИЯ МОЛЕКУЛЫ.....	81
3.3. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ.....	82
3.4. КОЛЕБАНИЯ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ.....	87
3.5. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.....	94
3.6. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ.....	98
3.6.1. ГРУБАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА.....	98
3.6.2. ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ. ПРИНЦИП ФРАНКА–КОНДОНА.....	101
3.6.3. ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ И ПРОДУКТЫ РАСПАДА МОЛЕКУЛ.....	104
3.6.4. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ.....	108
3.6.5. ПРЕДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ.....	114
3.6.6. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ: ВЫВОДЫ.....	115

3.7. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ	116
3.7.1. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ	116
3.7.2. ФОРМА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ	117
3.7.3. ЭЛЕКТРОННЫЙ МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ	124
3.7.5. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	130
4. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ.....	133
4.1. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ	133
4.2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ	138
4.2.1. ЛИНЕЙНЫЕ МОЛЕКУЛЫ	138
4.2.2. МОЛЕКУЛЫ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА	140
4.2.3. МОЛЕКУЛЫ ДРУГИХ ТИПОВ	142
4.3. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ....	144
4.3.1. АКТИВНОСТЬ КОЛЕБАНИЙ В КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ	144
4.3.2. ПРИНЦИП ИСКЛЮЧЕНИЯ	147
4.3.3. ОБЕРТОНЫ И КОМБИНИРОВАННЫЕ ЧАСТОТЫ.....	148
4.3.4. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ	148
4.3.5. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА	151
4.4. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА	153
4.4.1. ПРИРОДА ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА.....	153
4.4.2. КОЛЕБАНИЕ МОЛЕКУЛ ТИПА СФЕРИЧЕСКОГО ВОЛЧКА.....	154
4.4.3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ ДЛЯ ДРУГИХ ТИПОВ МОЛЕКУЛ	156
4.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ПО ДАННЫМ КР- И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ	158
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	161

Учебное издание

ШТАНЬКО Виктор Фёдорович

ВВЕДЕНИЕ В АТОМНУЮ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ СПЕКТРОСКОПИЮ

Учебное пособие

Редактор	<i>А.В. Высоцкая</i>
Компьютерная верстка	<i>Д.В. Сотникова А.И. Сидоренко</i>
Дизайн обложки	<i>О.Ю. Аршинова О.А. Дмитриев</i>

Подписано к печати 16.12.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,54. Уч.-изд. л. 8,63.
Заказ 854. Тираж 200 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.