

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

Н. Г. Бахшиев

ВВЕДЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНУЮ СПЕКТРОСКОПИЮ

*Допущено МВ и ССО РСФСР
в качестве учебного пособия
для студентов химических факультетов
университетов и химико-технологических институтов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ЛЕНИНГРАД • 1974

УДК 535.33/34 : 539.19

Бахшиев Н. Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учебное пособие. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1974, с. 1—183.

В учебном пособии дано сжатое, последовательное и достаточно полное изложение физических основ современной молекулярной спектроскопии с учетом последних достижений в этой области знания. Рассмотрены виды движения в молекуле и типы молекулярных спектров, спектроскопические понятия и единицы измерения, основные применения молекулярной спектроскопии в химии, а также важнейшие вопросы техники и методики спектроскопических исследований. Помимо традиционных разделов в учебник включены материалы, касающиеся новых направлений и методов молекулярной спектроскопии, получивших развитие в самые последние годы (спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, лазерная и интерференционная спектроскопия и др.).

Учебное пособие предназначено для студентов-химиков всех специальностей, а также для преподавателей. Оно может быть полезным широкому кругу специалистов (химиков, физиков, биологов), приступающих к изучению молекулярной спектроскопии. Табл. — 16, ил. — 93, библиогр. — 67 назв.

Рецензенты: кафедра технологии силикатов Ленинградского технологического института им. Ленсовета (зав. кафедрой докт. хим. наук *Н. Ф. Федоров*); член-корр. АН СССР докт. физ.-мат. наук *М. В. Волькенштейн* (Москва).

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние десятилетия молекулярная спектроскопия превратилась в один из основных физических методов исследования в химии. Эффективность спектроскопических методов анализа при решении широкого круга химических задач в настоящее время настолько велика и очевидна, что изучение молекулярной спектроскопии стало совершенно необходимым этапом подготовки современного химика-исследователя. В связи с этим приобретает особое значение вопрос о соответствующей учебной литературе, которая должна удовлетворять ряду необходимых требований. В частности, до сих пор ощущается острая потребность в учебном пособии, которое можно было бы рекомендовать студентам-химикам для первого общего знакомства с данным предметом. Книги, которые сейчас по необходимости используются для этой цели, являются либо слишком специальными, либо в значительной мере устаревшими. Настоящее учебное пособие, базирующееся на материалах одноименного лекционного курса, читаемого автором в течение ряда лет на химическом факультете Ленинградского университета им. А. А. Жданова, представляет собой попытку решить указанную задачу, обеспечив, с одной стороны, доступность и краткость, а с другой — последовательность и полноту изложения материала.

Учебник состоит из пяти разделов. В первом разделе изложены общие вопросы спектроскопии, даны основные понятия, определения физических величин и единицы измерения. Второй раздел посвящен рассмотрению видов движения в молекуле и типов молекулярных спектров, включая спектры магнитного резонанса, мессбауэровские спектры, а также спектры стимулированного излучения. В третьем разделе изложены основы спектроскопии межмолекулярных взаимодействий, представляющей новое перспективное направление молекулярной спектроскопии, которое пока не было представлено в учебной литературе. Четвертый раздел посвящен вопросам применения молекулярной спектроскопии. Здесь наряду с общими положениями приведен ряд конкретных примеров, иллюстрирующих возможности спектроскопи-

ческих методов исследования при решении различных химических задач. Наконец, в пятом разделе рассмотрены основные вопросы техники и методики молекулярной спектроскопии, включая конкретные практические рекомендации, касающиеся оптимальных способов измерения спектров. Здесь же дано краткое описание важнейших новых и специальных методов спектрометрии. В конце учебника приведены Приложения, содержащие некоторые вспомогательные материалы, расширенный предметный указатель, список рекомендуемой литературы, которая может быть использована для более глубокого ознакомления с данным предметом, а также перечень основных буквенных обозначений и символов.

Настоящее учебное пособие предназначено в первую очередь для студентов-химиков, приступающих к изучению молекулярной спектроскопии. В связи с этим свою основную задачу автор видит в раскрытии физического смысла рассматриваемых в учебнике спектроскопических понятий, методов, явлений и закономерностей. По этой же причине автор избегает усложнения и загромождения материала математическими выкладками и сложными формулами.

Автор с признательностью примет любые пожелания и замечания, относящиеся к содержанию учебного пособия и способствующие его улучшению.

Н. Г. Бахшиев

Раздел I

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СПЕКТРОСКОПИИ

Глава 1. ПРЕДМЕТ «МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ»

§ 1.1. Краткий исторический очерк развития спектроскопии

Спектроскопия вообще и молекулярная спектроскопия в частности — это разделы физики, занимающиеся изучением закономерностей взаимодействия электромагнитной радиации с веществом, сопровождающегося процессами поглощения, излучения и рассеяния света. В качестве объектов спектроскопического исследования могут использоваться самые разнообразные вещества, находящиеся в любых агрегатных состояниях. В простейшем случае это разреженный газ, среднее расстояние между молекулами которого настолько велико, что их можно рассматривать изолированно друг от друга. В наиболее сложном случае это конденсированное тело, в котором каждая образующая его частица находится под влиянием сил межмолекулярного взаимодействия. Поэтому из спектроскопических данных можно получать информацию как о структуре и свойствах молекул, так и о силах межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, о строении вещества в целом.

В развитии спектроскопии как физического метода исследования вещества можно выделить два основных этапа — до и после 1913 г. Первый этап представляет собой период эмпирического накопления фактов (разложение белого света в спектр с помощью призмы — Ньютон, 1666 г.; наблюдение линий и полос поглощения — Волластон и Фраунгофер, 1802—1814 гг., и т. д.), установления многих фундаментальных феноменологических закономерностей (связь между поглощательной и излучательной способностью вещества — Кирхгоф, 1859 г.; влияние на спектральные линии внешних магнитных и электрических полей — Зееман, 1896; Штарк, 1913, и др.), а также попыток теоретического описания и интерпретации наблюдаемых зависимостей (классическая теория поглощения и дисперсии — вторая половина XIX в.; гипотеза квантов энергии — Планк, 1900 г., и т. д.).

Второй этап, начавшийся после формулировки Бором в 1913 г. его знаменитых квантовых постулатов и последовавшего за этим бурного развития квантовой теории, ознаменовался тем, что за этот период спектроскопия была поставлена на прочную научную

основу. Существенно, что значительный вклад в это внесли русские и в особенности советские ученые (Рождественский, Вавилов, Теренин и др.). Наряду со значительным развитием теоретических вопросов спектроскопии, которые, в свою очередь, привели к открытию ряда новых оптических эффектов (явление комбинационного рассеяния света — Мандельштам, Ландсберг, Раман, 1928 г.; явление генерации стимулированного излучения — 60-е годы XX в., и т. д.), последние десятилетия характеризуются большими достижениями прикладной спектроскопии и спектрального приборостроения. Все это создало предпосылки для весьма широкого внедрения спектроскопических методов исследования в самые различные разделы науки и практики. В настоящее время молекулярная спектроскопия является одним из важнейших и перспективных физических методов исследования вещества, что делает ее особенно эффективной при решении разнообразных задач современной химии.

§ 1.2. Стационарные состояния, уровни энергии и переходы между ними

Как уже отмечалось, современная спектроскопия целиком базируется на квантовой теории, в основе которой, в свою очередь, лежат фундаментальные квантовые законы, определяющие свойства атомов и молекул. В соответствии с первым постулатом Бора, любая атомная или молекулярная система является устойчивой лишь в определенных стационарных состояниях, которым отвечает некоторая дискретная (прерывная) или непрерывная последовательность энергии E системы. Любое изменение этой энергии связано со скачкообразным переходом системы из одного стационарного состояния в другое. Для конкретных систем последовательность значений E может быть либо целиком дискретной, либо целиком непрерывной, либо частично дискретной и частично непрерывной. По аналогии с понятием потенциальной энергии как энергии тела, поднятого на различные высоты (уровни), в квантовой механике и спектроскопии принят термин «уровень энергии» или «энергетический уровень». Это понятие легко интерпретировать графически (рис. 1.1). Самый нижний из присущих молекуле уровней энергии называют основным или нормальным, остальные — возбужденными уровнями.

Переходы атомной или молекулярной системы из одного стационарного состояния в другое связаны либо с получением, либо с отдачей этой системой энергии (это прямо следует из закона сохранения энергии). Такие переходы могут быть двоякого рода: 1) переходы радиационные, при которых атом или молекула поглощает, излучает или рассеивает электромагнитную радиацию, и 2) переходы нерadiационные (безызлучательные), при которых происходит непосредственный обмен энергией данной системы с какими-либо другими системами (столкновение молекулы с другой частицей, химическая реакция и т. д.). Описанные

процессы удобно изображать графически (рис. 1.2) с помощью стрелок — оптические переходы прямыми стрелками, а безызлучательные либо изогнутыми, либо волнистыми. Предметом изучения в спектроскопии служат преимущественно радиационные переходы, к которым относится второй постулат Бора. В соответствии с этим постулатом, электромагнитное излучение, связанное с переходом атомной или молекулярной системы из од-

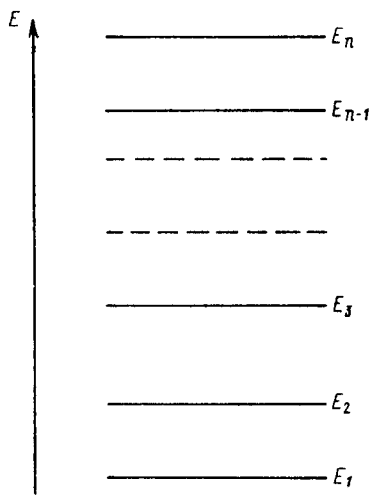


Рис. 1.1. Уровни энергии.

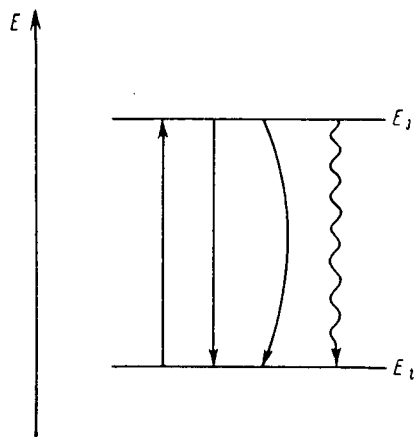


Рис. 1.2. Радиационные и безызлучательные переходы между энергетическими уровнями.

ного стационарного состояния в другое, является монохроматическим, причем его частота ν определяется соотношением

$$\nu_{ij} = \frac{E_i - E_j}{h}, \quad (1.1)$$

где h — постоянная Планка, а E_i и E_j — энергии комбинирующих уровней. Таким образом, условие частот Бора (1.1) позволяет найти первую важнейшую характеристику квантового перехода — положение соответствующей спектральной линии или полосы в шкале энергий переходов.

Имея в виду, что понятие о квантовых переходах является для спектроскопии одним из фундаментальных, можно дать в этой связи другое, более конкретное определение спектроскопии: спектроскопия — это физический метод исследования, который позволяет получать сведения о стационарных состояниях атомов и молекул на основании изучения переходов между этими состояниями. Действительно, как будет показано ниже, в зависимости от природы комбинирующих энергетических уровней при квантовых переходах может изменяться характер различных видов движения в молекуле: ее вращения как целого, взаимного расположения атомов (колебательное движение), распределения электронной плотности (движение электронов) и т. д.

§ 1.3. Спектры поглощения, излучения и рассеяния

Выше при рассмотрении переходов между энергетическими уровнями атома или молекулы ничего не говорилось о физическом смысле направления стрелок, описывающих эти переходы. Между тем этот вопрос имеет первостепенное значение. Действительно, если в процессе квантового перехода энергия передается от поля электромагнитной радиации к изучаемой системе, то энергия системы повышается, т. е. имеет место акт поглощения радиации атомом или молекулой. Наоборот, если при переходе происходит отдача кванта энергии системой электромагнитному полю, то имеет место акт излучения. Поглощение в схеме уровней, показанной на рис. 1.3, отмечено вертикальными стрелками, направленными вверх (ν_{ij}), а излучение — аналогичными стрелками, направленными вниз (ν_{ji}). Существенно при этом, что для

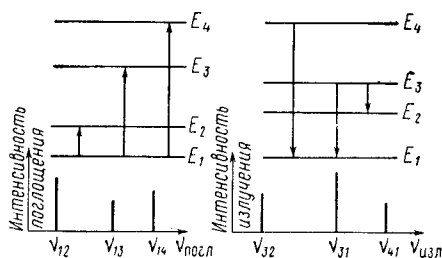


Рис. 1.3. Переходы между энергетическими уровнями, приводящие к образованию спектров поглощения ($\nu_{полл}$) и излучения ($\nu_{изл}$).

наблюдения процессов поглощения достаточно поместить исследуемое вещество в поле электромагнитной радиации соответствующей частоты, тогда как для наблюдения процессов излучения необходимо предварительно перевести часть молекул в возбужденные состояния (последнее может быть достигнуто как оптическим возбуждением, так и другими способами — электрический разряд, химическая реакция и т. д.).

Как уже отмечалось, помимо поглощения и излучения известны и другие виды радиационных переходов, приводящих, в частности, к явлению рассеяния электромагнитной радиации веществом. Сущность этого явления состоит в том, что любое вещество обладает способностью частично рассеивать падающую на него возбуждающую радиацию частоты ν_0 , причем среди рассеянных квантов присутствуют кванты не только частоты ν_0 , но и других частот (ν_c и ν_{ac}). Рассеяние, не сопровождающееся изменением энергии кванта, носит название упругого, или релеевского. Процессы, приводящие к рассеянию квантов, энергия которых отличается от возбуждающего, называют неупругим или комбинационным рассеянием. На схеме энергетических уровней (рис. 1.4) все указанные процессы обычно изображаются (в отличие от поглощения и излучения) прямыми наклонными стрелками.

Обратимся теперь к рассмотрению понятия о спектрах. В соответствии с вышеизложенным, вся совокупность переходов с нижних уровней на верхние (поглощение) и с верхних уровней на нижние (излучение) приводит к появлению соответственно спектров поглощения и излучения. Аналогичным путем происходит, как показано, образование спектров релеевского и комбинационного рассеяния. Таким образом, под спектром понимается распределение энергии, поглощаемой, излучаемой или рассеиваемой системой, в шкале частот или длин волн. Для иллюстрации на рис. 1.3 и 1.4 помимо уровней энергии и переходов между ними схематически представлен также вид спектров поглощения, излучения и рассеяния, отвечающих указанным переходам. Отметим, что показанные на рис. 1.4 частоты ν_c и ν_{ac} носят название соответственно стоксовских ($\nu_c < \nu_0$) и антистоксовских ($\nu_{ac} > \nu_0$) компонент комбинационного рассеяния.

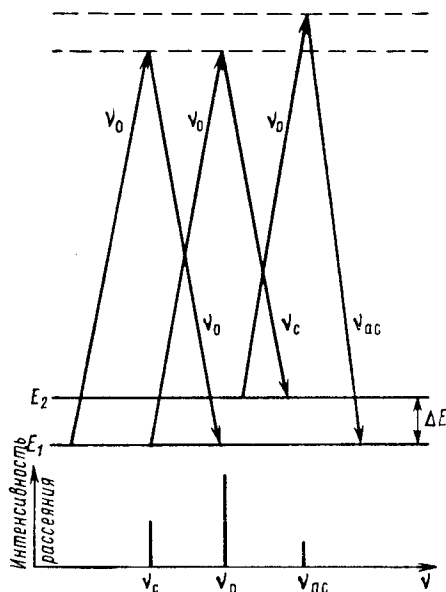


Рис. 1.4. Переходы между энергетическими уровнями, приводящие к образованию спектров релеевского (ν_0) и комбинационного (ν_c и ν_{ac}) рассеяния.

§ 1.4. Разделы спектроскопии, спектроскопические единицы измерения

Рассмотрим теперь способы изображения спектров, используемые в прикладной молекулярной спектроскопии. Очевидно, что в зависимости от расстояния между комбинирующими уровнями, зависящего главным образом от их природы, спектральная линия или полоса, отвечающая данному переходу, может попасть в принципе в любую область шкалы электромагнитных волн (рис. 1.5). При этом спектры молекул, связанные с переходами валентных электронов, колебаниями ядер и вращением молекулы как целого, располагаются в оптической области частот, тогда как спектры магнитного резонанса, например, попадают в радиочастотную область. Оптическую область принято подразделять на три части — инфракрасную, видимую и ультрафиолетовую, а инфракрасную и ультрафиолетовую, кроме того, на ближнюю и дальнюю (рис. 1.5). В соответствии с этим принято и спектроскопию делить на радиочастотную, инфракрасную, видимую,

ультрафиолетовую, рентгеновскую и γ -спектроскопию. Наряду с приведенной классификацией часто подразделяют спектроскопию по типу движения в молекуле, который она изучает, на вращательную, колебательную, электронную и т. п., имея в виду при этом, что вращательные полосы располагаются, как правило, в дальней инфракрасной, колебательные — в инфракрасной, а электронные — в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

При графическом изображении оптических спектров* по оси абсцисс откладывают либо частоту ν , что предпочтительнее,

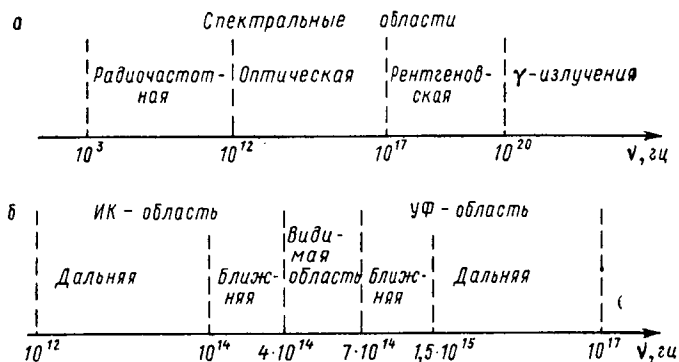


Рис. 1.5. Шкала электромагнитных волн (а) и оптическая область спектра (б).

либо длину волны света λ . На практике под частотой понимают, как правило, не обычную частоту колебания, измеряемую в герцах,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.2)$$

(где c — скорость света), а волновое число

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \quad (1.3)$$

которое для краткости также именуют частотой. Частоту (волновое число) измеряют обычно в обратных сантиметрах (см^{-1}), длину волны — в сантиметрах, нанометрах (нм), микронах (мкм), ангстремах (Å) и др.

Результаты исследования интенсивности излучения и рассеяния могут откладываться по оси ординат при построении соответствующих спектров в произвольных энергетических единицах. Однако наиболее распространенным является представление спектров излучения и рассеяния в виде так называемых относительных квантовых интенсивностей, пропорциональных относи-

* Вопрос об изображении спектров магнитного резонанса, мессбауэровских спектров и других мы коснемся ниже в соответствующих разделах книги.

тельному числу квантов различных частот, испускаемых или рассеиваемых системой в единицу времени. В принципе такой же способ изображения может быть использован и при построении спектров поглощения, однако на практике в этом случае поступают иначе. При этом базируются на основном спектрофотометрическом законе современной прикладной спектроскопии, который носит название закона Бугера—Ламберта—Бера. Согласно этому закону интенсивности монохроматических световых потоков, падающих на плоскопараллельный образец (J_0) и прошед-

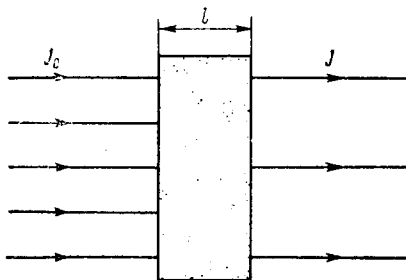


Рис. 1.6. Поглощение света в образце.

ших через него (J), связаны между собой следующим соотношением (рис. 1.6):

$$J = J_0 e^{-Kl} = J_0 e^{-\epsilon c_M l} = J_0 10^{-K_{10} l} = J_0 10^{-\epsilon_{10} c_M l}, \quad (1.4)$$

где K , K_{10} и ϵ , ϵ_{10} — соответственно коэффициенты поглощения и экстинкции изучаемого вещества; c_M — концентрация этого вещества, а l — толщина слоя*. Величина

$$T = \frac{J}{J_0} 100\% \quad (1.5)$$

носит название коэффициента пропускания, а величины

$$D = Kl = \epsilon c_M l = \ln \frac{1}{T}, \quad (1.6)$$

$$D_{10} = K_{10} l = \epsilon_{10} c_M l = \lg \frac{1}{T} \quad (1.7)$$

называются оптической плотностью образца. Именно приведенные величины (т. е. T , D , K или ϵ) откладываются в качестве меры поглощательной способности по оси ординат при построении спектров поглощения. Отметим в заключение, что в инфракрасной области для этой цели чаще используются значения T и D , тогда как в видимой и ультрафиолетовой — K и ϵ (иногда

* Вывод закона Бугера см. в Приложении I.

$\lg \varepsilon$). Сводка основных величин, с помощью которых принято характеризовать интенсивность поглощения, приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Основные единицы измерения, используемые
в абсорбционной спектроскопии

Термин	Символ	Определение
Пропускание	T	$T = J/J_0$
Поглощение	A	$A = 1 - T$
Оптическая плотность	D	$D = \lg 1/T$
	D_{10}	$D_{10} = \lg 1/T$
Коэффициент поглощения	K	$K = D/l$
	K_{10}	$K_{10} = D_{10}/l$
Коэффициент экстинкции	ε	$\varepsilon = K/c_M$
	ε_{10}	$\varepsilon_{10} = K_{10}/c_M$
Молекулярный коэффициент поглощения	K_M	$K_M = K'N$
	K_{M10}	$K_{M10} = K_{10}/N$

Примечание. N — число поглощающих молекул в единице объема.

Глава 2. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

§ 2.1. Невырожденные и вырожденные уровни энергии

В связи с тем, что понятие о стационарных состояниях и энергетических уровнях является одной из физических основ спектроскопии, представляется необходимым несколько подробнее остановиться на их особенностях. Все энергетические уровни атомов и молекул подразделяются на две группы — вырожденные и невырожденные. В тех случаях, когда данному значению энергии E соответствует одно вполне определенное стационарное состояние (характеризуемое совокупностью физических признаков — распределением электронной плотности, длинами связей и др.), такой энергетический уровень называют невырожденным. Если же указанному выше значению E отвечают два и более (в общем случае g) стационарных состояний, отличающихся какими-либо свойствами (кроме энергии!), то такой энергетический уровень называют вырожденным со степенью вырождения g .

Примером системы с невырожденными уровнями служит система с одной степенью свободы, совершающая гармонические колебания (приближенно — двухатомная молекула). Колебательные уровни такой системы характеризуются значениями $g = 1$. Типичным примером системы с вырожденными уровнями яв-

ляется электрон, движущийся в центральном поле сил (атом H, ион H_2^+ и т. д.). Ввиду наличия у электрона спина ($s = +1/2$, $-1/2$) и возможности разной ориентации последнего относительно какого-либо выделенного направления энергетические уровни такой системы двукратно вырождены, т. е. для них $g=2$.

При наличии дополнительного взаимодействия (например, при наложении внешнего магнитного поля, влиянии поля кристаллической решетки и т. д.) может происходить снятие вырождения, приводящее к расщеплению соответствующего энергетического уровня атома или молекулы на несколько (в общем случае g) компонент. Величину g называют еще статистическим весом уровня, поскольку эта величина играет важную роль в статистической физике. Явление вырождения энергетических уровней тесно связано со свойствами симметрии молекул и волновых функций, а также с законом квантования моментов количества движения и их проекций.

§ 2.2. Населенность энергетических уровней

Важнейшей характеристикой энергетических уровней является их населенность, определяемая распределением молекул по величине энергии E . Если в единице объема изучаемого вещества содержится N молекул, то все они в каждый момент распределены определенным образом по соответствующим уровням энергии (см., например, рис. 1.1), причем выполняется условие (n — число уровней)

$$N_1 + N_2 + \dots + N_n = N. \quad (1.8)$$

Разделив обе части (1.8) на N , имеем

$$\sum_i \rho_i = 1, \quad (1.9)$$

где

$$\rho_i = \frac{N_i}{N}. \quad (1.10)$$

Совокупность значений ρ_i , определяющих долю молекул, находящихся в том или ином энергетическом состоянии, носит название функции распределения молекул по уровням. Как легко видеть, функция распределения нормируется на единицу.

Формула (1.9) применима не только к дискретной системе уровней, но может быть распространена и на случай непрерывной последовательности значений энергии. При этом выражение (1.9) записывается в виде

$$\rho(E) dE = \frac{dN(E)}{N}. \quad (1.11)$$

Здесь $dN(E)$ — число молекул, обладающих энергиями в интервале от E до $E + dE$; $\rho(E)$ — функция распределения для

непрерывных значений энергии. Условие нормировки имеет в этом случае вид

$$\int \rho(E) dE = 1. \quad (1.12)$$

Все виды распределений можно разделить на две основные группы — равновесные и неравновесные. Равновесные распределения осуществляются, строго говоря, только в условиях термодинамического равновесия между веществом и полем излучения, благодаря чему этот вид распределения играет, в частности, важную роль при изучении спектров теплового испускания. Вместе с тем на практике равновесные (точнее квазиравновесные) распределения, как правило, реализуются также при исследовании спектров поглощения и люминесценции. В последнем случае предусматривается, что интенсивность внешнего источника радиации, используемого для наблюдения процессов поглощения или для возбуждения свечения, является незначительной. В соответствии с этим неравновесные распределения имеют место в тех случаях, когда на изучаемую молекулярную систему действуют внешние источники возбуждения большой мощности. Так, например (см., рис. 1.3), если до возбуждения распределение частиц по уровням было равновесным, то в результате действия интенсивного облучения на какой-либо частоте оно может измениться за счет происходящих радиационных переходов, причем характер этого изменения полностью определяется условиями оптического возбуждения (мощностью, длительностью и спектральным составом). Таким образом, равновесные функции распределения зависят только от свойств изучаемых молекул и температуры, тогда как неравновесные, кроме того, — от характеристик интенсивных внешних источников возбуждения.

Имея в виду, что равновесные и квазиравновесные функции распределения играют важную роль в спектроскопии, рассмотрим для примера такую функцию, относящуюся к дискретной системе энергетических уровней. В соответствии с основными положениями статистической физики указанная функция записывается в виде

$$\rho_i = C(T) g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (1.13)$$

где g_i — статистический вес (или степень вырождения) уровня с энергией E_i , а $C(T)$ — нормировочный множитель, причем

$$C(T) = \frac{1}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}. \quad (1.14)$$

Ниже мы неоднократно будем обращаться к формуле (1.13) при решении различных спектроскопических задач.

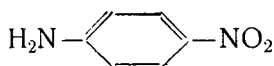
§ 2.3. Физико-химические свойства молекул в различных стационарных состояниях

Говоря о характеристиках стационарных состояний, нельзя хотя бы коротко не коснуться вопроса о физических и химических свойствах молекул в этих состояниях. Наиболее существенным является при этом то обстоятельство, что переход молекулы из одного стационарного состояния в другое сопровождается большим или меньшим изменением всей совокупности ее физико-химических параметров. По существу в результате такого перехода неизменным остается только число ядер и электронов, а также последовательность соединения атомов в молекуле, тогда как, например, дипольный момент, поляризуемость, распределение электронной плотности, реакционная способность, свойства симметрии и другие характеристики могут претерпеть весьма существенные изменения. Так, молекула HCN, являющаяся в основном состоянии линейной, становится изогнутой, т. е. понижает свою симметрию, при переходе в некоторые возбужденные электронные состояния.*

Рассмотрим для примера вопрос об электрических свойствах молекул. Известно, что для системы, обладающей n энергетическими уровнями, матрица электрического дипольного момента записывается в виде

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \mu_{13} & \dots & \mu_{1n} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \mu_{23} & \dots & \mu_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mu_{n1} & \mu_{n2} & \mu_{n3} & \dots & \mu_{nn} \end{vmatrix} \quad (1.15)$$

При этом диагональные элементы матрицы (μ_{ii}) представляют собой моменты молекулы в соответствующих стационарных состояниях, а недиагональные (μ_{ij}) — дипольные моменты перехода из одного состояния в другое (см. гл. 3). Как показывают результаты изучения электрических свойств молекул, переход в возбужденные колебательные и особенно электронные состояния приводит во многих случаях к резкому изменению величины дипольных моментов. Так, у молекулы паранитроанилина



дипольный момент в основном состоянии (μ_{11}) равен примерно 6Д ($\sim 20 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), а в первом возбужденном электронном состоянии — около 15Д ($\sim 50 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Кроме того, в результате оптического возбуждения заметно меняется (возрастает) поляризуемость, а также реакционная способность

* Вопрос о свойствах симметрии равновесной конфигурации молекул подробнее рассмотрен в Приложении II.

указанной молекулы. Число примеров, свидетельствующих о значительном отличии физико-химических свойств молекул в различных стационарных состояниях, может быть существенно умножено (см. гл. 15).

§ 2.4. Квантование моментов количества движения и их проекций

Особенно большое значение для молекулярной спектроскопии имеет вопрос о векторе момента количества движения $\mathbf{J}$ системы и законах его квантования*. Каждому стационарному состоянию атома или молекулы отвечает вполне определенная величина этого момента и его проекций J_z на некоторое выделенное направление z (например, на направление внешнего электрического или магнитного поля). Для свободной системы квантуется квадрат вектора момента, причем закон квантования записывается в виде

$$\mathbf{J}^2 = J(J+1), \quad (1.16)$$

где J — квантовое число, значения которого равны последовательным целым и полуцелым числам, т. е.

$$J=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (1.17)$$

Для различных квантовых систем и их энергетических состояний квантовые числа J являются либо целыми, либо полуцелыми в зависимости от числа частиц в системе и их свойств.

Закон квантования проекции механического момента имеет вид

$$J_z = m_J, \quad (1.18)$$

где m_J — магнитное квантовое число, принимающее $2J+1$ значений (от J до $-J$), отличающихся друг от друга на единицу, т. е.

$$m_J = J, J-1, J-2, \dots, -J+1, -J. \quad (1.19)$$

Для примера на рис. 1.7 показаны графически законы квантования для $J=1$ и 2. Существенно отметить при этом, что в законе квантования проекции момента количества движения заложен физический смысл вырождения энергетических уровней. Действительно, уровень энергии с заданным значением J всегда вырожден, причем степень вырождения $g_J = 2J+1$.

* Строго говоря, вектор момента количества движения равен $\hbar \mathbf{J} = \hbar/2\pi \mathbf{J}$.

Глава 3. ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ УРОВНЯМИ ЭНЕРГИИ И ПРАВИЛА ОТБОРА

§ 3.1. Вероятности поглощения и излучения. Спонтанные и вынужденные переходы

Как уже отмечалось, условие частот Бора (1.1) позволяет найти спектральное положение линии или полосы, отвечающих данному энергетическому переходу. Обратимся теперь к рассмотрению следующего фундаментального вопроса спектроскопии — вопроса о вероятностях переходов между уровнями, непосредственно определяющих вторую (после частоты) важнейшую характеристику спектральной полосы — ее интенсивность.

Пусть E_1 и E_2 — два любых уровня энергии изолированной молекулы (рис. 1.8), заселенность которых равна соответственно N_1 и N_2 . Общее число частиц, совершающих за время dt переход с поглощением ($1 \rightarrow 2$), запишется в виде

$$dN_{12} = a_{12} N_1 dt. \quad (1.20)$$

При этом будет поглощена энергия

$$dW_{\text{погл}} = h\nu_{12} dN_{12} = a_{12} N_1 h\nu_{12} dt. \quad (1.21)$$

Легко видеть, что коэффициент

$$a_{12} = \frac{dN_{12}}{N_1 dt}$$

представляет собой отношение числа частиц, совершивших за единицу времени переход $1 \rightarrow 2$, к общему числу частиц в состоянии 1, т. е., иными словами, вероятность перехода с поглощением одной частицы за указанное время. Совершенно аналогично можно получить для испускания

$$dN_{21} = f_{21} N_2 dt, \quad (1.22)$$

$$dW_{\text{изл}} = h\nu_{21} dN_{21} = f_{21} N_2 h\nu_{21} dt, \quad (1.23)$$

откуда

$$f_{21} = \frac{dN_{21}}{N_2 dt}, \quad (1.24)$$

где f_{21} — вероятность перехода с излучением.

Проанализируем вопрос о вероятностях переходов между уровнями более подробно, воспользовавшись для этой цели впервые введенным Эйнштейном в 1917 г. представлением о так называемых спонтанных и вынужденных переходах, которое является в настоящее время общепризнанным. Если в какой-то момент времени t молекула находится в состоянии 2, то за последующий отрезок времени dt она либо останется в этом состоянии, либо перейдет на нижний уровень с излучением (для

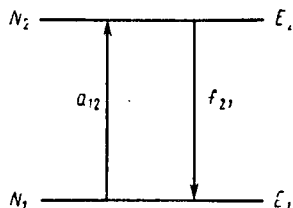


Рис. 1.8. Вероятности переходов между энергетическими уровнями.

простоты мы не принимаем здесь во внимание безызлучательные переходы). В отсутствие внешних воздействий (источника электромагнитной радиации) такой переход происходит под влиянием каких-то внутренних причин и называется поэтому самопроизвольным или спонтанным. Поскольку этот процесс является случайным, нельзя с достоверностью сказать, произойдет ли он в течение указанного промежутка времени именно в данной молекуле, однако можно найти его вероятность. Эйнштейн назвал эту величину вероятностью спонтанного перехода A_{21} , полагая, что она не зависит от времени, а также от наличия внешних электромагнитных полей.

Наряду со спонтанными в молекуле могут иметь место и вынужденные переходы. К числу таких переходов относятся, в частности, переходы с поглощением, для наблюдения которых, как уже отмечалось, необходимо воздействовать на систему внешним световым полем. Согласно Эйнштейну, вероятность перехода с поглощением записывается в виде

$$a_{12} = B_{12}u_\nu, \quad (1.25)$$

где u_ν — объемная спектральная плотность радиации, действующей на молекулу, а B_{12} — так называемый коэффициент Эйнштейна для поглощения, определяемый свойствами исследуемой молекулы. При таком подходе свойства молекулы описываются с квантовой, а свойства поля излучения — с классической точек зрения. По аналогии с поглощением возможны также вынужденные переходы с верхних уровней на нижние, т. е. переходы с излучением, вероятность которых равна

$$a_{21} = B_{21}u_\nu, \quad (1.26)$$

где B_{21} — коэффициент Эйнштейна для вынужденного излучения. Таким образом, окончательно полная вероятность излучения f_{21} записывается через соответствующие коэффициенты Эйнштейна в виде

$$f_{21} = A_{21} + B_{21}u_\nu. \quad (1.27)$$

§ 3.2. Связь между коэффициентами Эйнштейна для случая изолированных молекул и дискретных уровней

Введение понятия о спонтанных и вынужденных переходах оказалось чрезвычайно плодотворным, что полностью подтвердилось дальнейшим развитием науки. Достаточно указать, например, что в выражениях (1.25)—(1.27) заключен целый ряд важнейших оптических и спектроскопических явлений и закономерностей, обнаруженных в последующие годы, включая возможность усиления и генерации электромагнитного излучения веществом при инверсной населенности уровней. Существенно также, что на основе этих представлений был в свое время дан строгий и изящный вывод выражения для спектральной плотности теплового излучения абсолютно черного тела (см. Приложение III),

причем в процессе вывода удалось установить общие соотношения между коэффициентами A_{21} , B_{21} и B_{12} , имеющие вид

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}, \quad (1.28)$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu_{21}^3}{c^3}, \quad (1.29)$$

где g_1 и g_2 — статистические веса уровней 1 и 2.

Используя (1.29), можно переписать (1.27) в форме

$$f_{21} = B_{21} \left(\frac{8\pi h \nu_{21}^3}{c^3} + u_\nu \right). \quad (1.30)$$

Анализ соотношения (1.30) показывает, что при обычных условиях (малые интенсивности облучения u_ν) вероятность f_{21} практически полностью определяется процессами спонтанного испускания. Вместе с тем в мощных электромагнитных полях вероятность вынужденного излучения может стать не только соизмеримой, но и существенно превосходящей величину A_{21} . В последнем случае в системе преобладают процессы вынужденного испускания, что имеет место, например, в оптических квантовых генераторах (лазерах).

Отметим в заключение, что формулы (1.28) и (1.29) относятся, строго говоря, только к изолированным молекулам и дискретным уровням энергии. Более общие соотношения между спектральными плотностями коэффициентов Эйнштейна для конденсированных сред и уровней конечной ширины будут приведены в гл. 11.

§ 3.3. Классическая и квантовая теории поглощения и излучения

Соотношения (1.25) — (1.30) относятся к числу наиболее фундаментальных соотношений современной физики, на которых, как показано выше, базируется, в частности, квантовомеханическая теория поглощения и излучения (теории рассеяния мы коснемся ниже в гл. 8). Вообще говоря, строгое рассмотрение вопроса о взаимодействии света с веществом может быть получено в рамках квантовой электродинамики, принимающей во внимание как квантовые свойства молекул, так и квантовые свойства поля. К сожалению, однако, практическая невозможность найти точные решения основных уравнений квантовой оптики и необходимость пользоваться теорией возмущений пока сильно ограничивают область ее применения. Поэтому в подавляющем большинстве современных спектроскопических исследований (как экспериментальных, так и теоретических) в основу рассмотрения кладутся квантовомеханические представления, в которых, как уже отмечалось, свойства атомов и молекул описываются с квантовой, а свойства электромагнитного поля с классической точек зрения. Следует подчеркнуть в связи с этим, что в настоящее время нет известных оптических и спектроскопических фактов

(включая нелинейные явления), которые не могли бы быть интерпретированы в рамках квантовомеханической теории взаимодействия света с веществом, т. е. при использовании соотношений (1.25) — (1.30).

Наряду с квантовыми представлениями до сих пор в спектроскопии находит широкое применение классическая теория поглощения и излучения, позволяющая во многих случаях достаточно наглядно и просто описать, а иногда и объяснить изучаемые явления. Напомним, что в указанной теории реальные центры, поглощающие, излучающие и рассеивающие электромагнитную радиацию, моделируются классическим затухающим осциллятором, обладающим зарядом e и массой m . При этом характеристики поглощения получаются в результате рассмотрения вынужденных колебаний осциллятора

$$m\ddot{r} + 2\gamma m\dot{r} + kr = e\mathcal{E} = e\mathcal{E}_0 \cos(\omega t + \delta), \quad (1.31)$$

а характеристики излучения и рассеяния — из анализа соответствующего уравнения свободных колебаний

$$m\ddot{r} + 2\gamma_0 m\dot{r} + kr = 0. \quad (1.32)$$

Здесь γ и γ_0 — постоянные затухания осциллятора; k — силовая постоянная (постоянная квазиупругой силы, возвращающей систему в положение равновесия); r — смещение заряда при колебаниях ($\dot{r} = \partial r / \partial t$, $\ddot{r} = \partial^2 r / \partial t^2$); ω — циклическая частота светового поля, δ — его фаза; $\mathcal{E}$ и $\mathcal{E}_0$ — напряженность и амплитуда электрического вектора световой волны.

Как показывает практика, в целом ряде вопросов результаты, вытекающие из классической и квантовой теории, оказываются формально очень близкими (иногда с точностью до постоянных множителей), хотя физический смысл закономерностей может зачастую существенно различаться. Это обстоятельство, на которое обратили внимание уже давно и которое безусловно не является случайным, нашло отражение в так называемом принципе соответствия между выводами классической и квантовой теории. Указанный принцип, базирующийся на весьма общих соображениях, касающихся области применимости классической теории, позволяет сформулировать условия, при которых соотношения, полученные в рамках одной теории, переходят в выражения другой. Тем самым появляется возможность получать достаточно общие и строгие физические результаты сравнительно простым и наглядным путем. Ниже мы неоднократно будем с целью экономии места пользоваться этим распространенным и эффективным приемом.

Попытаемся с помощью принципа соответствия установить, какими физическими молекулярными параметрами определяются коэффициенты Эйнштейна для поглощения и излучения, от-

вещающие электрическим дипольным переходам *. С этой целью рассмотрим вытекающую из классической теории известную формулу для интенсивности излучения

$$\bar{W}_{\text{изл}} = \frac{e^2 \omega^4}{3c^3} |a_0|^2 = \frac{\omega^4}{3c^3} |p_0|^2, \quad (1.33)$$

характеризующую среднее количество энергии, испускаемой классическим осциллятором в единицу времени. Здесь a_0 и p_0 — соответственно амплитуды колебания и электрического дипольного момента классического осциллятора. С другой стороны, по квантовой теории, число фотонов, испускаемое реальной молекулой в единицу времени на той же частоте при энергии излучения $\bar{W}_{\text{изл}}$ равно

$$\frac{\bar{W}_{\text{изл}}}{h\nu_{jk}} = \frac{16\pi^4}{3hc^3} \nu_{jk}^3 |p_0|^2. \quad (1.34)$$

Кроме того, согласно принципу соответствия необходимо для получения соотношений квантовой теории заменить p_0 в формуле (1.34) на $2\mu_{jk}$, где μ_{jk} — матричный элемент дипольного момента, характеризующий переход $j \rightarrow k$ (см. матрицу (1.15)). При этом получаем

$$\frac{\bar{W}_{\text{изл}}}{h\nu_{jk}} = A_{jk} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{jk}^3 |\mu_{jk}|^2. \quad (1.35)$$

Аналогичным путем нетрудно показать, что

$$B_{jk} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{jk}|^2. \quad (1.36)$$

Таким образом, коэффициенты Эйнштейна непосредственно определяются фундаментальными физическими параметрами молекул — квадратами модулей соответствующих матричных элементов дипольного момента.

Остановимся на этом несколько подробнее, ограничившись для простоты случаем невырожденных уровней. В квантовой механике значение μ_{jk} представляет собой по физическому смыслу амплитуду матричного элемента дипольного момента, взятого по волновым функциям исходного и конечного состояний, зависящим от времени. Указанный матричный элемент равен

$$\int \psi_j^*(x, t) \mu(x) \psi_k(x, t) dx, \quad (1.37)$$

где x — совокупность координат частиц, от которых зависят волновые функции и дипольный момент. Представляя волновые

* Здесь и ниже речь будет идти именно о таких переходах, которые ответственны за подавляющее большинство наблюдаемых на опыте полос в спектрах реальных систем. Как известно, магнитным дипольным, электрическим квадрупольным и другим типам переходов соответствуют линии и полосы весьма малой интенсивности.

функции комбинирующих стационарных состояний в виде

$$\begin{aligned}\psi_j(x, t) &= \psi_j(x) \exp\left(-2\pi i \frac{E_j}{h} t\right), \\ \psi_k(x, t) &= \psi_k(x) \exp\left(-2\pi i \frac{E_k}{h} t\right),\end{aligned}\quad (1.38)$$

имеем вместо (1.37)

$$\left[\exp\left(2\pi i \frac{E_j - E_k}{h} t\right)\right] \int \psi_j^*(x) \mu(x) \psi_k(x) dx, \quad (1.39)$$

т. е. этот матричный элемент изменяется во времени с частотой, отвечающей условию частот Бора для данного перехода, а его амплитуда равна

$$\mu_{jk} = \int \psi_j^*(x) \mu(x) \psi_k(x) dx. \quad (1.40)$$

Именно эта величина, зависящая только от координат частиц и не зависящая от времени, определяет коэффициенты Эйнштейна, т. е. в конечном счете вероятности квантовых переходов. Таким образом, на основе квантовомеханических представлений удастся не только установить физический смысл коэффициентов Эйнштейна, но и обосновать упоминавшееся выше допущение об их независимости от времени.

§ 3.4. Длительность возбужденного состояния

Одним из важных спектроскопических параметров является средняя длительность возбужденного состояния τ_e , получаемая из закона затухания свечения (или убыли числа возбужденных молекул) при спонтанных переходах. В этих условиях число молекул, переходящих за время dt из состояния 2 в состояние 1 (см. рис. 1.8), определяется формулой

$$-dN_2 = A_{21} N_2 dt, \quad (1.41)$$

в которой знак минус характеризует убыль молекул в состоянии 2 (состояние 1 является основным). Интегрируя (1.41), имеем

$$N_2 = N_2^0 \exp(-A_{21}t), \quad (1.42)$$

где N_2^0 — число молекул, находившихся в возбужденном состоянии при $t=0$, откуда получаем для закона затухания свечения

$$W_{\text{изл}} = W_{\text{изл}}^0 \exp(-A_{21}t). \quad (1.43)$$

Таким образом, при учете только спонтанных переходов интенсивность свечения убывает со временем по экспоненциальному закону (рис. 1.9), что действительно наблюдается на опыте.

По определению средняя длительность возбужденного состояния задается выражением

$$\tau_e = \frac{\int_0^{\infty} t A_{21} N_2 dt}{N_2^0} = A_{21} \int_0^{\infty} t e^{-A_{21} t} dt, \quad (1.44)$$

откуда следует

$$\tau_e = \frac{1}{A_{21}}, \quad (1.45)$$

$$W_{\text{изл}} = W_{\text{изл}}^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right), \quad (1.46)$$

где τ_e — время, в течение которого интенсивность свечения (или число молекул в состоянии 2) уменьшается в e раз.

Попытаемся рассмотреть вопрос о закономерностях свечения также с классической точки зрения. Если учесть, что полная энергия классического осциллятора равна

$$W = \frac{m\omega^2}{2} |a_0|^2, \quad (1.47)$$

а энергия, теряемая им на излучение в единицу времени

$$-\frac{dW}{dt} = \overline{W}_{\text{изл}}, \quad (1.48)$$

определяется формулой (1.33), то, комбинируя (1.33), (1.47) и (1.48), легко получить

$$-\frac{dW}{W} = -\frac{2\omega^2 e^2}{3mc^3} dt = -\gamma_0 dt, \quad (1.49)$$

откуда после интегрирования имеем

$$W_{\text{изл}} = W_{\text{изл}}^0 \exp(-\gamma_0 t) = W_{\text{изл}}^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right), \quad (1.50)$$

где

$$\tau_e = \frac{1}{\gamma_0}. \quad (1.51)$$

Нетрудно видеть, что соотношения (1.50) по форме совершенно аналогичны выражениям (1.43) и (1.46), причем роль величины A_{21} играет в классических формулах постоянная затухания γ_0 .

Таким образом, в рассмотренном случае квантовая и классическая теории приводят к полному аналитическому подобию законов затухания свечения, что служит еще одним проявлением упоминавшегося выше принципа соответствия. Однако при этом необходимо иметь в виду, что физический смысл полученного результата в обеих теориях совершенно различен. Действительно, в классической теории формула (1.50) описывает затухание свечения каждой из излучающих свет молекул. Иными словами,

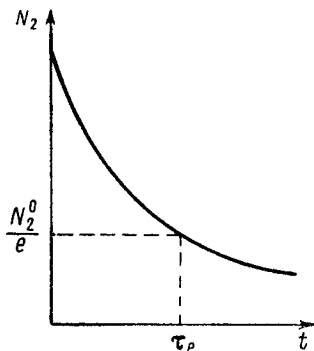


Рис. 1.9. Кривая убыли числа возбужденных молекул при спонтанных переходах.

в этой теории свечение всего ансамбля молекул и каждой отдельной частицы, образующей ансамбль, изменяется со временем одинаковым образом. В противоположность этому при квантовом рассмотрении исходят из того, что элементарный акт излучения в каждой молекуле происходит практически мгновенно, а экспоненциальный закон затухания свечения всего ансамбля обусловлен статистическим характером процессов излучения большого числа частиц.

§ 3.5. Физический смысл правил отбора для электрических дипольных переходов

Обратимся теперь к краткому рассмотрению основных правил отбора, определяющих, будет ли данный переход между какой-либо парой уровней разрешен или запрещен. Остановимся сначала на правилах отбора по симметрии. В основе этих правил лежит представление о двух противоположных типах симметрии квантовых систем, различие которых можно охарактеризовать в общем виде знаками «+» и «—». Последнее, в свою очередь, определяется различным поведением волновых функций, описывающих данное состояние, при операциях симметрии — волновая функция Ψ при этом либо сохраняет знак (тип симметрии «+»), либо меняет его (тип симметрии «—»). Указанное свойство непосредственно вытекает из условия неизменности квадрата модуля $|\Psi|^2$ волновой функции, описывающего, в частности, распределение электронной плотности в молекуле. При любой операции симметрии волновая функция, вообще говоря, изменяется и переходит в новую функцию Ψ' , однако $|\Psi'|^2 = |\Psi|^2$, т. е. $\Psi' = C\Psi$, где $|C| = 1$. Повторяя операцию симметрии, мы, очевидно, получим систему в исходном состоянии Ψ . Нетрудно видеть, что $\Psi'' = C\Psi' = C^2\Psi$, откуда $C = \pm 1$, т. е. $\Psi' = \pm\Psi$.

Правила отбора по симметрии получаются из рассмотрения свойств дипольных моментов перехода или их составляющих по осям молекулярной системы координат. В основе правил отбора лежит представление об инвариантности соответствующего матричного элемента, т. е. его неизменности при операциях симметрии. Если при известных волновых функциях $\Psi_j(x)$ и $\Psi_k(x)$ матричный элемент, определяемый формулой (1.40), не меняет знака при операции симметрии (т. е. $\mu_{jk} \rightarrow \mu_{jk}$), то такой переход разрешен. Если же в этом случае происходит изменение знака ($\mu_{jk} \rightarrow -\mu_{jk}$), то $\mu_{jk} \equiv 0$, и данный переход запрещен по симметрии. Из приведенных соображений следует, например, что если величина $\mu(x)$ не меняет знака при операции симметрии, то обе волновые функции Ψ_j и Ψ_k должны при этой операции либо сохранять, либо менять знак. Если же, наоборот, $\mu(x)$ меняет знак, то одна из волновых функций должна сохранять, а другая менять знак. В первом случае согласно вышеизложенному комбинируют состояния одного типа симметрии, а во втором — противоположного.

Весьма важное значение в спектроскопии имеют также правила отбора для квантовых чисел J и m_J , характеризующих момент количества движения молекулы и его проекции. Для дипольных переходов указанные правила отбора имеют вид

$$\begin{aligned}\Delta J &= 0, \pm 1, \\ \Delta m_J &= 0, \pm 1.\end{aligned}\quad (1.52)$$

Физический смысл этих правил заключается в выполнении закона сохранения момента количества движения для системы «молекула—фотон». При дипольных переходах испускаются кванты света с моментом количества движения $1 = \hbar$. Поэтому для поглощения (переход $j \rightarrow k$) должно выполняться условие

$$J_j + 1 = J_k, \quad (1.53)$$

а для испускания (переход $k \rightarrow j$) условие

$$J_k = J_j + 1, \quad (1.54)$$

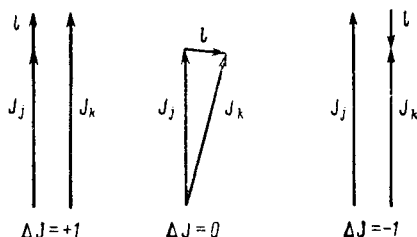


Рис. 1.10. Изменение момента количества движения молекулы при дипольных переходах.

где J_j и J_k — моменты количества движения молекулы в основном и возбужденном состояниях. Сказанное иллюстрируется рис. 1.10, на котором приведены соответствующие векторные построения для всех трех случаев: $\Delta J = +1, 0$ и -1 . Из этих построений сразу видно, что имеет место дополнительное правило отбора, запрещающее переход между состояниями, для которых $J_j = J_k = 0$.

В заключение необходимо отметить, что рассмотренные выше два типа правил отбора являются независимыми, благодаря чему переход может быть запрещен вследствие действия правил только одного типа. Хотя приведенные правила отбора достаточно строги, на практике нередки случаи, когда они в той или иной степени нарушаются. Так, например, подобные явления имеют место в молекулах, характеризующихся сильным спин-орбитальным взаимодействием.

Глава 4. ФОРМА, ПОЛОЖЕНИЕ И ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ

§ 4.1. Естественная ширина уровней энергии. Контурные спектральных линий и полос

До сих пор мы рассматривали преимущественно дискретные энергетические уровни, отвечающие строго определенным энергиям системы E , а квантовые переходы считали в соответствии с (1.1) строго монохроматическими. В действительности каждый

реальный уровень энергии характеризуется некоторой шириной δE , а каждый квантовый переход и соответствующая ему спектральная полоса не являются монохроматическими, занимая в спектре некоторый интервал частот $\delta \nu$. При этом (рис. 1.11)

$$\delta E_{ij} \approx \delta E_i + \delta E_j, \quad (1.55)$$

$$\delta \nu_{ij} = \frac{\delta E_{ij}}{h}. \quad (1.56)$$

Ширину уровней и спектральных полос покоящейся свободной квантовой системы называют естественной шириной. Легко показать, что эта величина определяется конечностью времени пребывания молекулы в различных энергетических состояниях.

Воспользуемся для этой цели известным квантовомеханическим соотношением неопределенности для времени и энергии

$$\delta E \cdot \delta t \sim \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad (1.57)$$

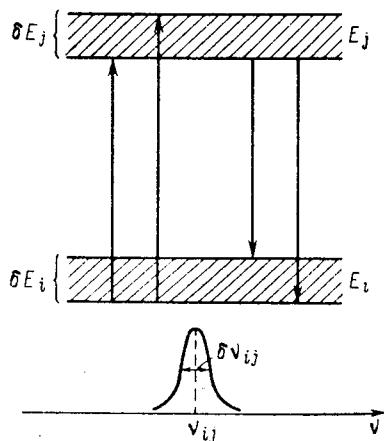


Рис. 1.11. Переходы между энергетическими уровнями, обладающими конечной шириной.

в котором δt представляет собой время пребывания системы в каком-либо состоянии, а δE характеризует интервал возможных энергий этой системы. Из (1.57) непосредственно вытекает, что уровень будет бесконечно узким только при $\delta t \rightarrow \infty$ (такой является естественная ширина основного или нормального состояния молекулы). Напротив, естественная ширина возбужденных

уровней, характеризуемых малыми значениями δt , может быть, очевидно, достаточно большой.

В соответствии с вышеизложенным можно принять $\delta t \sim \tau_e$, откуда имеем для каждого уровня

$$\delta E_i \sim \frac{\hbar}{\tau_{ei}} = \frac{h}{2\pi\tau_{ei}} \quad (1.58)$$

и для перехода $i \rightarrow j$

$$\delta \nu_{ij} \sim \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_{ei}} + \frac{1}{\tau_{ej}} \right), \quad (1.59)$$

где τ_{ei} и τ_{ej} — средние длительности состояний i и j . Поскольку значения τ_{ei} и τ_{ej} определяются, в свою очередь, вероятностями спонтанных переходов A_i и A_j , можно представить (1.59) в форме

$$\delta \nu_{ij} \sim \frac{1}{2\pi} (A_i + A_j). \quad (1.60)$$

При этом необходимо иметь в виду, что если с данного уровня i (или j) возможны несколько переходов с излучением на нижележащие уровни m (или n), то вероятности A_i и A_j представляют собой суммы вероятностей переходов $i \rightarrow m$ ($j \rightarrow n$)

$$A_i = \sum_m A_{im},$$

$$A_j = \sum_n A_{jn}, \quad (1.61)$$

где суммирование проводится по всем состояниям m (n), комбинирующим с исходными i (j) (рис. 1.12). В связи с этим выражение (1.60) переписывается окончательно в виде

$$\delta\nu_{ij} \sim \frac{1}{2\pi} \left(\sum_m A_{im} + \sum_n A_{jn} \right). \quad (1.62)$$

Необходимо особо подчеркнуть важность соотношений (1.61) и (1.62), из которых вытекает целый ряд интересных физических следствий, касающихся относительной интенсивности, ширины и некоторых других характеристик спектральных полос, обусловленных переходами в системе из нескольких уровней энергии. Так, например, в соответствии с (1.61) и (1.43) законы затухания свечения на частотах ν_{i1} , ν_{i2} , ν_{i3} и т. д. (см. рис. 1.12) являются одинаковыми и определяются величиной A_i , поскольку исходным для указанных переходов является один и тот же уровень i . В то же время интенсивности полос рассматриваемых переходов различны, поскольку они пропорциональны соответствующим вероятностям A_{i1} , A_{i2} , A_{i3} и т. д. Этот результат, являющийся принципиальным следствием статистического квантовомеханического рассмотрения задачи и полностью подтверждающийся на практике, не может быть получен в рамках классической теории, т. е. при использовании соотношений (1.47) — (1.51).

Приведенные соотношения (1.55) — (1.62), вскрывая качественно физическую природу естественного уширения уровней и давая возможность оценить ширину спектральных полос, не позволяют вместе с тем описать контур этих полос. Указанный вопрос может быть рассмотрен различными путями, самый простой из которых состоит в использовании классических представлений. При этом в результате решения уравнения (1.31) получается, в частности, следующее выражение для количества энергии, поглощаемой классическим затухающим осциллятором в единицу

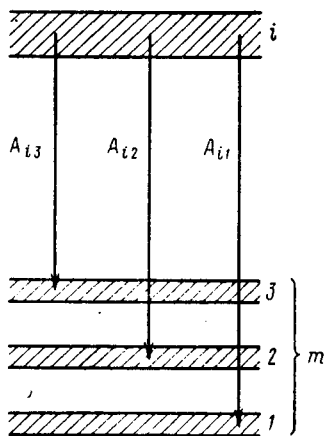


Рис. 1.12. Спонтанные переходы между энергетическими уровнями.

времени:

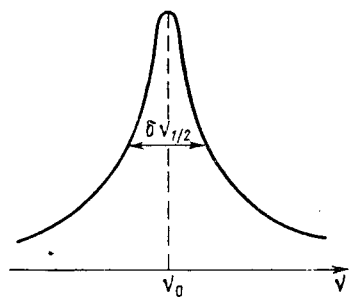
$$\frac{d\overline{W}_{\text{погл}}}{dt} = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\gamma\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2} \mathcal{E}_0^2, \quad (1.63)$$

где $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ — собственная циклическая частота осциллятора.

Анализ формулы (1.63) показывает, что поглощение осциллятора зависит от частоты, достигая максимума при $\nu = \nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$

и плавно спадая в обе стороны от максимума. При этом кривая тем шире, чем больше затухание γ .

Аналогичным путем может быть получено также аналитическое выражение для контура полосы излучения затухающего осциллятора, причем исходным в этом случае является, очевидно, уравнение (1.32). Нетрудно показать, что относительное распределение интенсивности в пределах такой полосы описывается формулой



$$\varphi_{\text{ест}}(\nu) = \frac{\overline{W}_{\text{изл}}(\nu)}{\overline{W}_{\text{изл}}(\nu_0)} = \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 \frac{1}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2}. \quad (1.64)$$

Рис. 1.13. Дисперсионный (лорентцовский) контур спектральной полосы.

Естественный контур, определяемый выражением (1.64) и носящий название дисперсионного или лорентцовского, схематически представлен на рис. 1.13. Анализ этого выражения показывает, что полуширина полосы (т. е. ее ширина на уровне отсчета 1/2) составляет в этом случае

$$\delta\nu_{1/2}(\text{ест}) = \frac{\gamma_0}{2\pi}. \quad (1.65)$$

Если вспомнить, что постоянная затухания γ_0 может быть приведена в соответствие с вероятностью спонтанного излучения A_i (см. § 3.4), то нетрудно прийти к выводу, согласно которому классическая формула (1.65) для ширины полосы полностью эквивалентна аналогичному квантовому соотношению (1.60) при условии, если нижнее состояние j является нормальным ($A_j = 0$). Иными словами, и в вопросе о естественном уширении спектральных линий и полос классическая и квантовая теории приводят к согласующимся результатам (см. также Приложение IV).

Необходимо отметить, что выражения (1.63) и (1.64) во многих случаях удовлетворительно согласуются с опытом. Вместе с тем следует подчеркнуть, что, как показывают соответствующие оценки, естественная ширина уровней и спектральных полос

реальных систем, как правило, чрезвычайно мала. Поэтому на практике наблюдаемые контуры индивидуальных полос поглощения и излучения молекул в газовой фазе определяются другими причинами, связанными с тепловым движением и столкновениями частиц.

§ 4.2. Факторы, обуславливающие уширение спектральных линий и полос в газовой фазе

Первым из двух основных факторов, приводящих к уширению спектральных линий и полос в газах, является известный эффект Доплера, сущность которого в данном случае заключается в изменении частоты поглощаемого или излучаемого молекулой света в зависимости от скорости поступательного движения последней. Напомним, что если частица движется со скоростью v и под углом ϑ к направлению распространения света z (рис. 1.14), то доплеровское изменение частоты составляет

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v}{c} \cos \vartheta = \nu_0 \frac{v_z}{c}, \quad (1.66)$$

где c — скорость света; ν_0 — частота излучения или поглощения покоящейся частицы, а v_z — проекция ее скорости на направление z . При наличии теплового равновесия движение молекул носит хаотический характер, а их распределение по скоростям определяется законом Максвелла—Больцмана, учет которого приводит к следующему простому выражению для относительного распределения интенсивности в пределах полосы

$$\rho_{\text{допл.}}(\nu) = \exp[-\beta(\nu - \nu_0)^2], \quad (1.67)$$

где

$$\beta = \frac{m_m c^2}{2kT} \cdot \frac{1}{v_0^2}. \quad (1.68)$$

Здесь m_m — масса молекулы, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Таким образом, интенсивность подобной линии убывает к краям по экспоненциальному закону, причем параметры контура, схематически показанного на рис. 1.15, сильно зависят от температуры и молекулярного веса вещества. Из (1.67) и (1.68) нетрудно получить

$$\delta\nu_{1/2}(\text{допл.}) = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT}{m_m c^2} \ln 2}. \quad (1.69)$$

Как показывают соответствующие расчеты, при обычных условиях (т. е. давлениях и температурах) ширина доплеровского контура на несколько порядков превосходит естественную ширину спектральных линий.

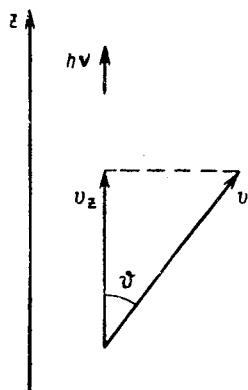


Рис. 1.14. Испускание кванта света движущейся молекулой.

Столкновения между молекулами служат второй причиной, вызывающей уширение уровней и полос в газовой фазе. Сущность этого явления состоит в том, что молекула может переходить из возбужденного состояния в основное (или наоборот) не только спонтанно (т. е. вследствие внутренних процессов), но и в результате соударения с другой молекулой или частицей. Если обозначить вероятность последнего процесса через C_i , то ширина уровня i может быть представлена в виде (ср. с формулами (1.58) — (1.60))

$$\delta E_i \sim \frac{\hbar}{2\pi} (A_i + C_i), \quad (1.70)$$

откуда для ширины спектральной полосы имеем

$$\delta \nu_{ij} \sim \frac{1}{2\pi} [(A_i + C_i) + (A_j + C_j)]. \quad (1.71)$$

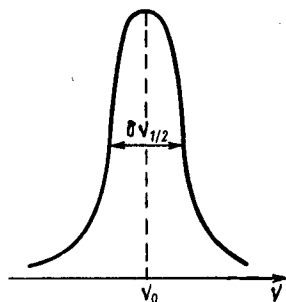


Рис. 1.15. Доплеровский контур спектральной полосы.

Аналогичную качественную интерпретацию имеет рассматриваемое явление и в классической теории. При этом исходят из того, что в результате столкновений происходит изменение фазы затухающего колебания осциллятора, т. е. иными

словами, сокращение длительности квазигармонического колебательного процесса, а это, в свою очередь, неизбежно должно приводить к расширению соответствующего спектра (см. Приложение IV). В настоящее время имеется несколько вариантов теории уширения спектральных линий вследствие столкновений. Все они приводят к более или менее близким выражениям для ударного контура, простейшее из которых имеет вид

$$\varphi_{\text{ст}}(\nu) = \frac{1}{\left(\frac{4\pi}{\gamma_{\text{ст}}}\right)^2 (\nu - \nu_0)^2 + 1}, \quad (1.72)$$

где $\gamma_{\text{ст}}$ — постоянная затухания, обусловленная столкновениями.

Примечательно, что в аналитическом отношении формула (1.72) совпадает с выражением (1.64) для естественного контура, т. е. представляет уже рассмотренный выше дисперсионный или лорентцовский контур (см. рис. 1.13). Однако смысл постоянной затухания в (1.72) совершенно иной. Нетрудно показать, что в отличие от соотношения (1.64), в котором значение γ_0 определяется только потерями энергии на излучение, величина $\gamma_{\text{ст}}$ может быть оценена из газокINETИЧЕСКИХ соображений. Применительно к столкновениям одинаковых молекул соответствующая формула имеет вид

$$\gamma_{\text{ст}} = \frac{1}{\tau_{\text{ст}}} = Nv\sigma, \quad (1.73)$$

где $\tau_{\text{ст}}$ — среднее время между столкновениями; N — число молекул в единице объема; v — средняя скорость, а σ — поперечное

сечение частиц. Из (1.72) и (1.73) получаем окончательно

$$\delta\nu_{1/2}(\text{сг}) = \frac{1}{2\pi\tau_{\text{сг}}} = \frac{N\nu\sigma}{2\pi}. \quad (1.74)$$

Расчеты показывают, что при обычных условиях ударный контур также превосходит по ширине естественный на несколько порядков.

В целом анализ формул (1.67)—(1.74) приводит к выводу, что реальный контур индивидуальных спектральных полос молекул в газовой фазе представляет собой наложение (суперпозицию) доплеровского и ударного контуров. Зачастую, как показывает опыт, центральная часть полосы описывается первым, а крылья полосы — вторым из указанных контуров. В отдельных частных случаях один из контуров может преобладать. Так, например, при низких давлениях и высоких температурах форма полос легких молекул является практически доплеровской, тогда как при высоких давлениях основную роль повсеместно играет ударное уширение.

§ 4.3. Спектральные плотности коэффициентов Эйнштейна. Мощности поглощения и испускания

Обратимся теперь к вопросу об интенсивностях реальных полос в спектрах изолированных молекул. Для этой цели рассмотрим два энергетических состояния (основное E_1 и возбужденное E_2), каждое из которых характеризуется конечной шириной (рис. 1.16). При изучении переходов между такими состояниями удобно пользоваться величинами $f(E_2, \nu)$ и $a(E_1, \nu)$, представляющими спектральные плотности вероятностей излучения и поглощения, отнесенными к единичному интервалу энергии E_2 или E_1 . Очевидно, $f(E_2, \nu)$ — вероятность того, что молекула, находящаяся в интервале энергий от E_2 до $E_2 + dE_2$ перейдет вниз с излучением кванта $h\nu$. Аналогично, $a(E_1, \nu)$ — вероятность того, что молекула, находящаяся в интервале энергий от E_1 до $E_1 + dE_1$ перейдет вверх с поглощением такого же кванта. Согласно (1.25) и (1.27)

$$a(E_1, \nu) = B_{\uparrow}(E_1, \nu) u_{\nu}, \quad (1.75)$$

$$f(E_2, \nu) = A(E_2, \nu) + B_{\downarrow}(E_2, \nu) u_{\nu}, \quad (1.76)$$

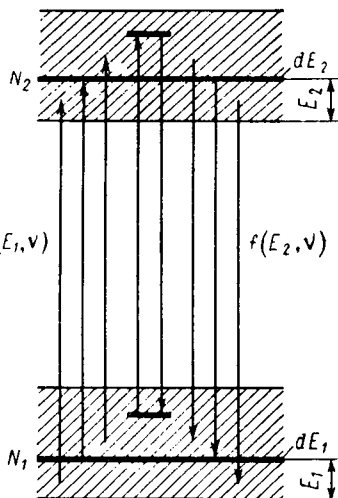


Рис. 1.16. Вероятности переходов между энергетическими уровнями, обладающими конечной шириной.

где $A(E_2, \nu)$, $B_{\downarrow}(E_2, \nu)$ и $B_{\uparrow}(E_1, \nu)$ — соответствующие спектральные плотности коэффициентов Эйнштейна, отнесенные к единичному интервалу энергий E_2 или E_1 .

Используя (1.11), (1.12), (1.21), (1.23), (1.75) и (1.76), можно записать выражения для количества энергии, поглощаемой или излучаемой в единицу времени при переходах, характеризующих вероятностями $f(E_2, \nu)$ и $a(E_1, \nu)$, в виде

$$W_{\text{изл}}(E_2, \nu) = N_2 \rho(E_2) h \nu f(E_2, \nu), \quad (1.77)$$

$$W_{\text{погл}}(E_1, \nu) = N_1 \rho(E_1) h \nu a(E_1, \nu),$$

где N_2 и N_1 — населенности (числа молекул в единице объема), а $\rho(E_2)$ и $\rho(E_1)$ — функции распределения молекул по подуровням состояний E_2 и E_1 . Поскольку кванты частоты ν могут быть поглощены или испущены также при переходах с других подуровней комбинирующих состояний (см. рис. 1.16), то для нахождения общего количества соответствующей энергии частоты ν необходимо проинтегрировать (1.77) по всем указанным подуровням E_2 и E_1

$$\begin{aligned} W_{\text{изл}}(\nu) &= N_2 h \nu \int \rho(E_2) f(E_2, \nu) dE_2 = N_2 h \nu f(\nu) = \\ &= N_2 h \nu [A(\nu) + B_{\downarrow}(\nu) u_{\nu}], \end{aligned} \quad (1.78)$$

$$W_{\text{погл}}(\nu) = N_1 h \nu \int \rho(E_1) a(E_1, \nu) dE_1 = N_1 h \nu a(\nu) = N_1 h \nu B_{\uparrow}(\nu) u_{\nu}. \quad (1.79)$$

Величины $W_{\text{изл}}(\nu)$ и $W_{\text{погл}}(\nu)$ принято называть спектральными мощностями излучения и поглощения, которые представляют собой, очевидно, полное количество энергии частоты ν (точнее интервала частот от ν до $\nu + d\nu$), излучаемой или поглощаемой системой в единицу времени в единице объема. При этом значения $f(\nu)$, $a(\nu)$, $A(\nu)$, $B_{\downarrow}(\nu)$ и $B_{\uparrow}(\nu)$ имеют смысл спектральных плотностей вероятностей переходов и соответствующих коэффициентов Эйнштейна.

§ 4.4. Связь между коэффициентом поглощения и спектральной плотностью коэффициента Эйнштейна для случая изолированных молекул

Располагая соотношением (1.79), можно перейти к решению важнейшего для молекулярной спектроскопии вопроса — установлению связи между величинами, характеризующими поглощательную или излучательную способности молекулы (спектральные плотности коэффициентов Эйнштейна) и параметрами исследуемого образца, которые непосредственно измеряются на опыте (коэффициент поглощения, интенсивность излучения и т. д.). Мы рассмотрим здесь наиболее важный для практики случай поглощения, имея в виду, что в подавляющем большинстве спектроскопических работ исследуются именно спектры поглощения. С этой целью запишем и затем сопоставим друг с дру-

гом два выражения для мощности поглощения изучаемого объекта, одно из которых определяет указанную величину с теоретической, а другое — с экспериментальной точки зрения.

Выберем в качестве поглощающего объекта слой разреженного газа толщиной dx и сечением q (рис. 1.17), в единице объема которого содержится N молекул. Величину потока электромагнитной радиации, проходящего через слой, обозначим $F^0(\nu)$, причем

$$F^0(\nu) = S^0(\nu) q, \quad (1.80)$$

где $S^0(\nu)$ — плотность потока радиации (вектор Умова—Пойнтинга). Как известно,

$$S^0(\nu) = u_\nu^0 c, \quad (1.81)$$

где u_ν^0 — объемная спектральная плотность радиации, а c — скорость распространения потока энергии. С учетом (1.80) и (1.81) выражение для мощности поглощения в объеме $dV = q dx$ запишется с экспериментальной точки зрения в виде

$$W_{\text{погл}}^0(\nu) = K^0(\nu) F^0(\nu) dx = K^0(\nu) u_\nu^0 c q dx. \quad (1.82)$$

С другой стороны, в соответствии с вышеизложенным (см. формулу (1.79))

$$W_{\text{погл}}^0(\nu) = a^0(\nu) h \nu N_1 dV = B_1^0(\nu) u_\nu^0 h \nu N_1 q dx, \quad (1.83)$$

т. е. то же количество энергии может быть выражено через величины, посредством которых в квантовой теории описываются элементарные акты поглощения (N_1 — число молекул в единице объема). Из сравнения (1.82) и (1.83) имеем окончательно

$$B_1^0(\nu) = \frac{K^0(\nu) c}{N_1 h \nu} = \frac{\epsilon^0(\nu) c}{c_M h \nu}, \quad (1.84)$$

где $\epsilon^0(\nu)$ и c_M — коэффициент экстинкции и концентрация поглощающего вещества соответственно.

Таким образом, в случае изолированных молекул связь между молекулярной характеристикой $[B_1^0(\nu)]$ и измеряемыми параметрами вещества $[K^0(\nu)]$ или $\epsilon^0(\nu)$ является однозначной и весьма простой. Вопрос об установлении соответствующего соотношения для молекул, помещенных в конденсированную среду, будет рассмотрен в гл. 11. Отметим в заключение, что в выражении (1.83) содержится неявное допущение, согласно которому большая часть молекул исследуемого вещества находится в основном состоянии ($N \approx N_1$). Как показывает практика (ср. с (1.13)),

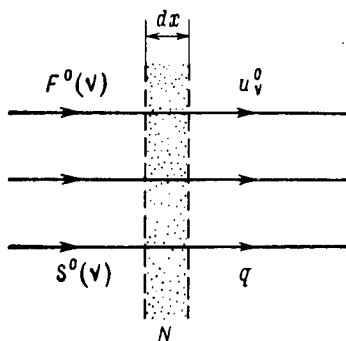


Рис. 1.17. Поглощение света в тонком слое.

в обычных условиях (достаточно большое расстояние между комбинирующими состояниями, отсутствие мощных электромагнитных полей) это допущение выполняется с хорошей точностью. Более общее выражение, связывающее коэффициент поглощения с коэффициентами Эйнштейна, приведено в § 4.6.

§ 4.5. Интегральная интенсивность спектральных полос. Сила осциллятора

Использование соотношений (1.78), (1.79) и (1.84) позволяет, кроме того, рассмотреть вопрос об интегральной интенсивности спектральных полос, понятие о которой играет весьма большую роль в современной спектроскопии. Как вытекает из самого названия, указанные величины характеризуют полное количество энергии, поглощаемое или излучаемое системой в пределах данной спектральной полосы за единицу времени в единице объема, т. е.

$$W_{\text{изл}} = \int W_{\text{изл}}(\nu) d\nu = N_2 h \bar{\nu}_{\text{изл}} \int [A(\nu) + B_{\downarrow}(\nu) u_{\nu}] d\nu, \quad (1.85)$$

$$W_{\text{погл}} = \int W_{\text{погл}}(\nu) d\nu = N_1 h \bar{\nu}_{\text{погл}} \int B_{\uparrow}(\nu) u_{\nu} d\nu. \quad (1.86)$$

Имея в виду, что при обычных условиях $B_{\downarrow}(\nu) u_{\nu} \ll A(\nu)$, а также вынося за знак интеграла u_{ν} , получаем

$$W_{\text{изл}} = N_2 h \bar{\nu}_{\text{изл}} \int A(\nu) d\nu = N_2 h \bar{\nu}_{\text{изл}} A, \quad (1.87)$$

$$W_{\text{погл}} = N_1 h \bar{\nu}_{\text{погл}} \bar{u}_{\nu} \int B_{\uparrow}(\nu) d\nu = N_1 h \bar{\nu}_{\text{погл}} \bar{u}_{\nu} B_{\uparrow}, \quad (1.88)$$

где $\bar{\nu}$ — среднее значение частоты в пределах полосы (обычно частота максимума). Величины A и $B_{\uparrow}$ носят название полных (интегральных по частоте) коэффициентов Эйнштейна для спонтанного излучения и поглощения. При этом согласно (1.84) в случае изолированных молекул

$$\begin{aligned} B_{\uparrow}^0 &= \frac{c}{N_1 h} \int_0^{\infty} \frac{K^0(\nu)}{\nu} d\nu = \frac{c}{c_M h} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^0(\nu)}{\nu} d\nu = \\ &= \frac{c}{N_1 h \bar{\nu}_{\text{погл}}} \int_0^{\infty} K^0(\nu) d\nu = \frac{c}{c_M h \bar{\nu}_{\text{погл}}} \int_0^{\infty} \varepsilon^0(\nu) d\nu, \end{aligned} \quad (1.89)$$

т. е. значение $B_{\uparrow}^0$ может быть найдено из опыта. Величины $\int K(\nu) d\nu$ или $\int \varepsilon(\nu) d\nu$, введенные в физику русским ученым Т. П. Кравцем, называются интегралами поглощения (или интегралами абсорбции).

Наряду с квантовыми величинами, характеризующими интегральную интенсивность полос (коэффициент Эйнштейна $B_{\uparrow}$ и др.), в спектроскопии до настоящего времени широко используются аналогичные параметры, вытекающие из классической теории. Важнейшим параметром такого рода является сила ос-

циллятора $f_{\text{погл}}$, смысл которой легко понять, в частности, на основе анализа выражения (1.63). Если определить с помощью (1.63) полное количество энергии, поглощаемой классическим осциллятором в единицу времени, то получим

$$\frac{dW_{\text{погл}}}{dt} = \int_0^{\infty} \frac{dW_{\text{погл}}(\nu)}{dt} d\nu = \frac{e^2}{8m} \mathcal{E}_0^2, \quad (1.90)$$

откуда, учитывая, что $u_\nu = \frac{\mathcal{E}_0^2}{8\pi}$ (u_ν — объемная плотность радиации), имеем

$$\frac{dW_{\text{погл}}}{dt} = \frac{\pi e^2}{m} \bar{u}_\nu. \quad (1.91)$$

Формула (1.91) относится к случаю, когда поле $\mathcal{E}_0$ совпадает с направлением колебаний осциллятора. Если учесть, что последний может быть ориентирован относительно поля произвольным (хаотическим) образом, то (1.91) переписывается в форме

$$\frac{dW_{\text{погл}}}{dt} = \frac{\pi e^2}{3m} \bar{u}_\nu. \quad (1.92)$$

Нетрудно видеть, что по классической теории полная энергия, поглощаемая в единицу времени линейным затухающим осциллятором с зарядом e и массой m , не зависит ни от его частоты ν_0 , ни от постоянной затухания γ , т. е. является величиной постоянной. Этот результат резко противоречит опыту (разные полосы молекулы имеют различную интенсивность). Для устранения указанного противоречия в классическую теорию была введена эмпирическая величина $f_{\text{погл}}$, представляющая собой дополнительный коэффициент в формуле (1.92), который выбирается из условия соответствия между теорией и экспериментом в области данной спектральной полосы, т. е.

$$\frac{dW_{\text{погл}}}{dt} = f_{\text{погл}} \frac{\pi e^2}{3m} \bar{u}_\nu. \quad (1.93)$$

Величины $f_{\text{погл}}$, получившие название сил осцилляторов соответствующих полос, фигурируют во всех соотношениях классической теории в виде сомножителей при члене e^2/m , определяя тем самым долю заряда и массы электрона, при которой поглощательная способность данного осциллятора (т. е. осциллятора с зарядом fe и массой fm) равна таковой для реальной молекулы.

Физический смысл сил осцилляторов был вскрыт только после создания квантовой теории. Если сопоставить вытекающее из (1.93) классическое выражение для мощности поглощения N линейными осцилляторами

$$W_{\text{погл}} = f_{\text{погл}} \frac{\pi e^2}{3m} \bar{u}_\nu N \quad (1.94)$$

с соответствующим квантовым выражением (1.88), то получим

$$f_{\text{погл}} = \frac{3m\hbar\nu_{\text{погл}}}{\pi e^2} B_{\uparrow}. \quad (1.95)$$

Таким образом, сила осциллятора $f_{\text{полг}}$ непосредственно связана с интегральным по частоте коэффициентом Эйнштейна для поглощения. Аналогичным путем можно показать, что сила осциллятора для излучения равна

$$f_{\text{изл}} = \frac{3mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{\text{изл}}^2} A = \frac{3m\hbar \nu_{\text{изл}}}{\pi e^2} B_{\uparrow}, \quad (1.96)$$

т. е. выражается через коэффициенты Эйнштейна для спонтанного и вынужденного излучения.

§ 4.6. Отрицательный коэффициент поглощения. Явления усиления и генерации света веществом

Как уже отмечалось, выражение (1.84) получено для обычно реализуемого на практике условия $N_1 \gg N_2$, где N_1 и N_2 — заселенности основного и возбужденного состояний (см. рис. 1.16). Можно показать, что в том случае, когда указанное условие не выполняется, необходимо помимо переходов с поглощением принимать во внимание также вынужденные переходы с излучением. При этом формула для коэффициента поглощения $K^0(\nu)$ примет следующий вид:

$$K^0(\nu) = -\frac{h\nu}{c} [N_1 B_{\uparrow}(\nu) - N_2 B_{\downarrow}(\nu)], \quad (1.97)$$

переходящий в (1.84), если $N_1 \gg N_2$.

Анализ общего выражения (1.97) показывает, что из него вытекает целый ряд весьма важных оптических и спектроскопических явлений. Действительно, по мере роста заселенности возбужденного состояния, осуществляемого за счет внешнего воздействия и сопровождающегося, очевидно, уменьшением заселенности основного уровня, должно происходить падение коэффициента поглощения вплоть до полного просветления образца [$K^0(\nu) = 0$]. Более того, при инверсной заселенности энергетических уровней выражение (1.97) может стать отрицательным, т. е. вещество в этих условиях будет уже не поглощать, а усиливать электромагнитную радиацию. Наконец, начиная с определенных значений коэффициента усиления, которые также можно вычислить по формуле (1.97), система начнет генерировать стимулированное излучение, причем этот процесс будет продолжаться все время, пока за счет внешних источников возбуждения в системе будет поддерживаться инверсная заселенность, обеспечивающая достаточный уровень усиления.

Отметим в заключение, что все перечисленные выше факты действительно наблюдаются на опыте. В связи с этим за последнее десятилетие возник ряд новых актуальных направлений спектроскопии, имеющих весьма важное научное и прикладное значение (нелинейная спектроскопия, лазерная спектроскопия и т. д.). Кроме того, успехи промышленности оптических квантовых генераторов создают предпосылки для реализации принципиально новых методических возможностей в традиционных областях прикладной атомной и молекулярной спектроскопии.

Раздел II

ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ МОЛЕКУЛ

Глава 5. ВИДЫ ДВИЖЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ И ТИПЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ

§ 5.1. Разделение энергии молекулы на части и основные типы спектров

Особенности молекулярных спектров, существенно отличающие их от спектров атомов, определяются тем, что движение частиц, образующих молекулу, является значительно более сложным, чем в атоме. Наряду с движением электронов (как валентных, т. е. принимающих участие в образовании химической связи, так и локализованных около ядер соответствующих атомов) в молекуле может происходить периодическое изменение относительного расположения ядер (колебательное движение молекулы), а также периодическое изменение ее ориентации в пространстве как целого (вращательное движение молекулы).

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

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}. \quad (2.1)$$

Следует сразу же подчеркнуть, что при более строгом рассмотрении необходимо учитывать также взаимодействия различных видов движения друг с другом, т. е. записывать полную энергию E в виде

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E'_{\text{эл-кол}} + E'_{\text{эл-вр}} + E'_{\text{кол-вр}}, \quad (2.2)$$

где E' — соответствующие энергии взаимодействия. Хотя роль последних трех членов в (2.2) может быть в ряде случаев довольно значительной, тем не менее приближение (2.1) в целом является вполне удовлетворительным.

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

$$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}. \quad (2.3)$$

Если выразить энергию в ккал/моль, то $E_{эл} \sim 100$ ккал/моль, $E_{кол} \sim 1 \div 10$ ккал/моль, $E_{вр} \sim 0,01 - 0,1$ ккал/моль. Именно эти различия в порядке $E_{эл}$, $E_{кол}$ и $E_{вр}$ приводят к тому, что электронные, колебательные и вращательные спектры так резко отличаются по положению в шкале частот. Можно показать, что

$$\frac{\nu_{кол}}{\nu_{эл}} \approx \sqrt{\frac{m_e}{m_N}}, \quad (2.4)$$

$$\frac{\nu_{вр}}{\nu_{эл}} \approx \frac{m_e}{m_N},$$

где m_e и m_N — массы электрона и ядра. Отсюда вытекает

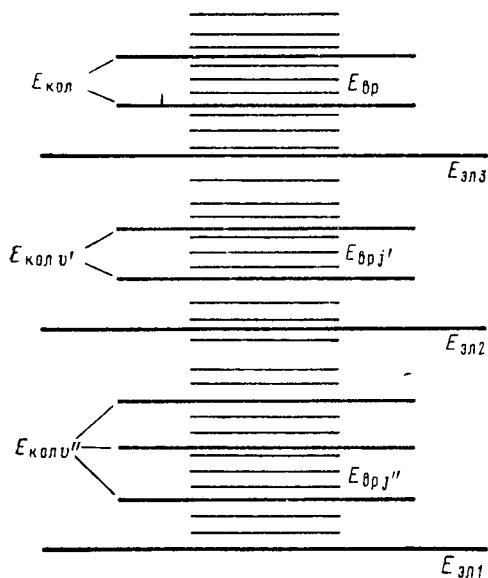
$$\nu_{кол} \approx (0,01 \div 0,1) \nu_{эл},$$

$$\nu_{вр} \approx (0,0001 \div 0,001) \nu_{эл}. \quad (2.5)$$

Иными словами, если электронные спектры лежат в интервале частот от $10\,000\text{ см}^{-1}$ и выше, то колебательные занимают область примерно от 100 до $10\,000\text{ см}^{-1}$ (от 10^{-6} до 10^{-4} м), а вращательные — ниже 100 см^{-1} (т. е. $\lambda > 10^{-4}$ м).

§ 5.2. Природа вращательных, колебательных и электронных спектров

Возможность разделять полную энергию молекулы на части позволяет, в свою очередь, с хорошим приближением квантовать разные виды энергии отдельно — сначала $E_{эл}$, затем $E_{кол}$ при заданном $E_{эл}$ и, наконец, $E_{вр}$ при заданных $E_{эл}$ и $E_{кол}$.



Сказанное иллюстрируется рис. 2.1, на котором для примера схематически представлены три различных электронных состояния молекулы ($E_{эл1}$, $E_{эл2}$, $E_{эл3}$). Каждому электронному состоянию отвечает своя система колебательных уровней $E_{кол1}$, $E_{кол2}$, ..., $E_{колv}$, а каждому колебательному уровню — своя система вращательных подуровней $E_{вр1}$, $E_{вр2}$, ..., $E_{врj}$. Очевидно, что полное значение энергии E в общем случае соответствует некоторому электронно-колебательно-вращательному состоянию молекулы.

Рис. 2.1. Электронные, колебательные и вращательные уровни.

Рассмотрим квантовые переходы в системе уровней, показанной на рис. 2.1, ограничившись для простоты только основным и первым возбужденным электронными состояниями (рис. 2.2). При этом в соответствии с (1.1) и (2.1)

$$\begin{aligned} h\nu = E_2 - E_1 = & (E_{эл2} - E_{эл1}) + (E_{колv'} - E_{колv''}) + (E_{врj'} - E_{врj''}) = \\ & \Delta E_{эл} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{вр} = h\nu_{эл} + h\nu_{кол} + h\nu_{вр}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Если $\Delta E_{эл} = \Delta E_{кол} = 0$, то имеет место, очевидно, чисто вращательный переход, т.е. переход между вращательными подуровнями какого-либо электронно-колебательного состояния. Пусть для определенности такие переходы совершаются в состоянии $E_{эл2} + E_{кол1}$ (см. рис. 2.2), причем им соответствует во вращательном спектре некоторая система из трех полос, схематически показанная на этом же рисунке.

Представим себе теперь, что $E_{эл} = 0$, а $E_{кол} \neq 0$ и $E_{вр} \neq 0$. В этом случае имеет место уже более сложный колебательно-вращательный переход, поскольку он происходит между вращательными подуровнями разных колебательных (но одного электронного!) состояний. Примером такого рода переходов могут служить переходы между колебательными состояниями $E_{кол0}$ и $E_{кол1}$, принадлежащими возбужденному электронному состоянию $E_{эл2}$ (рис. 2.2). Полосы, отвечающие этим переходам, лежат уже в более высокочастотной области, однако в этом колебательно-вращательном спектре, как видно из рисунка, можно в принципе наблюдать упоминавшуюся систему из трех полос, о которой шла речь выше.

Наконец, в самом общем случае, $E_{эл} \neq 0$, $E_{кол} \neq 0$ и $E_{вр} \neq 0$, т.е. происходит наиболее сложный электронно-колебательно-вращательный переход. Спектральные полосы, отвечающие этому переходу, располагаются уже в видимой или ультрафиолетовой областях спектра. Однако и в этих условиях имеется принци-

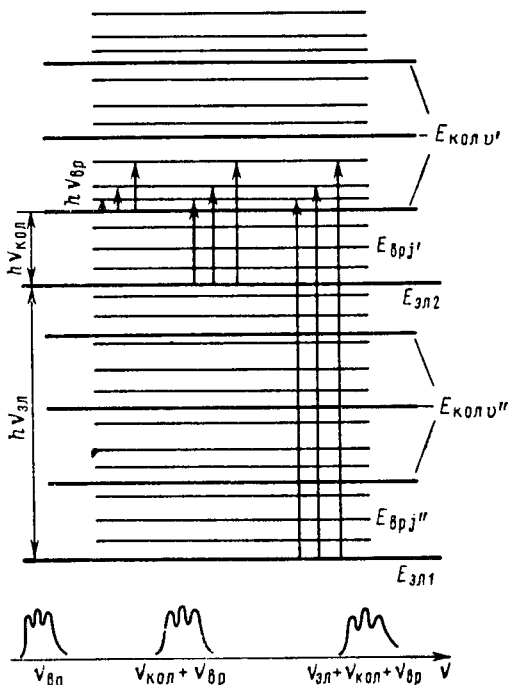


Рис. 2.2. Схематическое изображение вращательных, колебательно-вращательных и электронно-колебательно-вращательных переходов и соответствующих им спектров поглощения.

альная возможность проследить за отмеченными линиями вращательной структуры, т. е. получить информацию о характере вращательного движения молекулы (рис. 2.2). Аналогично, колебательное движение можно изучать как непосредственно, т. е. по инфракрасным спектрам, так и на основе анализа колебательной структуры электронно-колебательных полос.

На упрощенной схеме рис. 2.2 показано только несколько переходов, конечными для которых являются одни и те же вращательные подуровни. В действительности, число различных вращательных переходов, соответствующих данному колебательному, может быть гораздо большим, а число колебательно-вращательных переходов, отвечающих данному электронному переходу, вообще огромным. Все это определяет, с одной стороны, значительную сложность спектров многоатомных молекул, свидетельствуя, с другой стороны, о том, что в этих спектрах содержится большая и важная информация о свойствах и строении молекул. В связи с этим одна из основных задач спектроскопии заключается в расшифровке молекулярного спектра, состоящей в отнесении полос или линий к определенным энергетическим переходам. Очевидно, что наиболее просто такая задача решается для чисто вращательных полос, заметно усложняясь в случае колебательно-вращательного и особенно электронно-колебательно-вращательного спектров. Для этой цели используются различные приемы и методы, некоторые из которых будут рассмотрены ниже.

§ 5.3. Зависимость электронной энергии от расстояния между ядрами. Кривые потенциальной энергии

Как уже отмечалось, при рассмотрении ряда вопросов молекулярной спектроскопии необходимо принимать во внимание взаимодействие различных видов движения в молекуле. Одним из проявлений такого взаимодействия между движением электронов и ядер служит зависимость электронной энергии от взаимного расположения ядер, приводящая к понятию о кривых и поверхностях потенциальной энергии молекулы, играющих важную роль в современной спектроскопии. Поясним смысл этого понятия на простейшем примере двухатомной молекулы.

Как известно, между любыми двумя частицами (в том числе атомами) действуют два вида сил — силы притяжения и силы отталкивания. Зависимость соответствующей энергии от межъядерного расстояния схематически показана на рис. 2.3. Если в результате сложения указанных энергий оказывается, что в системе преобладают силы отталкивания (рис. 2.3, а), то химической связи не образуется, т. е. такая система взаимодействующих атомов является неустойчивой. Наоборот, в том случае, когда результирующая кривая располагается в области отрицательных значений энергии и обладает минимумом (рис. 2.3, б), можно говорить о возникновении химической или квазихимической связи между атомами, а следовательно, о большей или меньшей устой-

чивости данной системы. Показанные на рис. 2.3 неустойчивая и устойчивая кривые, характеризующие зависимость полной электронной энергии молекулы от межъядерного расстояния, носят

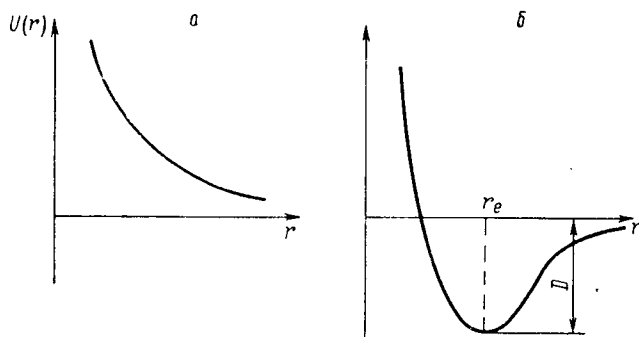


Рис. 2.3. Неустойчивая (а) и устойчивая (б) кривые потенциальной энергии двухатомной молекулы.

название кривых (или функций) потенциальной энергии. Легко видеть, что основными параметрами устойчивой кривой такого рода служат энергия диссоциации D и равновесное межъядерное расстояние r_e . Существенное значение, как будет показано ниже, имеет также форма потенциальной кривой.

Глава 6. ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ И ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

§ 6.1. Вращательные спектры двухатомных молекул

В наиболее чистом виде вращательные спектры молекул можно наблюдать при изучении разреженных газов. Основной моделью, с помощью которой в спектроскопии производится рассмотрение вращательного движения двухатомных молекул, является модель жесткого ротатора, представляющего собой две массы (m_{N1} и m_{N2}), находящиеся друг от друга на фиксированном расстоянии r_e (равновесное межъядерное расстояние). Такая модель обладает, очевидно, двумя вращательными степенями свободы относительно взаимно перпендикулярных осей «0—0», проходящих через центр тяжести

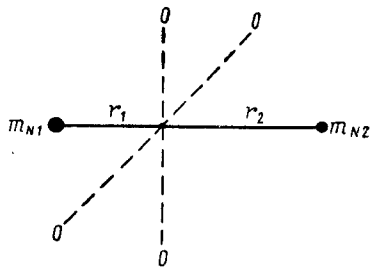


Рис. 2.4. Модель жесткого ротатора.

молекулы (рис. 2.4). Кинетическая энергия ротатора равна

$$E_{\kappa} = \frac{m_{N1}v_1^2}{2} + \frac{m_{N2}v_2^2}{2}. \quad (2.7)$$

Учитывая, что $v_1 = r_1\Omega$ и $v_2 = r_2\Omega$ (где Ω — угловая скорость вращения), имеем

$$E_{\kappa} = \frac{\Omega^2}{2} (m_{N1}r_1^2 + m_{N2}r_2^2) = \frac{\Omega^2}{2} I, \quad (2.8)$$

где I — момент инерции молекулы. Можно показать, что поскольку

$$\left. \begin{aligned} m_{N1}r_1 &= m_{N2}r_2 \\ r_1 + r_2 &= r_e, \end{aligned} \right\}, \quad (2.9)$$

то

$$I = Mr_e^2, \quad (2.10)$$

где

$$M = \frac{m_{N1}m_{N2}}{m_{N1} + m_{N2}} \quad (2.11)$$

— так называемая приведенная масса молекулы.

Согласно классическим представлениям молекула может иметь любое значение энергии E_{κ} . Квантовая теория приводит к другому выводу — энергия вращательного движения молекулы $E_{\text{вр } j}$ квантована. Действительно, в соответствии с (1.16) момент количества движения ротатора

$$J_j = m_{N1}v_1r_1 + m_{N2}v_2r_2 = I\Omega \quad (2.12)$$

квантуется по закону

$$J_j = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}, \quad (2.13)$$

где j — вращательное квантовое число.

Поскольку, с другой стороны,

$$E_{\text{вр } j} = E_{\kappa} = \frac{J_j^2}{2I}, \quad (2.14)$$

можно, используя (2.13), получить

$$E_{\text{вр } j} = \frac{h^2}{8\pi^2I} j(j+1), \quad (2.15)$$

где квантовое число $j = 0, 1, 2, \dots$, т. е. принимает последовательные целые значения.

Несколько энергетических состояний жесткого ротатора, соответствующих выражению (2.15), показаны на рис. 2.5. Они

представляют собой систему неравноотстоящих уровней, расстояние между которыми возрастает по мере роста квантового числа j . Согласно квантовой механике между этими уровнями возможны радиационные переходы, удовлетворяющие следующим правилам отбора:

$$\Delta j = \pm 1, \quad (2.16)$$

что также иллюстрируется рис. 2.5.

Общее выражение для частот указанных переходов, вытекающее из (1.1) и (2.15), имеет вид

$$\nu_{\text{вр}} = \frac{E_{\text{вр } j'} - E_{\text{вр } j''}}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} [j'(j'+1) - j''(j''+1)], \quad (2.17)$$

где величина

$$B_{\text{вр}} = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (2.18)$$

носит название вращательной постоянной молекулы.

Анализ выражения (2.17) при учете правил отбора (2.16) показывает, что вращательные спектры двухатомных молекул обладают любопытным свойством — индивидуальные полосы или линии в них отстоят друг от друга на одинаковое расстояние, равное

$$\Delta \nu_{\text{вр}} = \frac{h}{4\pi^2 I} = 2B_{\text{вр}}. \quad (2.19)$$

При этом относительная интенсивность указанных линий, определяемая прежде всего распределением молекул по вращательным подуровням, задается известным законом Максвелла-Больцмана. Характерный вид вращательной полосы, о которой идет речь, представлен на рис. 2.6.

Реальные молекулы не являются жесткими ротаторами. Действительно, во-первых, 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, т. е. переход к модели нежесткого ротатора приводит к следующему более строгому выражению для $E_{\text{вр } j}$:

$$E_{\text{вр } j} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) - Cj^2(j+1)^2, \quad (2.20)$$

где C — постоянная.

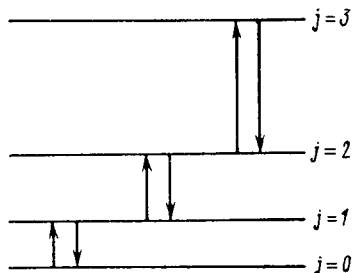


Рис. 2.5. Энергетические уровни жесткого ротатора и переходы между ними.

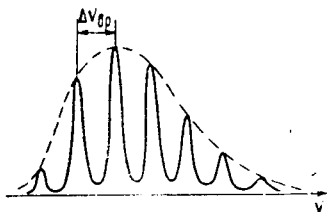


Рис. 2.6. Схематический вид чисто вращательной полосы.

Практически второй член в (2.20) всегда намного меньше первого, и им в большинстве случаев пренебрегают, рассматривая задачу в приближении жесткого ротатора, т. е. с помощью формул (2.15) — (2.19).

В заключение необходимо отметить, что чисто вращательными спектрами поглощения и испускания обладают не все двухатомные молекулы. Как показывает 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 $H-NaI$, CO и др., обладают весьма развитыми и интенсивными спектрами, позволяющими получать важную информацию о некоторых физико-химических параметрах указанных молекул (более подробно об этом сказано в гл. 15).

§ 6.2. Вращательные спектры многоатомных молекул

Рассмотренные выше основные закономерности вращательного движения, вообще говоря, проявляются и во вращательных

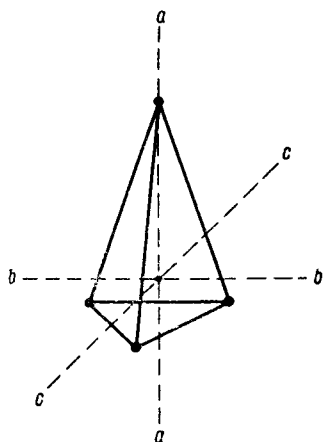


Рис. 2.7. Система координат для рассмотрения вращения многоатомных молекул.

спектрах многоатомных молекул, однако общая картина спектра при этом существенно усложняется. Последнее вытекает хотя бы из того обстоятельства, что в данном случае вращение может происходить вокруг трех осей (« $a-a$ », « $b-b$ » и « $c-c$ »), причем соответствующие моменты инерции I_a , I_b и I_c являются различными (рис. 2.7). В зависимости от соотношения между указанными моментами инерции любую многоатомную молекулу относят к одному из трех типов ротаторов — сферическому ($I_a = I_b = I_c$), симметричному ($I_a \neq I_b = I_c$) или асимметричному ($I_a \neq I_b \neq I_c$). В соответствии с таким подразделением рассмотренный в предыдущем параграфе жесткий ротатор относится к типу симметричных ротаторов ($I_b = I_c$, $I_a = 0$).

Приведем в качестве примера общее выражение для энергии вращательного движения $E_{вр}$, относящееся к случаю симметричного ротатора

$$E_{вр j, k} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_b} j(j+1) + \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right), \quad (2.21)$$

где I_b — момент инерции относительно осей « b — b » и « c — c » ($I_b = I_c$); I_a — отличный от двух первых момент инерции относительно оси « a — a »; k — первое вращательное квантовое число, принимающее значение 0, 1, 2, ..., а j — второе вращательное квантовое число, равное $j = k, k+1, k+2, \dots$. Нетрудно видеть, что даже для молекул сравнительно высокой симметрии (NH_3 , CH_3Cl и т. д.) система вращательных уровней, а следовательно, и соответствующий спектр существенно усложняются. Естественно, что наиболее сложная картина имеет место в случае асимметричного ротатора, во вращательном спектре которого даже наблюдается тонкая структура.

Примечательно вместе с тем, что в отдельных частных случаях вращательное движение многоатомных молекул может быть проанализировано на основе простых соотношений, относящихся к двухатомным молекулам. Так обстоит дело, например, для линейных многоатомных молекул (HCN и др.), к которым, в частности, полностью применимы приведенные выше соотношения (2.15) — (2.19). Аналогичное положение, как следует из (2.21), имеет место также для сферического ротатора (CH_4 , CCl_4 и т. д.).

Отметим в заключение, что в случае многоатомных соединений чисто вращательным спектром обладают не только полярные молекулы, но и молекулы, у которых электрический дипольный момент появляется при колебаниях (CO_2 , CS_2 и др.). Существенно также, что некоторые (в том числе и многоатомные) молекулы обладают способностью к вращательному движению в жидкой фазе вещества, о чем подробнее речь пойдет в гл. 12 и 14.

Глава 7. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

§ 7.1. Колебания двухатомных молекул.

Спектры гармонического и ангармонического осцилляторов

Колебательные спектры можно изучать в любых агрегатных состояниях вещества — газообразном, жидком и твердом. При рассмотрении колебательного движения молекул в спектроскопии широко используется понятие о кривых потенциальной энергии $U(r)$. Следует подчеркнуть в связи с этим, что для колебательного движения ядер роль потенциальной энергии играет полная (т. е. потенциальная и кинетическая) энергия электронов. Действительно, при смещении ядер из положения равновесия силы химической связи стремятся вернуть их в это положение. Поскольку химическая связь определяется движением электронов, естественно, что возвращающая сила возникает за счет изменения полной энергии электронов, обусловленной изменением взаимного положения ядер, для которых, в свою очередь, указанная энергия имеет смысл потенциальной энергии $U(r)$.

Вопрос об аналитическом виде кривых $U(r)$ двухатомных молекул в широкой области значений r достаточно сложен. Вместе с тем известно, что эти кривые обладают минимумом при $r=r_e$. Поэтому независимо от вида функции $U(r)$ ее можно разложить в ряд в окрестностях r_e по параметру $q=r-r_e$. При этом получим

$$U(r)=U(r_e)+\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_e}(r-r_e)+\frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e}(r-r_e)^2+\dots \quad (2.22)$$

Поскольку $(dU/dr)_{r=r_e}=0$, можно представить (2.22) для случая малых колебаний, т. е. малых значений $q=(r-r_e)$, в виде

$$U(r-r_e)=U(q)=k\frac{(r-r_e)^2}{2}, \quad (2.23)$$

где

$$k=\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e}. \quad (2.24)$$

Из (2.23) следует, что при небольших смещениях ядер из положения равновесия реальная кривая $U(r)$ с хорошей точностью заменяется кривой параболического вида. Иными словами, малые

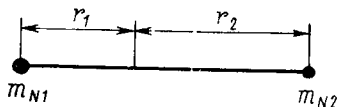


Рис. 2.8. Модель, используемая при рассмотрении колебаний двухатомных молекул.

колебания двухатомных молекул могут рассматриваться как колебания гармонического осциллятора. Остановимся на этом несколько подробнее.

С классической точки зрения колебательное движение двухатомной молекулы описывается моделью, состоящей из двух масс (m_{N1} и m_{N2}), связанных упругой силой (рис. 2.8), которая согласно (2.23) равна

$$F=-\frac{dU(r-r_e)}{dr}=-k(r-r_e), \quad (2.25)$$

где k — постоянная, определяемая (2.24). 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:

$$\begin{aligned} m_{N1}\ddot{r}_1 &= -k(r-r_e), \\ m_{N2}\ddot{r}_2 &= -k(r-r_e), \end{aligned} \quad (2.26)$$

откуда получаем

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

т. е.

$$M\ddot{r} = -k(r - r_e), \quad (2.27)$$

где M — приведенная масса молекулы, определяемая формулой (2.11). Нетрудно видеть, что (2.27) представляет собой уравнение движения гармонического осциллятора с массой M и частотой

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}. \quad (2.28)$$

Таким образом, выражение (2.28) позволяет найти собственную частоту осциллятора, которым моделируется реальная двухатом-

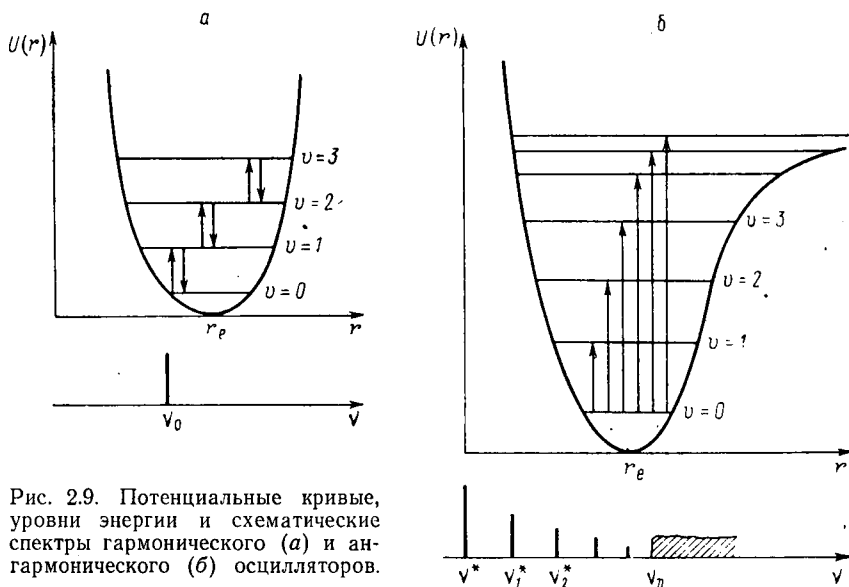


Рис. 2.9. Потенциальные кривые, уровни энергии и схематические спектры гармонического (а) и ангармонического (б) осцилляторов.

ная молекула при условии, что ее потенциальная функция определяется формулой (2.23).

Согласно классической теории колебательная энергия молекулы может принимать любые значения, т. е. молекула может находиться в любой точке кривой (2.23). Квантовая теория приводит к принципиально иному выводу. Как вытекает из результатов решения уравнения Шредингера с использованием потенциальной функции в форме (2.23), энергия гармонического осциллятора квантована и определяется следующей простой формулой:

$$E_{\text{кол } v} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0, \quad (2.29)$$

где v — колебательное квантовое число, равное 0, 1, 2, 3, ... Выращению (2.29) отвечает система равноотстоящих уровней энергии (рис. 2.9, а), расстояние между которыми составляет $h\nu_0$.

Правило отбора для переходов между указанными уровнями записывается в виде

$$\Delta v = \pm 1, \quad (2.30)$$

т. е. спектр гармонического осциллятора состоит из одной линии или полосы на частоте ν_0 , являющейся собственной частотой осциллятора (рис. 2.9, а). В этом смысле результаты квантовой и классической теории (ср. (2.29), (2.30) с (2.28)) совпадают.

При значительных амплитудах колебаний уже нельзя аппроксимировать двухатомную молекулу гармоническим осциллятором. Реальные 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 предложено большое число разнообразных выражений, позволяющих в определенном приближении описывать реальные кривые $U(r)$. Одним из наиболее известных выражений такого рода является формула Морзе

$$U(r - r_e) = D [1 - e^{-a(r - r_e)}]^2, \quad (2.31)$$

где a — постоянная, характеризующая форму кривой, а D — энергия диссоциации. Легко видеть, 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 ограничиваясь двумя первыми членами разложения, переписать (2.31) в виде

$$U(r - r_e) = Da^2(r - r_e)^2. \quad (2.32)$$

Таким образом, для малых колебаний формула Морзе автоматически переходит в уравнение параболы, что является большим достоинством выражения (2.31).

Если сопоставить между собой (2.23) и (2.32), то получим

$$k = 2Da^2, \quad (2.33)$$

т. е. коэффициент квазиупругой силы k при прочих равных условиях должен быть пропорционален энергии диссоциации молекулы D . Такая закономерность действительно наблюдается на опыте, что иллюстрируется данными табл. 2.1, относящимися

Таблица 2.1

Энергии диссоциации и квазиупругие постоянные молекул галоидоводородов

Молекула	D , ккал/моль	$k \cdot 10^{-5}$, дин/см
HF	145	8,65
HCl	102	4,74
HBr	87,5	3,78
HI	71,5	2,89

Примечание. 1 дин/см = 10^{-3} Н/м.

к молекулам галоидоводородов. Полной пропорциональности между k и D ожидать нельзя, поскольку значения a у разных молекул несколько различаются. Из сравнения формул (2.28) и (2.33) имеем

$$a = 2\pi\nu_0 \sqrt{\frac{M}{2D}}. \quad (2.34)$$

Таким образом, зная из опыта гармоническую частоту молекулы ν_0 и ее энергию диссоциации D , можно найти форму потенциальной кривой Морзе (2.31), аппроксимирующей реальную функцию $U(r - r_e)$ исследуемой молекулы, т. е. определить характер колебательного движения ее атомов при любых амплитудах колебаний.

Потенциальной кривой (2.31) соответствуют квантованные значения полной колебательной энергии ангармонического осциллятора.

$$E_{\text{кол } v} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \frac{h^2\nu_0^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (2.35)$$

где v — колебательное квантовое число, принимающее, как и ранее, ряд значений 0, 1, 2, 3, ... Легко видеть, что 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 v и, наконец, сливаются при $E_{\text{кол } v} \rightarrow D$. Существенно, что для ангармонического осциллятора претерпевают изменения и правила отбора

$$\Delta v = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.36)$$

т. е. в этом случае возможны радиационные переходы между любыми уровнями (рис. 2.9, б). 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 меньшей $2\nu^*$, 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

$$\nu_{v' \rightarrow v''} = \frac{1}{h} (E_{\text{кол } v'} - E_{\text{кол } v''}), \quad (2.37)$$

где v' и v'' — квантовые числа комбинирующих уровней, трудно из (2.35) получить

$$\begin{aligned} \nu^* &= \nu_0(1 - 2x), \\ \nu_1^* &= 2\nu_0(1 - 3x), \\ \nu_2^* &= 3\nu_0(1 - 4x), \end{aligned} \quad (2.38)$$

где ν_0 — гармоническая частота (см. (2.28), (2.29), (2.33)), а

$$x = \frac{h\nu_0}{4D}. \quad (2.39)$$

Таким образом, колебательный спектр реальной молекулы состоит из целого ряда полос (основного тона и располагающихся в более высокочастотной области обертонов), благодаря чему в нем содержится богатая информация о физико-химических параметрах таких молекул. Отметим, что, как будет показано ниже, подобный характер колебательного спектра ангармонического осциллятора вытекает также из классических соображений.

§ 7.2. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул

В предыдущем параграфе речь шла о чисто колебательных переходах, т. е. при рассмотрении не учитывалось то обстоятельство, что каждое колебательное состояние изолированной молекулы характеризуется своей системой вращательных подуровней.

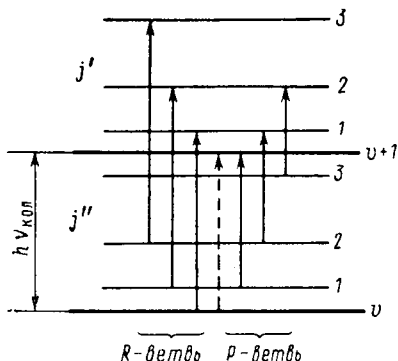


Рис. 2.10. Схематическое изображение колебательно-вращательных переходов и спектров двухатомных молекул.

Можно показать, что в общем случае положение энергетических уровней двухатомной молекулы, совершающей одновременно колебательное и вращательное движение, определяется выражением

$$E_{v,j} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad (2.40)$$

где смысл всех величин ясен из вышеизложенного. В результате переходов между системами вращательных подуровней двух соседних колебательных состояний образуется колебательно-вращательный спектр, характеризующийся рядом особенностей. Поясним это на приме-

мере переходов $v=0 \rightarrow v=1$, наиболее часто реализующихся на практике.

Схема таких переходов, для которых полностью справедливо правило отбора по вращательному квантовому числу (2.16), показана на рис. 2.10. Как следует из этого правила, чисто колебательный переход ($\Delta j=0$) является запрещенным (пунктирная стрелка на рис. 2.10). Вместе с тем согласно (2.16) в данной си-

стеме уровней возможны две группы переходов, сопровождающихся либо увеличением ($\Delta j = +1$), либо уменьшением ($\Delta j = -1$) вращательного квантового числа на единицу. Переходы, для которых $\Delta j = +1$, образуют так называемую *R*-ветвь колебательно-вращательного спектра, а переходы, для которых $\Delta j = -1$, образуют *P*-ветвь этого спектра. Учитывая приведенные выше соображения, касающиеся относительного распределения интенсивностей во вращательной полосе (см. § 6.1), можно схематически изобразить колебательно-вращательную полосу двухатомных молекул, как это показано в нижней части рис. 2.10.

Следует отметить, что характерные колебательно-вращательные спектры типа приведенного на рис. 2.10, имеют место только в случае разреженных газов. Существенно также, что при некоторых условиях удастся наблюдать не только *P*- и *R*-ветви, но и так называемую *Q*-ветвь, отвечающую чисто колебательному переходу. Такое положение реализуется, в частности, в некоторых конденсированных средах (растворах), о чем подробнее будет говориться ниже в гл. 12 и 14.

§ 7.3. Колебания многоатомных молекул. Понятие о нормальных колебаниях

В § 7.1 было показано, что колебание двухатомной молекулы может рассматриваться как колебание единичного гармонического или ангармонического осциллятора, характеризуемого массой M (приведенная масса молекулы) и квазиупругой постоянной k . В отличие от этого уже трехатомная молекула обладает не одной, а несколькими колебательными степенями свободы. В связи с этим колебательный спектр многоатомной молекулы содержит целый набор линий и полос, частоты и интенсивности которых отражают все особенности ее сложного колебательно-вращательного движения.

Возникает вопрос, сколько колебательных степеней свободы имеет молекула, состоящая из N атомов. Из самых общих соображений известно, что любая свободная частица обладает тремя степенями свободы для перемещения в пространстве трех измерений. Таким образом, система из N свободных частиц имеет $3N$ степеней свободы. Однако в молекуле все атомы связаны в единую систему, которая имеет три поступательных и три вращательных степени свободы. Нетрудно видеть из этого, что число независимых колебательных степеней свободы молекулы составляет в общем случае $3N - 6$. Если молекула является линейной, то число ее колебательных степеней свободы возрастает до $3N - 5$.

Задача о колебательном движении многоатомной молекулы — это задача об относительных движениях ее атомов, которые не сопровождаются перемещением молекулы в пространстве и вращением как целого. Поскольку колебания отдельных атомов в молекуле связаны друг с другом, можно рассматривать такую

задачу, представляя себе сложное колебательное движение в виде суперпозиции колебаний целого набора связанных осцилляторов, физический смысл которых необходимо установить. Решение этого комплекса вопросов начинают обычно с выбора исходной системы координат, в которой рассматриваются взаимные перемещения образующих молекулу частиц. Такие координаты могут быть в принципе любыми. Однако наиболее удобной координатной системой является так называемая естественная система координат, которая задается расположением атомов в молекуле и характеризуется значениями длин связей и углов между связями. В соответствии с этим естественными колебательными координатами называют изменение длин связей и валентных углов при соответствующих колебаниях. Так, например, естественными координатами молекулы H_2O являются длины связей $\text{O}-\text{H}$ (r_1 и r_2) и величина угла между связями φ . При этом колебательными координатами служат значения q_1 , q_2 и q_3 , характеризующие изменение указанных естественных координат

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= r_1 - r_{1e}, \\ q_2 &= r_2 - r_{2e}, \\ q_3 &= \varphi - \varphi_e, \end{aligned} \right\} \quad (2.41)$$

где r_{1e} , r_{2e} и φ_e — равновесные значения естественных координат. Общее число естественных колебательных координат, которые мы ниже также будем обозначать буквой q с различными индексами, равно числу колебательных степеней свободы $\rho = 3N - 6$ (или $3N - 5$ для линейных молекул).

Основная задача, которая ставится при рассмотрении колебательного движения многоатомной молекулы, заключается в том, чтобы выразить полную энергию $E_{\text{кол}}$ колебательного движения, являющуюся суммой кинетической $E_{\text{к}}$ и потенциальной $E_{\text{п}}$ энергий, через параметры системы — естественные колебательные координаты, массы частиц и квазиупругие постоянные. В самом общем случае

$$E_{\text{кол}} = E_{\text{к}} + E_{\text{п}} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^{\rho} M_{\lambda\mu} \dot{q}_{\lambda} \dot{q}_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^{\rho} k_{\lambda\mu} q_{\lambda} q_{\mu}, \quad (2.42)$$

где q_i и q_j — естественные координаты, причем i, j равно μ, λ ($\dot{q}_i = \partial q_i / \partial t$); M_{ij} — приведенная масса атомов, координаты которых q_i и q_j ; k_{ij} — квазиупругая постоянная связи между атомами с координатами q_i и q_j . Имея в виду, что $M_{\lambda\mu} = M_{\mu\lambda}$, $k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda}$, можно представить выражения для $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{п}}$ в виде

$$E_{\text{к}} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda} \dot{q}_{\lambda}^2 + \sum_{\substack{\lambda, \mu \\ (\lambda \neq \mu)}} M_{\lambda\mu} \dot{q}_{\lambda} \dot{q}_{\mu}, \quad (2.43)$$

$$E_{\text{п}} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} k_{\lambda\lambda} q_{\lambda}^2 + \sum_{\substack{\lambda, \mu \\ (\lambda \neq \mu)}} k_{\lambda\mu} q_{\lambda} q_{\mu}. \quad (2.44)$$

Первые члены в (2.43) и (2.44) характеризуют взаимодействие атомов, связанных химической связью (у них общая естественная координата q_λ), а вторые — взаимодействие различных естественных координат. При этом второй член в (2.44) описывает так называемое динамическое взаимодействие (оно определяется, как легко видеть, квазиупругими силами и выражается через силовые постоянные $k_{\lambda\mu}$), тогда как второй член в (2.43) характеризует кинематическое взаимодействие, не зависящее от квазиупругих сил и связанное с характером движения колеблющихся частиц.

Если представить себе, что различные связи в молекуле не взаимодействуют друг с другом, т. е. являются независимыми (этому соответствует условие $M_{\lambda\mu}=0$, $k_{\lambda\mu}=0$ для $\lambda \neq \mu$), то из (2.42) — (2.44) получим

$$E_{\text{кол}} = E_{\text{к}} + E_{\text{п}} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \left(M_{\lambda\lambda} \dot{q}_{\lambda}^2 + k_{\lambda\lambda} q_{\lambda}^2 \right) = \sum_{\lambda=1}^{\rho} E_{\text{кол } \lambda}. \quad (2.45)$$

Выражение (2.45) представляет собой ничто иное, как сумму энергий $E_{\text{кол } \lambda}$ совокупности $\rho = 3N - 6$ гармонических осцилляторов, колеблющихся по закону

$$q_{\lambda} = q_{\lambda 0} \cos 2\pi \nu_{\lambda} t \quad (2.46)$$

с частотами

$$\nu_{\lambda} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\lambda\lambda}}{M_{\lambda\lambda}}}. \quad (2.47)$$

Таким образом, при отсутствии кинематического и динамического взаимодействий каждая естественная координата изменялась бы независимо от других, т. е. молекулу можно было бы рассматривать как совокупность из ρ невзаимодействующих гармонических осцилляторов, роль которых играли бы различные естественные координаты.

В действительности колебательное движение многоатомной молекулы не описывается соотношениями (2.45) — (2.47). Однако несмотря на то, что в реальных молекулах $M_{\lambda\mu} \neq 0$ и $k_{\lambda\mu} \neq 0$, общие выражения для $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{п}}$ могут быть тем не менее приведены к виду, аналогичному (2.45), хотя физический смысл величин, входящих в новые выражения, будет существенно иным. Согласно теории колебаний это достигается путем перехода от исходных естественных координат q_{λ} к их линейным комбинациям

$$Q_i = \sum_{\lambda=1}^{\rho} C_{i\lambda} q_{\lambda}. \quad (2.48)$$

Легко видеть, что новые координаты Q_i , называемые нормальными координатами, число которых также равно ρ , связаны с естественными координатами через посредство коэффициентов преобразования $C_{i\lambda}$. Существенно при этом, что нормальные координаты Q_i обладают тем важным свойством, что с их помощью

удается при определенном и единственном наборе коэффициентов C_{il} выразить энергии E_K и E_{II} многоатомной молекулы в форме

$$E_K = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{Q}_i^2, \quad (2.49)$$

$$E_{II} = \frac{1}{2} \sum_i k_i Q_i^2, \quad (2.50)$$

где M_i и k_i — новые приведенные массы и силовые постоянные, зависящие от прежних величин $M_{\lambda\mu}$ и $k_{\lambda\mu}$, а также от коэффициентов преобразования C_{il} . В свою очередь, полная энергия записывается при этом в виде

$$E_{\text{кол}} = E_K + E_{II} = \frac{1}{2} \sum_i (M_i \dot{Q}_i^2 + k_i Q_i^2) = \sum_{i=1}^p E_{\text{кол } i}, \quad (2.51)$$

т. е. опять может быть представлена как сумма энергий p новых гармонических осцилляторов, колеблющихся по закону

$$Q_i = Q_{i0} \cos 2\pi\nu_i t, \quad (2.52)$$

где

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{M_i}} \quad (2.53)$$

— частоты нормальных колебаний.

Проанализируем смысл полученного выше результата. Как показано, даже при учете взаимодействия между различными естественными координатами (т. е. при наличии взаимного влияния связей) можно свести задачу о сложном колебательном движении системы связанных осцилляторов к существенно более простой задаче о колебаниях совокупности несвязанных гармонических осцилляторов, характеризующихся нормальными координатами Q_i . По существу переход от естественных колебательных координат q к нормальным координатам Q представляет собой не что иное, как разложение сложного колебательного процесса на конечное число (p) гармонических составляющих (см. Приложение IV).

Замечательным и весьма важным свойством нормальных колебаний является то, что в соответствии с (2.48) при любом таком колебании, совершающемся, например, с частотой ν_i , с этой частотой колеблются все без исключения атомы, причем фазы их колебаний также одинаковы. Из этого непосредственно следует, что в спектрах поглощения и излучения многоатомных молекул проявляются именно частоты нормальных колебаний. Следует особо подчеркнуть, что при равенстве частот и фаз колебаний всех частиц, образующих молекулу, амплитуды и направления движения различных атомов могут существенно различаться. Соотношение всех амплитуд, с которыми при данном нормальном колебании изменяются естественные колебательные координаты, носит название формы нормального колебания. Очевидно, что

форма данного нормального колебания определяется совокупностью коэффициентов преобразования C_{il} , характеризующих вклад в это колебание со стороны различных естественных координат.

§ 7.4. Механика и электрооптика колебаний. Интенсивности инфракрасных полос

Круг вопросов, о которых шла речь в § 7.1—7.3, относится к наиболее простым закономерностям проявления колебательного движения в спектрах, касающимся в основном частот колебательных и колебательно-вращательных переходов. Между тем не менее важным является установление связей между характером колебания и другими параметрами (в частности, интенсивностью) полос в инфракрасных спектрах молекул. Имея это в виду, остановимся сначала на рассмотрении общего вопроса о методах последовательного решения теоретической задачи о колебаниях многоатомных молекул, включающей получение сведений о всех основных характеристиках инфракрасного спектра (частотах, интенсивностях и т. д.).

Указанная колебательная задача распадается на две части — механическую (определение частот и формы колебаний) и электрооптическую (определение интенсивностей и состояния поляризации полос). Решение механической задачи также проводится в два этапа и включает, во-первых, составление уравнения движения системы (так называемого векового уравнения), имеющего степень $\rho = 3N - 6$, для чего необходимо знать или обоснованно задать коэффициенты кинематического и динамического взаимодействия, и, во-вторых, решение этого уравнения, представляющее зачастую значительные трудности и вынуждающее использовать различные приближения, в результате чего получаются значения частот нормальных колебаний, а также их форма. После решения механической задачи переходят ко второй части проблемы — определению так называемых электрооптических параметров молекул и отдельных связей, характеризующих интенсивность и состояние поляризации инфракрасных полос. Методы решения электрооптической задачи достаточно сложны и не могут быть сколько-нибудь последовательно рассмотрены в настоящей книге. Тем не менее основные понятия и закономерности, касающиеся связи между характером колебательного движения и интенсивностью инфракрасных полос, могут быть поняты на основании довольно простых рассуждений, базирующихся на выводах классической теории.

Начнем со случая двухатомных молекул. Как было показано выше (см. гл. 3), количество энергии, поглощаемое молекулой в единицу времени, пропорционально квадрату амплитуды ее электрического дипольного момента, наведенного световой волной, т. е.

$$W_{\text{погл}} \sim |p_0|^2. \quad (2.54)$$

Если обозначить величину дипольного момента, как функцию от межъядерного расстояния, через $p(r)$, то независимо от аналитического вида $p(r)$ его можно разложить в ряд по параметру $(r - r_e)$ вблизи равновесного значения r_e (ср. с § 7.1)

$$p(r) = p(r_e) + \left(\frac{dp}{dr} \right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2p}{dr^2} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (2.55)$$

При условии квазигармоничности колебания, т. е.

$$(r - r_e) = a_0 \cos 2\pi\nu_{\text{кол}}t, \quad (2.55a)$$

где a_0 — амплитуда колебания, а $\nu_{\text{кол}}$ — его частота, можно переписать (2.55) в виде

$$p(r) = C_1 + C_2 \left(\frac{dp}{dr} \right)_{r=r_e} \cos 2\pi\nu_{\text{кол}}t + C_3 \left(\frac{d^2p}{dr^2} \right)_{r=r_e} \cos 4\pi\nu_{\text{кол}}t + \dots, \quad (2.56)$$

где C_1, C_2, C_3 и т. д. — постоянные.

Нетрудно видеть, что дипольный момент колеблющейся молекулы представляет собой сумму, первый член которой не зависит от времени, а остальные периодически изменяются во времени с различными частотами. Очевидно, что второй член разложения (2.56), осциллирующий с частотой $\nu_{\text{кол}}$, характеризует основную (фундаментальную) полосу инфракрасного спектра, третий член, изменяющийся с частотой $2\nu_{\text{кол}}$, описывает полосу первого обертона и т. п. Отсюда, в свою очередь, вытекает, что интенсивности указанных полос, пропорциональные согласно (2.54) квадратам амплитуд соответствующих колебаний, определяются следующими электрооптическими параметрами:

$$W_{\text{погл}}(\nu_{\text{кол}}) \sim \left| \frac{dp}{dr} \right|_{r=r_e}^2, \quad (2.57)$$

$$W_{\text{погл}}(2\nu_{\text{кол}}) \sim \left| \frac{d^2p}{dr^2} \right|_{r=r_e}^2 \quad (2.58)$$

и т. д., носящими название эффективных зарядов молекул.

Таким образом, мы наиболее простым путем пришли к следующему фундаментальному результату, который получается и при более строгом рассмотрении: двухатомная молекула обладает инфракрасным колебательным спектром лишь в том случае, если при колебаниях происходит изменение ее электрического дипольного момента. Иными словами, основной колебательный переход активен в инфракрасном спектре только при условии отличия от нуля первой производной электрического дипольного момента по межъядерному расстоянию в точке $r = r_e$. Соответственно первый обертон можно наблюдать, если отлична от нуля вторая производная (формула (2.58)), и т. д.

Выше в § 6.1 отмечалось, что молекулы типа H_2 , O_2 , Cl_2 и др. не обладают чисто вращательным спектром по причине отсутствия у них дипольного момента. Как следует из (2.57) и (2.58), эти молекулы в обычных условиях не имеют также и инфракрасного колебательного спектра, т. е. радиационные переходы между их колебательными уровнями запрещены. С другой стороны, из приведенных формул можно сделать вывод, что наиболее интенсивные полосы в инфракрасных спектрах характерны для молекул, дипольные моменты которых наиболее сильно изменяются при колебаниях. Очевидно, что таким свойством обладают соединения с преимущественно ионным типом химической связи (например, галоидоводороды). Этот результат полностью подтверждается опытом, что, в свою очередь, свидетельствует о том, что интенсивность инфракрасных полос может рассматриваться как приближенная количественная мера степени ионности химической связи.

Обращаясь, наконец, к случаю многоатомных молекул, следует подчеркнуть, что для них справедливы все приведенные выше соображения, а также соотношения (2.57), (2.58) и т. д., в которых необходимо только заменить межъядерное расстояние r на соответствующие нормальные координаты Q . Иными словами, интенсивности основных полос определяются формулой

$$W_{\text{пол}}(\nu_i \text{ кол}) \sim \left| \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right|_{Q_i=Q_{i0}}^2, \quad (2.59)$$

интенсивности первых обертонов — выражением

$$W_{\text{пол}}(2\nu_i \text{ кол}) \sim \left| \frac{\partial^2 \mathbf{p}}{\partial Q_i^2} \right|_{Q_i=Q_{i0}}^2 \quad (2.60)$$

и т. д. Таким образом, для многоатомных молекул производные от дипольного момента берутся по нормальным координатам, причем вопрос о том, как изменяется момент при данном нормальном колебании, решается путем анализа формы и симметрии этого колебания.

§ 7.5. Классификация нормальных колебаний по форме и симметрии

В молекулярной спектроскопии получила широкое распространение терминология, основанная на классификации нормальных колебаний многоатомных молекул по форме и симметрии. Если при данном нормальном колебании происходит главным образом изменение длин связей, а углы между связями меняются мало, то такое колебание называют валентным (обозначение ν). Если же, наоборот, при таком колебании изменяются в основном углы между связями, а длины связей практически не меняются, то такое колебание относят к деформационным (обозначение δ). Рассмотрим для примера форму нормальных колебаний молекул

H_2O и CO_2 (рис. 2.11). Легко видеть, что в соответствии с приведенным определением колебания ν_1 и ν_2 молекулы H_2O следует отнести к типу валентных, а колебание δ — к типу деформационных. Аналогичное положение имеет место в случае молекулы CO_2 , деформационное колебание которой является дважды вырожденным.

В основе классификации нормальных колебаний по форме лежит выражение (2.48), определяющее вклад в соответствующее колебание со стороны различных естественных координат. Действительно, применительно, например, к случаю валентных колебаний трехатомной молекулы формула (2.48) запишется в виде

$$Q_i = C_{i1}q_1 + C_{i2}q_2 + C_{i3}q_3, \quad C_{i1} \gg C_{i3}, \quad C_{i2} \gg C_{i3}, \quad (2.61)$$

где $C_{i\lambda}$ — коэффициенты преобразования, а q_λ — естественные колебательные координаты, определяемые (2.41). Наоборот, для деформационных колебаний

$$Q_j = C_{j1}q_1 + C_{j2}q_2 + C_{j3}q_3, \quad C_{j3} \gg C_{j1}, \quad C_{j3} \gg C_{j2}, \quad (2.62)$$

откуда следует, что если в первом случае основной

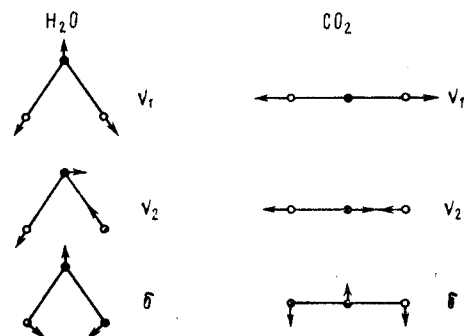


Рис. 2.11. Форма нормальных колебаний молекул H_2O и CO_2 .

вклад в изменение нормальной координаты вносит изменения длин связей r_1 и r_2 , то во втором случае оно обусловлено преимущественно изменением валентного угла φ .

Кроме анализа формы обычно принимают во внимание также свойства симметрии колебаний многоатомных молекул. Если при данном нормальном колебании, сопровождающемся изменением длин связей и валентных углов, не происходит изменения симметрии равновесной конфигурации молекулы, то такое колебание является симметричным (обозначение s). Наоборот, если колебание сопровождается изменением симметрии равновесной конфигурации молекулы, то его относят к категории антисимметричных (обозначение as). Возвращаясь снова к рис. 2.12, нетрудно прийти к выводу, что валентные колебания ν_1 H_2O и CO_2 , а также деформационное колебание δ H_2O являются симметричными, тогда как колебания ν_2 H_2O , ν_2 CO_2 и δ CO_2 — антисимметричны. В том случае, если при симметричном колебании изменяются только длины связей, а валентные углы остаются без изменения, то такое колебание называют полностью симметричным. Характерным примером колебаний такого рода может служить так называемое «дыхательное» колебание молекулы бензола ($\nu = 992 \text{ см}^{-1}$).

Для характеристики свойств симметрии колебаний употребляются специальные обозначения в виде символов с различными

индексами. Невырожденные колебания, симметричные или антисимметричные относительно оси симметрии C_n , обозначают соответственно буквами A или B . Для дважды и трижды вырожденных колебаний употребляют символы E и F . Индексами 1 или 2, помещаемыми справа внизу около символа, обозначают соответственно симметричное или антисимметричное колебание по отношению к плоскости σ_v (см. Приложение II), содержащей ось симметрии C_n , к которой относятся обозначения A и B . Один или два штриха, располагаемые справа сверху около символа, употребляют для обозначения колебаний, симметричных или антисимметричных относительно плоскости σ_h , перпендикулярной к оси симметрии C_n . Наконец, индексами g или u , помещаемыми как и цифры 1 и 2 справа внизу около символа, обозначают колебания, симметричные или антисимметричные относительно центра симметрии.

Учет свойств симметрии колебаний резко облегчает решение колебательной задачи, о которой шла речь выше, а во многих случаях позволяет сделать важные выводы о характере колебательного движения и его спектроскопических проявлениях вообще без проведения трудоемких расчетов. Так обстоит дело, например, при рассмотрении вопроса о правилах отбора в инфракрасных спектрах молекул. Укажем, в частности, что только на основании соображений о симметрии нормального колебания ν_1 молекулы CO_2 можно придти к заключению о его неактивности в спектре инфракрасного поглощения.

Глава 8. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

§ 8.1. Физика явления комбинационного рассеяния.

Спектры двухатомных молекул

Как уже отмечалось в гл. I, сущность явления комбинационного рассеяния состоит в том, что при облучении вещества потоком монохроматической радиации частоты ν_0 (обычно в видимой или ближней ультрафиолетовой областях спектра) среди квантов рассеянного веществом света присутствуют не только кванты той же энергии $h\nu_0$, но и кванты, частоты которых являются комбинациями из ν_0 и собственных колебательных $\nu_{\text{кол}}$ и вращательных $\nu_{\text{вр}}$ частот молекул данного вещества. Современная квантово-механическая теория комбинационного рассеяния является достаточно полной и позволяет объяснить все основные стороны этого тонкого оптического явления. Вместе с тем к настоящему времени установлено, что наиболее общие закономерности рассеяния, касающиеся, в частности, частот и интенсивностей спектральных полос могут быть с успехом проанализированы в рамках классической теории, позволяющей решить эту задачу более простым и наглядным путем. В связи с этим ниже для экономии

места мы ограничимся в основном классической трактовкой данного явления, привлекая квантовые представления лишь в тех случаях, когда без них невозможно обойтись.

Основной физической величиной, определяющей свойства рассеянной вещством электромагнитной радиации, является поляризуемость молекул. Напомним, что поляризуемость характеризует способность электрических зарядов, образующих молекулу, поляризоваться, т. е. смещаться из положений равновесия под действием внешнего электрического поля (в том числе и поля световой волны). Если записать выражение, определяющее дипольный момент молекулы p , индуцированный в ней световым полем $\mathcal{E}$, через поляризуемость, которую мы для простоты будем считать скаляром, то оно примет вид

$$p = \alpha \mathcal{E} = \alpha \mathcal{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t, \quad (2.63)$$

где α — средняя оптическая поляризуемость; $\mathcal{E}_0$ — амплитуда поля, а ν_0 — его частота. Таким образом, величина α характеризует подвижность, эластичность электронного облака молекулы, вносящего основной вклад в оптическую поляризуемость.

Представляется очевидным, что при колебаниях и вращениях молекулы ее поляризуемость α должна, вообще говоря, периодически изменяться, поскольку при этом в той или иной степени меняется энергия электронов. Иными словами, поляризуемость в общем случае является функцией от межъядерного расстояния r (для наглядности вначале речь пойдет о колебательном движении и о двухатомных молекулах), т. е.

$$\alpha = \alpha(r). \quad (2.64)$$

По аналогии с тем, как это делалось в § 7.4 применительно к дипольному моменту, разложим поляризуемость в ряд по параметру $(r - r_e)$:

$$\alpha(r) = \alpha(r_e) + \left(\frac{d\alpha}{dr}\right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (2.65)$$

Считая, как и ранее, что колебания молекулы являются квазигармоническими (см. (2.55а)), нетрудно получить из (2.55а) и (2.65)

$$\alpha(r) = C'_1 + C'_2 \left(\frac{d\alpha}{dr}\right)_{r=r_e} \cos 2\pi \nu_{\text{кол}} t + C'_3 \left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r=r_e} \cos 4\pi \nu_{\text{кол}} t + \dots, \quad (2.66)$$

где C'_1 , C'_2 и C'_3 — константы, откуда следует, что поляризуемость как и момент, может быть представлена в виде суммы, включающей в себя постоянную часть и части, периодически изменяющиеся во времени с частотами $\nu_{\text{кол}}$, $2\nu_{\text{кол}}$ и т. д. Таким образом, оптическая поляризуемость молекулы действительно зависит от

характера ее колебательного движения, причем в наиболее простой форме функциональный вид этой зависимости дается выражением (2.66).

Возникает вопрос, какими будут свойства радиации, рассеянной веществом, если образующие его молекулы характеризуются поляризуемостью по (2.66), причем в качестве возбуждающего используется световой поток частоты ν_0 . Для ответа на этот вопрос необходимо, очевидно, найти индуцированный электрический дипольный момент молекулы с помощью формулы (2.63), подставив в нее величину $\alpha(r)$ в форме (2.66). При этом получим

$$p(r) = C_1'' \cos 2\pi\nu_0 t + C_2'' \left(\frac{d\alpha}{dr} \right)_{r=r_e} \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{кол}}) t + \\ + C_2'' \left(\frac{d\alpha}{dr} \right)_{r=r_e} \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{кол}}) t + C_3'' \left(\frac{d^2\alpha}{dr^2} \right)_{r=r_e} \cos 2\pi(\nu_0 + 2\nu_{\text{кол}}) t + \\ + C_3'' \left(\frac{d^2\alpha}{dr^2} \right)_{r=r_e} \cos 2\pi(\nu_0 - 2\nu_{\text{кол}}) t + \dots, \quad (2.67)$$

т. е. в выражении для дипольного момента опять присутствует целый ряд членов, изменяющихся во времени с различными частотами. Поскольку интенсивность рассеяния (ср. с (2.54)) также пропорциональна квадрату амплитуды колебания на соответствующей частоте, т. е.

$$W_{\text{расс}} \sim |p_0|^2, \quad (2.68)$$

нетрудно из сравнения (2.67) и (2.68) сделать вывод о том, что если в спектре возбуждающей радиации имеется только одна линия частоты ν_0 (рис. 2.12, а), то в спектре рассеянного света наряду с частотой ν_0 (релеевское рассеяние) присутствуют, кроме того, полосы с частотами $\nu_0 - \nu_{\text{кол}}$, $\nu_0 + \nu_{\text{кол}}$, $\nu_0 - 2\nu_{\text{кол}}$, $\nu_0 + 2\nu_{\text{кол}}$ и т. д., являющиеся полосами комбинационного рассеяния (рис. 2.12, б).

Таким образом, в рамках классической теории действительно удается правильно описать общий характер спектра комбинационного рассеяния, включая наличие в нем стоксовских ($\nu_0 - \nu_{\text{кол}}$, $\nu_0 - 2\nu_{\text{кол}}$) и антистоксовских ($\nu_0 + \nu_{\text{кол}}$, $\nu_0 + 2\nu_{\text{кол}}$)

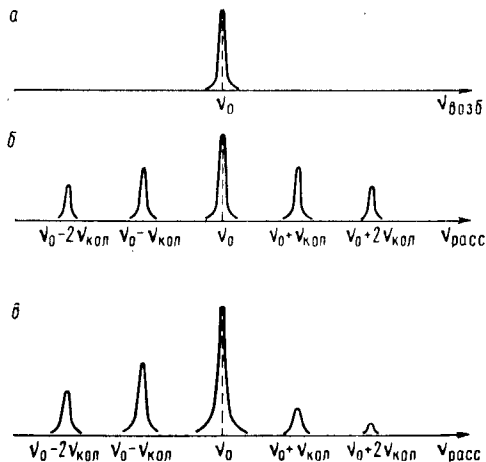


Рис. 2.12. Схематический вид спектра источника возбуждения (а) и спектров комбинационного рассеяния по классической (б) и квантовой (в) теориям.

компонент. Более того, из (2.67) и (2.68) можно получить конкретную информацию об электрооптических параметрах молекул, определяющих интенсивность соответствующих полос. По аналогии с (2.57) и (2.58)

$$W_{\text{расс}}(\nu_0 \pm \nu_{\text{кол}}) \sim \left| \frac{d\alpha}{dr} \right|_{r=r_e}^2, \quad (2.69)$$

$$W_{\text{расс}}(\nu_0 \pm 2\nu_{\text{кол}}) \sim \left| \frac{d^2\alpha}{dr^2} \right|_{r=r_e}^2, \quad (2.70)$$

т. е. интенсивность линий комбинационного рассеяния первого порядка (эквивалентных по смыслу полосе основного тона в инфракрасных спектрах) пропорциональна квадрату первой производной от поляризуемости по межъядерному расстоянию в точке $r = r_e$, интенсивность линий второго порядка (аналог — первый обертон инфракрасного спектра) — квадрату второй производной в той же точке и т. д. Из этого, в свою очередь, вытекает следующий общий результат: двухатомная молекула обладает спектром комбинационного рассеяния лишь в том случае, если при колебаниях происходит изменение ее поляризуемости. Как будет показано ниже в § 8.3, наиболее интенсивные спектры комбинационного рассеяния присущи неполярным молекулам, характеризующимся преимущественно ковалентным типом химической связи.

§ 8.2. Стоксовские и антистоксовские спектры комбинационного рассеяния

Показанное на рис. 2.12, б относительное распределение интенсивностей в спектре комбинационного рассеяния, вытекающее из (2.67), не вполне точно отражает реальное распределение, которое может быть понято только на основе квантовомеханических представлений. Отличие состоит в том, что антистоксовские линии комбинационного рассеяния всегда менее интенсивны, чем соответствующие им стоксовские компоненты. Объясняется это тем, что интенсивность спектральных полос определяется, как уже неоднократно указывалось (см. § 2.2, 3.1), не только вероятностями соответствующих переходов (в данном случае электрооптическими параметрами $d\alpha/dr$, $d^2\alpha/dr^2$ и т. д.), но и населенностями уровней, исходных для этих переходов, которые применительно к стоксовской и антистоксовской компонентам являются различными (см. рис. 1.4). Если обозначить населенности указанных уровней через N_1 и N_2 , то нетрудно показать, используя формулу для равновесного распределения молекул по энергетическим состояниям (1.13) и пренебрегая различием в их статистических весах, что отношение интенсивностей стоксовской и антистоксовской компонент линии первого порядка выразится при учете (2.69) следующей формулой:

$$\frac{W_{\text{расс}}(\nu_0 + \nu_{\text{кол}})}{W_{\text{расс}}(\nu_0 - \nu_{\text{кол}})} \approx e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (2.71)$$

где $\Delta E = (E_2 - E_1)$ — расстояние между уровнями E_2 и E_1 . Как показывает опыт, выражение (2.71) соблюдается с весьма высокой точностью, вследствие чего действительное распределение интенсивностей в спектре комбинационного рассеяния имеет вид, схематически изображенный на рис. 2.12, в (ср. с рис. 2.12, б).

§ 8.3. Спектры комбинационного рассеяния многоатомных молекул

Если обратиться теперь к общему случаю многоатомных молекул, то следует прежде всего отметить, что для них справедливы все рассмотренные выше основные закономерности. Так, в колебательных спектрах комбинационного рассеяния подобных молекул проявляются частоты нормальных колебаний (см. гл. 7). При этом интенсивности линий первого и второго порядка определяются по аналогии с (2.59), (2.60) и т. д. следующими формулами:

$$W_{\text{расс}}(\nu_0 \pm \nu_{i \text{ кол}}) \sim \left| \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right|_{Q_i = Q_{i0}}^2, \quad (2.72)$$

$$W_{\text{расс}}(\nu_0 \pm 2\nu_{i \text{ кол}}) \sim \left| \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_i^2} \right|_{Q_i = Q_{i0}}^2, \quad (2.73)$$

в которых производные от поляризуемости берутся по соответствующим нормальным координатам. Существенно, что вопрос о том, как изменяется поляризуемость молекулы при данном нормальном колебании, решается опять-таки на основе анализа формы и симметрии этого колебания. Из выражений (2.59) и (2.72) вытекает, в частности, так называемый альтернативный запрет, в соответствии с которым у молекул, обладающих центром симметрии, в инфракрасном спектре неактивны те колебания, которые активны в спектре комбинационного рассеяния, и наоборот. Типичным примером колебаний такого рода служат уже упоминавшиеся колебания молекулы CO_2 (см. рис. 2.11), два из которых (ν_2 и δ) активны только в инфракрасном спектре, а одно (ν_1) — только в спектре комбинационного рассеяния.

В заключение необходимо отметить, что помимо частоты и интенсивности важной характеристикой полос в спектрах комбинационного рассеяния служит так называемая степень деполяризации ρ' . Эта величина, получаемая из измерений состояния поляризации рассеянного света, содержит важную информацию об анизотропии поляризуемости молекулы, являющейся, как правило, не скаляром, а тензором. Эта информация, в свою очередь, позволяет судить о характере распределения электронной плотности, а также о взаимном влиянии связей и групп в молекуле.

§ 8.4. Сравнительные характеристики спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения

Как вытекает из вышеизложенного, спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения характеризуются, с одной стороны, сходными, а с другой — весьма различающимися чертами. Общим для указанных типов молекулярных спектров служит то важное обстоятельство, что в двух совершенно различных физических явлениях (резонансное поглощение в инфракрасной и нерезонансное рассеяние в видимой областях спектра) удается получать сведения об одних и тех же спектроскопических характеристиках молекул — частотах колебательных и вращательных переходов. Существенно при этом, что зачастую спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения

взаимно дополняют друг друга, т. е. полный набор колебательных частот молекулы может быть получен из опыта, строго говоря, только на основе анализа обоих указанных спектров.

Помимо этого между инфракрасными спектрами и спектрами комбинационного рассеяния имеются и другие существенные различия. Основное из них, как уже отмечалось, состоит в том, что

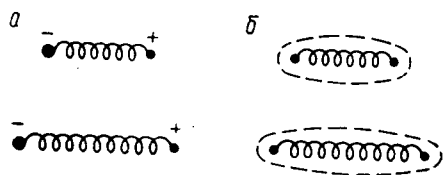


Рис. 2.13. Схематическое изображение колебаний ионной (а) и гомеоплярной (б) молекул.

в первом случае интенсивность полос определяется производными по обобщенной колебательной координате от электрического дипольного момента, а во втором — от поляризуемости молекулы. Из этого непосредственно вытекает, например, тот факт, что молекулы типа H_2 , O_2 , N_2 и др. (группа симметрии $D_{\infty h}$), не имеющие вращательного и колебательного спектров в инфракрасной области, обладают интенсивными спектрами комбинационного рассеяния. Примечательно, что последнее обстоятельство является частным выражением достаточно общей закономерности, согласно которой при прочих равных условиях интенсивность инфракрасного спектра обычно тем выше, чем более полярной является молекула, тогда как спектр комбинационного рассеяния, наоборот, как правило, тем интенсивнее, чем полярность меньше.

Поясним это следующими качественными соображениями, ограничиваясь для наглядности случаем двухатомных молекул. В чисто ионной (полярной) молекуле все внешние (валентные) электроны оттянуты к отрицательному иону (рис. 2.13), благодаря чему при колебаниях атомов электронное облако практически не меняется ($d\alpha/dr \approx 0$). В случае же гомеоплярной (недипольной) молекулы электронное облако принадлежит в равной мере обоим атомам и поэтому особенно сильно деформируется при колебаниях ($d\alpha/dr \neq 0$). Все эти соображения полностью под-

тверждаются опытом. Так, если интенсивность инфракрасных полос растет, как уже указывалось, в ряду HJ , HBr , HCl , HF (рост полярности), то в том же ряду молекул резко падает интенсивность спектров комбинационного рассеяния, которая, таким образом, может рассматриваться как приближенная количественная мера степени гомеопolarity химической связи.

Заканчивая рассмотрение спектров комбинационного рассеяния, следует заметить, что за последние годы интерес к этому разделу спектроскопии заметно возрос. Объясняется это как новыми методическими возможностями, расширяющими область применения традиционной спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния, что связано с использованием в качестве источников возбуждения лазеров, обладающих чрезвычайно монохроматическим излучением, так и открытием нового явления — вынужденного комбинационного рассеяния, позволяющего получать существенно новую информацию об изучаемом веществе.

Глава 9. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛ

§ 9.1. Электронные состояния и спектры двухатомных молекул

Как было показано в предыдущих главах, многие особенности вращательного и колебательного движения молекул удается объяснить на основе классической теории взаимодействия света с веществом. В противоположность этому электронное движение и электронные спектры могут быть рассмотрены достаточно строго только в рамках квантовомеханических представлений. Согласно этим представлениям каждое состояние электронной оболочки молекулы характеризуется полными орбитальным L и спиновым S моментами количества движения. Ввиду наличия у двухатомной молекулы аксиальной симметрии, важное значение имеет проекция момента L на выделенное направление, которая задается величиной соответствующего квантового орбитального числа Λ . Электронные состояния молекул, которым отвечают значения $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$, обозначаются соответственными символами $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

Кроме квантового орбитального числа Λ каждое электронное состояние характеризуется спиновым квантовым числом S , которое определяет статистический вес или мультиплетность этого состояния ($g = 2S + 1$), т. е. число энергетических подуровней, на которое оно может расщепиться во внешнем поле. Мультиплетность уровня записывается в виде соответствующего индекса слева сверху по отношению к символу состояния (так, обозначение $^3\Pi$ соответствует условию $\Lambda = 1, S = 1$). Состояния, у которых $S = 0$, называются синглетными (одиночными), состояния, для которых $S = 1$, — триплетными (тройными).

Электронные состояния двухатомных молекул могут различаться также по свойствам симметрии. В основе этого, как уже отмечалось (см. гл. 3), лежит поведение волновых функций молекулы при операциях симметрии. Для операции отражения в плоскости симметрии, проходящей через ось молекулы, состояния могут быть либо положительными (+), либо отрицательными (—) в зависимости от того, сохраняет или меняет при этом знак волновая функция Ψ . Этот индекс пишется около символа состояния вверху справа. Если двухатомная молекула состоит из двух одинаковых атомов, то она обладает центром симметрии. По отношению к операции отражения в центре симметрии электронные состояния таких молекул подразделяются на четные (g) и нечетные (u). Этот индекс пишется внизу справа относительно символа состояния. Так, основное электронное состояние молекулы водорода ($H\uparrow H$) является состоянием ${}^1\Sigma_g^+$, т. е. синглетным, положительным и четным ($\Lambda=0$), тогда как первое возбужденное электронное состояние этой же молекулы является уже триплетным и нечетным (${}^3\Sigma_u^+$).

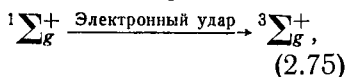
Теория приводит к следующим правилам отбора для радиационных переходов в двухатомных молекулах:

$$\begin{aligned}\Delta\Lambda &= 0, \pm 1, \\ \Delta S &= 0, \\ - &\leftrightarrow -, \\ + &\leftrightarrow +, \\ u &\leftrightarrow g.\end{aligned}\tag{2.74}$$

Напомним, что квантовый переход является запрещенным, если это диктуется хотя бы одним из правил отбора (2.74). Так, например, переходы между упоминавшимися состояниями молекулы H_2 (${}^1\Sigma_g^+$ и ${}^3\Sigma_u^+$) запрещены только по мультиплетности, а переходы между основным и вторым возбужденным электронным состоянием (${}^3\Sigma_g^+$) этой молекулы — как по мультиплетности, так и по симметрии.

Поскольку при любых электронных переходах происходит изменение свойств электронной оболочки, это не может не найти отражения в такой важной энергетической характеристике молекулы, как кривая потенциальной энергии. Иными словами, в различных электронных состояниях вид потенциальных функций $U(r)$ молекулы должен быть в общем случае разным. При этом могут иметь место следующие варианты: в возбужденном состоянии происходит увеличение или (чаще) уменьшение энергии диссоциации, и наоборот, уменьшение или (чаще) увеличение равновесного межъядерного расстояния, наконец, возбужденное состояние молекулы может вообще оказаться неустойчивым, т. е. попадая в него молекула диссоциирует на атомы или ионы.

Проиллюстрируем сказанное на конкретном примере, рассмотрев для этого уже упоминавшуюся выше молекулу водорода. На рис. 2.14 схематически показаны потенциальные кривые трех электронных состояний H_2 — основного $1\Sigma_g^+$ и двух возбужденных $3\Sigma_u^+$ и $3\Sigma_g^+$, одно из которых является неустойчивым. С помощью этой схемы можно, в частности, понять принцип работы водородной газоразрядной лампы, широко используемой в практической спектроскопии в качестве источника излучения со сплошным спектром в ближней ультрафиолетовой области. Как уже отмечалось, радиационные переходы между основным и приведенными на рис. 2.14 возбужденными состояниями молекулы водорода запрещены, однако такие переходы могут осуществляться за счет безызлучательных процессов. В газоразрядной лампе в результате столкновения с электронами реализуется, в частности, переход



после чего возбужденная молекула радиационным путем переходит в состояние $3\Sigma_u^+$



При этом молекула диссоциирует на атомы. Поскольку при диссоциации кинетические энергии продуктов разложения могут быть любыми, частоты указанных радиационных переходов не квантуются, что и приводит к получению излучения, характеризваемого сплошным спектром. После рекомбинации молекула снова оказывается в основном состоянии, и описанный цикл повторяется.

Таким образом, можно констатировать, что каждому электронному состоянию двухатомной молекулы отвечает своя кривая потенциальной энергии, характеризующаяся соответствующими параметрами (равновесное межъядерное расстояние, энергия диссоциации и т. д.). Кроме того, каждое устойчивое электронное состояние обладает своей системой колебательных и вращательных подуровней, при переходах между которыми образуется

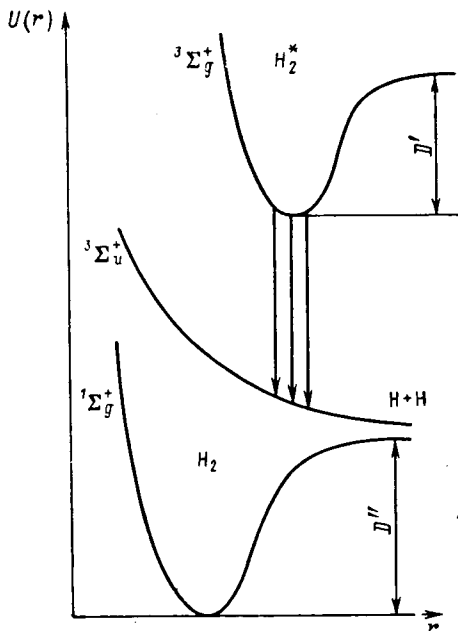


Рис. 2.14. Схематическое изображение потенциальных кривых трех нижних электронных состояний молекулы водорода.

сложный электронно-колебательно-вращательный спектр. Естественно поэтому, что характер указанного спектра (его положение, интенсивность, контур) определяется прежде всего формой и взаимным расположением потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний.

§ 9.2. Принцип Франка—Кондона для внутримолекулярных процессов

Если параметры потенциальных кривых, между которыми происходят электронно-колебательные переходы, заданы, то возникает вопрос, какие из указанных переходов будут более, а какие менее вероятными. Иными словами, в какую область потенциальной кривой возбужденного состояния с наибольшей вероятностью попадет молекула при ее оптическом возбуждении, если задан исходный для перехода колебательный уровень основного электронного состояния? Ответ на этот важнейший для электронной спектроскопии вопрос дает известный принцип Франка—Кондона, смысл которого заключается в следующем.

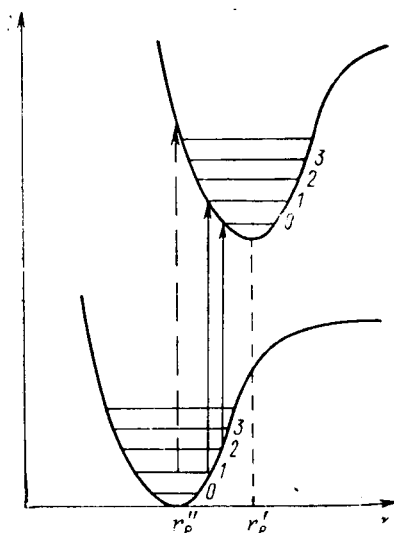


Рис. 2.15. Электронно-колебательные переходы при учете принципа Франка—Кондона для внутримолекулярных процессов.

Молекула в отличие от атома состоит из двух связанных подсистем, движение которых происходит с существенно разными скоростями. Это совокупность электронов, являющаяся быстрой подсистемой, и совокупность ядер, являющаяся медленной подсистемой. При взаимодействии молекулы со светом состояние быстрой подсистемы изменяется чрезвычайно быстро (действи-

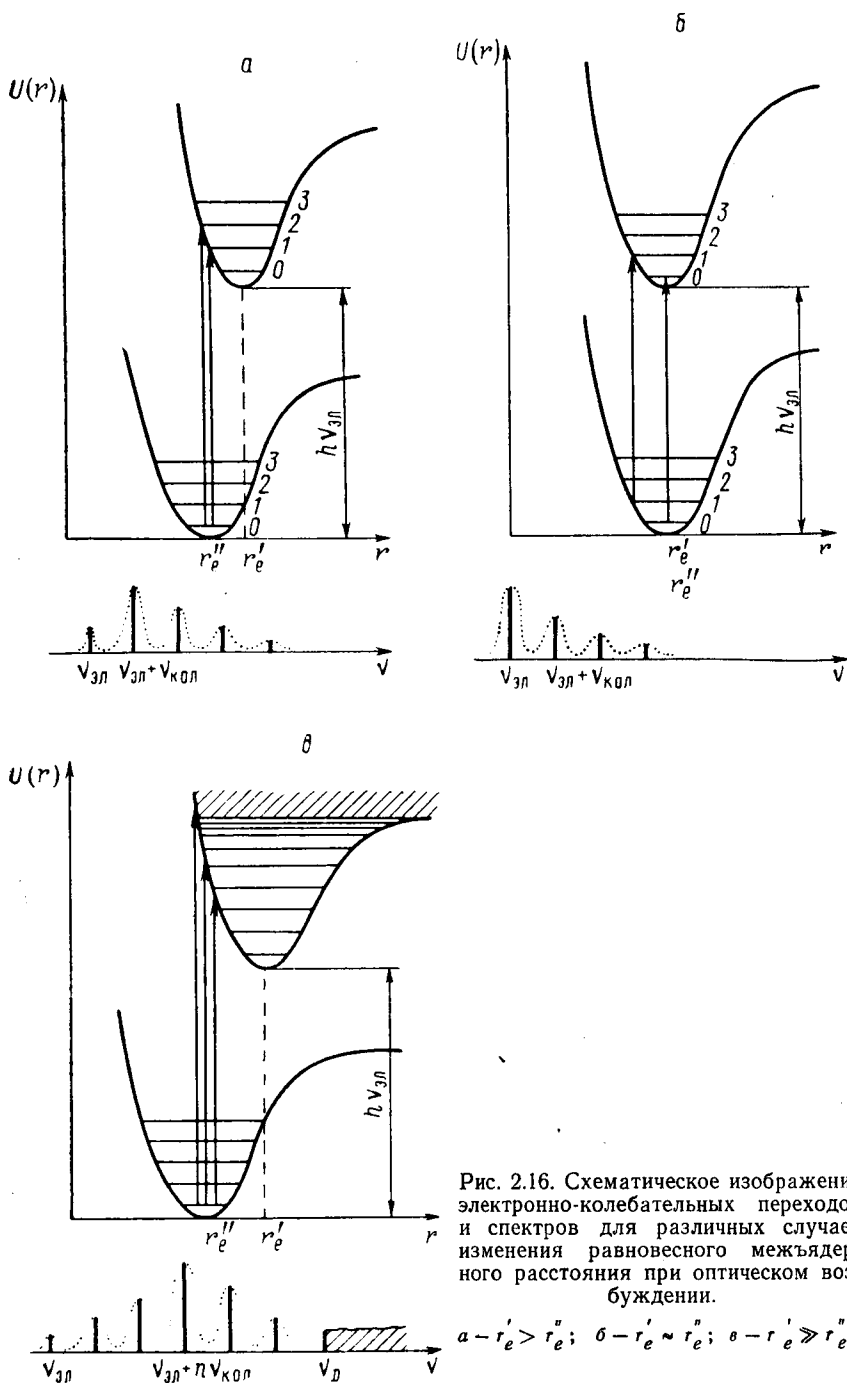
тельно, частоты колебаний электронов составляют 10^{14} — 10^{15} сек $^{-1}$, т. е. период колебаний равен 10^{-14} — 10^{-15} сек). В то же время колебания ядер происходят гораздо медленнее (частоты составляют 10^{12} — 10^{13} сек, т. е. периоды равны 10^{-12} — 10^{-13} сек). Таким образом, изменение свойств электронной оболочки при поглощении или излучении квантов света осуществляется так быстро, что скорости и положения ядер при этом измениться не успевают. Иными словами, в процессе электронно-колебательных переходов молекула оказывается в возбужденном электронном состоянии при том же значении межъядерного расстояния r , в котором ее достиг акт поглощения.

Из приведенного рассуждения непосредственно следует, что на диаграмме кривых потенциальной энергии (рис. 2.15) квантовые переходы между разными электронными состояниями двухатомной молекулы должны изображаться преимущественно вертикальными стрелками, которые отвечают условию неизменности межъядерного расстояния в процессе перехода. Более того, поскольку при колебательном движении ядра проводят наибольшее время в областях, близких к потенциальной кривой (в этих точках происходит, очевидно, изменение направления их движения, т. е. скорости ядер очень малы), наиболее вероятными являются те переходы, которые начинаются именно в указанных областях. Исключение составляют лишь невозбужденные колебательные уровни ($v=0$), в которых молекула находится преимущественно при значениях r , близких к равновесному межъядерному расстоянию r_e . Таким образом, из приведенных на рис. 2.15 переходов наиболее вероятными являются изображенные сплошными стрелками, а переход, показанный пунктирной стрелкой, маловероятен.

На основе принципа Франка—Кондона может быть рассмотрено несколько характерных случаев, иллюстрирующих зависимость электронно-колебательного спектра двухатомных молекул от взаимного расположения потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний. На практике чаще всего встречаются молекулы, у которых $r_e'' < r_e'$ (рис. 2.16, а). В соответствии с вышеизложенным, у таких молекул наиболее интенсивная полоса связана с переходом, сопровождающимся возрастанием запаса колебательной энергии при возбуждении ($v''=0 \rightarrow v'=1, 2, \dots$). Поэтому электронно-колебательный спектр подобных молекул (например, NO) имеет вид, схематически показанный в нижней части рис. 2.16, а.

Значительно реже реализуется условие $r_e'' \approx r_e'$, при котором потенциальные кривые практически не смещены друг относительно друга по оси r . В этом случае, очевидно, наиболее интенсивной в спектре является полоса $v''=0 \rightarrow v'=0$, т. е. переход не сопровождается изменением запаса колебательной энергии (рис. 2.16, б). Примером молекул такого рода может служить молекула C_2 (переход ${}^3\Pi_u \rightarrow {}^3\Pi_g$).

Наконец, иногда встречаются молекулы, у которых величина r_e' значительно превышает r_e'' (молекулы галогенов). В этом случае наиболее вероятные переходы ($v''=0 \rightarrow v'=n$) сопровождаются значительным увеличением запаса колебательной энергии, причем высокочастотный край электронно-колебательного спектра может стать сплошным, что отвечает переходам на участки верхней потенциальной кривой, лежащие выше границы диссоциации (рис. 2.16, в). Нетрудно видеть, что в этих условиях молекула диссоциирует не за счет перехода на неустойчивую потенциальную кривую, а в результате значительного относительного смещения устойчивых функций $U(r)$ по оси r .



Необходимо отметить, что принцип Франка—Кондона является одним из тех наиболее фундаментальных принципов, на которых базируется современная молекулярная спектроскопия. Его действие было рассмотрено ранее на примере изучения внутримолекулярных процессов в двухатомных молекулах. В следующем параграфе будет дана более общая формулировка этого принципа применительно к аналогичной задаче для многоатомных молекул. Наконец, в гл. 12 будет показано, какое важное значение имеет использование принципа Франка—Кондона при рассмотрении процессов межмолекулярного взаимодействия и проявления этих факторов в спектрах молекул, находящихся в конденсированной среде.

§ 9.3. Электронные спектры поглощения многоатомных молекул

Теоретическое рассмотрение электронных спектров многоатомных молекул представляет значительные трудности вследствие наличия у таких молекул большого числа (в общем случае $3N - 6$) колебательных степеней свободы. Поскольку электронная энергия многоатомной молекулы зависит, вообще говоря, от всех нормальных колебаний, ее потенциальная функция уже не является плоской кривой, а представляет собой сложную потенциальную поверхность в многомерном пространстве $3N - 6$ измерений. По этой причине сколько-нибудь последовательной и строгой теории электронных спектров многоатомных молекул, пригодной для соединений различных классов, пока не существует. Вместе с тем к настоящему времени предложено большое число разнообразных приближенных методов, позволяющих во многих случаях с удовлетворительной точностью оценивать некоторые основные параметры электронных полос (частоты электронных переходов, силы осцилляторов и др.). Речь идет, в частности, о таких методах как модель свободного электрона, различные варианты метода молекулярных орбит, теория поля лигандов и т. д.

Ряд общих закономерностей, свойственных электронным состояниям и спектрам двухатомных молекул, справедлив и в случае многоатомных молекул. Так обстоит дело, например, со свойствами симметрии электронных волновых функций, описывающих эти состояния. Как уже отмечалось, волновые функции могут либо сохранять, либо менять знак при различных операциях симметрии. В соответствии с этим данное состояние может быть симметричным или антисимметричным по отношению к данному элементу симметрии. Укажем, в частности, что свойства симметрии электронных уровней линейных многоатомных молекул типа CO_2 , C_2H_2 и т. д. являются теми же, что у двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов. Аналогично свойства симметрии линейных несимметричных молекул (HCN , N_2O и др.) подобны свойствам двухатомных молекул типа HCl , CO и т. д., у которых отсутствует центр симметрии.

Переходы между электронными состояниями многоатомных молекул, сопровождающиеся поглощением и излучением света, возможны лишь при соблюдении соответствующих правил отбора. По-прежнему запрещенными являются переходы между уровнями различной мультиплетности, т. е. справедливо правило $\Delta S=0$, что иллюстрируется рис. 2.17, на котором схематически показано энергетическое состояние оптического электрона до и после возбуждения. Нетрудно видеть, что переориентация спина электрона при квантовом переходе маловероятна (правило Вигнера). Вместе с тем имеется целый ряд примеров, когда это правило применительно к многоатомным молекулам в той или иной степени нарушается. Как показывает практика, такое нарушение тем сильнее, чем больше спин-орбитальное взаимодействие в мо-

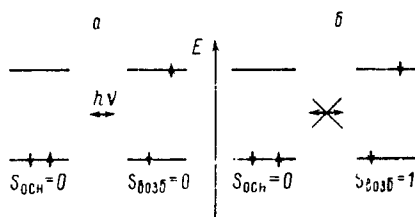


Рис. 2.17. Правила отбора по мультиплетности.

a — разрешенный переход; *b* — запрещенный переход.

лекуле, которое, как известно, усиливается, например, при введении в молекулу тяжелых атомов (галогены). В многоатомных молекулах (как и в двухатомных) важное значение имеет принцип Франка—Кондона, определяющий, как должно измениться колебательное состояние молекулы при ее переходе из одного электронного состояния в другое. Естественно, что

в применении к многоатомным молекулам этот принцип не может быть проиллюстрирован так наглядно, как в случае двухатомных. Общая формулировка указанного принципа заключается в определении так называемого интеграла перекрытия колебательных волновых функций $\Psi(Q)$ двух комбинирующих электронно-колебательных состояний, с помощью которого вычисляются факторы Франка—Кондона

$$V_{v_i'v_j''} \sim \left| \int \Psi_{v_i'}'(Q_i) \Psi_{v_j''}''(Q_j) dQ \right|^2, \quad (2.77)$$

где Q — нормальные колебательные координаты, а v — колебательные квантовые числа (см. рис. 2.18, относящийся к случаю, когда с электронным движением взаимодействует только одно нормальное колебание). Чем больше величина интеграла в (2.77), которая определяется, очевидно, взаимным расположением потенциальных поверхностей и характером волновых функций $\Psi(Q)$, схематически показанных на рис. 2.18 пунктиром, тем вероятнее данный электронно-колебательный переход и, следовательно, выше интенсивность соответствующей спектральной полосы.

Использование принципа Франка—Кондона приводит к ряду важных результатов. Так, например, можно показать, что если равновесная конфигурация многоатомной молекулы одинакова

в ее основном и возбужденном электронных состояниях, то при данном переходе могут возбуждаться только симметричные колебания. Иными словами, в этом случае с электронным движением будут активно взаимодействовать только нормальные координаты, соответствующие симметричным колебаниям, что, очевидно, существенно упрощает вид электронно-колебательного спектра. Примером этому может служить, в частности, спектр антрацена (рис. 2.19, а), колебательная структура которого определяется в основном одним полносимметричным колебанием с частотой около 1400 см^{-1} , хотя общее число нормальных колебаний этой молекулы достигает нескольких десятков.

Заканчивая рассмотрение вопроса об электронных спектрах многоатомных молекул, следует заметить, что весьма важным фактором, определяющим характер этих спектров, является взаимодействие различных нормальных колебаний друг с другом. Проявляется это взаимодействие в том, что после возбуждения какой-либо колебательной степени свободы энергия этого колебания за более или менее короткое время перераспределяется между другими нормаль-

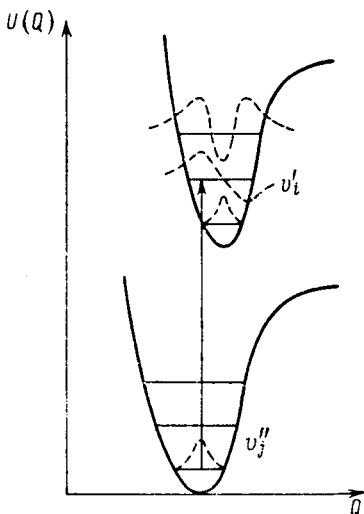


Рис. 2.18. Квантовомеханическая трактовка принципа Франка—Кондона для внутримолекулярных процессов.

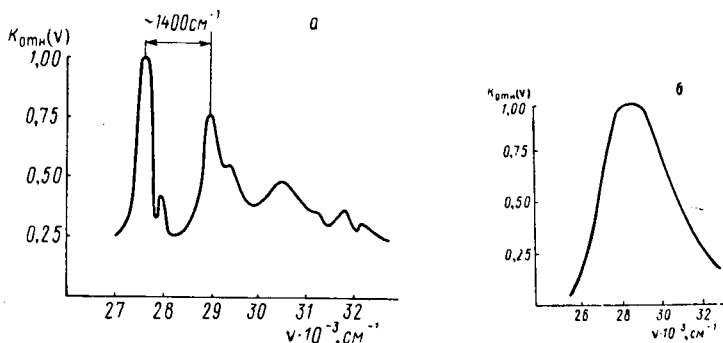


Рис. 2.19. Длинноволновые электронно-колебательные полосы поглощения антрацена (а) и 3-аминофталимида (б) в газовой фазе.

ными колебаниями, приводя к сокращению времени жизни соответствующих состояний. Последнее, в свою очередь, приводит к расширению электронно-колебательных уровней и спектров,

что особенно характерно для многоатомных молекул низкой симметрии. В зависимости от степени связи между нормальными колебаниями, а также между электронным и колебательным движением молекулы подразделяют на простые, полусложные и сложные. Для первых характерны квазилинейчатые спектры, вторые (к ним относится, в частности, рассмотренная выше молекула антрацена) обладают структурными спектрами и, наконец, третьи характеризуются сплошными (бесструктурными) электронно-колебательными спектрами. В качестве примера на рис. 2.19, б приведена длинноволновая электронная полоса 3-аминофталимида, относящегося в соответствии с приведенной классификацией к категории сложных молекул.

§ 9.4. Люминесценция, флуоресценция, фосфоресценция. Стимулированное излучение

Многие органические и неорганические соединения обладают способностью к свечению (люминесценции) в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Сущность этого явления состоит в том, что будучи возбужденными, т. е. переведенными тем или иным путем в возбужденное электронное состояние, молекулы указанных веществ испускают приобретенную энергию в виде квантов люминесценции. Люминесценция может возникать как

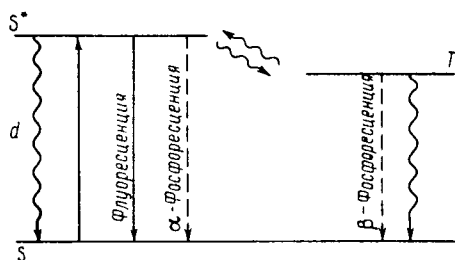


Рис. 2.20. Синглетные (S , S^*) и триплетный (T) уровни и переходы между ними.

следствие разнообразных процессов—оптического возбуждения (фотолюминесценция), химической реакции (хемилюминесценция), трения (триболюминесценция), воздействия электрических полей (электролюминесценция) и т. д. Наиболее распространенным и изученным видом люминесценции является фотолюминесценция, которая, в свою очередь, подразделяется на флуоресценцию и фосфоресценцию в зависимости от природы уровня, являющегося исходным для переходов с испусканием. Сказанное иллюстрируется рис. 2.20, где показаны электронные состояния молекулы, при переходах между которыми образуются спектры флуоресценции и фосфоресценции. Как правило, основное состояние молекул является синглетным (S), вследствие чего переход $S^* \rightarrow S$ (S^* —первое возбужденное синглетное состояние) характеризуется высокой вероятностью (флуоресценция). Наоборот, спектр фосфоресценции возникает в результате переходов $T \rightarrow S$ (T —нижнее триплетное состояние), запрещенных по мультиплетности и характеризующихся весьма малой вероятностью (большой длительностью свечения).

Важнейшей характеристикой фотолюминесценции является квантовый выход свечения γ , представляющий собой отношение числа квантов $N_{\text{изл}}$, испущенных веществом в единицу времени, к числу квантов возбуждающей радиацией $N_{\text{погл}}$, поглощенных этим веществом за то же время. Можно показать, что

$$\gamma = \frac{N_{\text{изл}}}{N_{\text{погл}}} = \frac{f}{f + d}, \quad (2.78)$$

где f и d — вероятности соответственно радиационных и безызлучательных переходов (см. рис. 2.20). Из (2.78) следует, что измерение квантового выхода дает возможность при известном f получать сведения о вероятности d , определяющей, в конечном счете, пути преобразования поглощенной световой энергии. Поясним это следующим наглядным примером. Опыт показывает, что

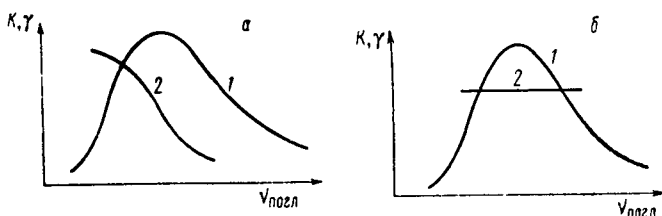


Рис. 2.21. Схематическое изображение спектров поглощения (1) и зависимостей квантового выхода свечения от частоты возбуждающего света (2) для газовой фазы (а) и раствора (б).

в газовой фазе (разреженные пары) квантовый выход γ зависит от частоты возбуждающего света $\nu_{\text{погл}}$, тогда как в растворе такая зависимость отсутствует. Объясняется это тем, что вероятность d является функцией от избытка колебательной энергии $E_{\text{кол}}$, который молекула в соответствии с принципом Франка-Кондона обычно приобретает в результате ее оптического возбуждения. В газовой фазе молекула сохраняет упомянутую энергию вплоть до акта излучения, поскольку за время 10^{-8} — 10^{-9} сек она, как правило, не успевает столкнуться с другими частицами, вследствие чего $d = d(E_{\text{кол}}) = d(\nu_{\text{погл}})$ (рис. 2.21, а). Наоборот, в растворе за счет сильного взаимодействия с растворителем избыток колебательной энергии весьма быстро передается окружающей среде (рис. 2.21, б), благодаря чему исходный для акта излучения колебательный уровень не зависит от $\nu_{\text{погл}}$, а следовательно, $d \neq d(\nu_{\text{погл}})$.

Другой важной характеристикой процесса люминесценции является длительность возбужденного состояния τ . В § 3.4 уже шла речь об этой величине при учете только процессов спонтанного излучения. Если принять во внимание также безызлучательные переходы, характеризующиеся вероятностью d , то выражение для τ

примет вид (ср. с формулами (1.27), (1.45))

$$\tau = \frac{1}{f + d}, \quad (2.79a)$$

откуда

$$\tau_e = \frac{1}{f} = \frac{\tau}{\gamma}. \quad (2.79б)$$

Нетрудно видеть, что с помощью выражений (2.78) — (2.79б) можно по измеренным значениям τ и γ определить вероятности радиационных (f) и безызлучательных (d) переходов.

К настоящему времени установлен ряд спектральных закономерностей флуоресценции, основными из которых являются закон Стокса, правило зеркальной симметрии и универсальное

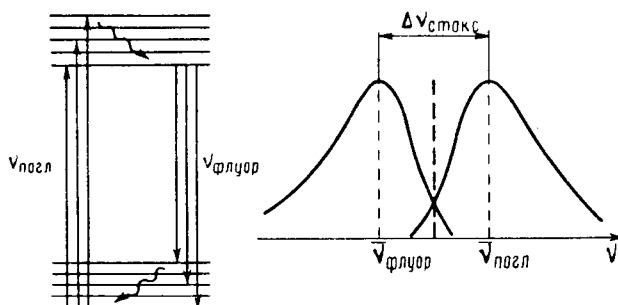


Рис. 2.22. Зеркальная симметрия спектров поглощения и флуоресценции.

соотношение между спектрами поглощения и испускания. В соответствии с законом Стокса, центр тяжести спектра флуоресценции всегда лежит в более длинноволновой области, чем центр тяжести спектра поглощения (рис. 2.22), т. е. $\nu_{\text{погл}} > \nu_{\text{флуор}}$. Правило зеркальной симметрии выражает тот факт, что спектры поглощения и флуоресценции, построенные в шкале частот, приближенно симметричны относительно прямой (рис. 2.22), проходящей через точку их пересечения. В основе этого правила лежит часто наблюдающаяся на практике близость структуры и взаимного расположения колебательных подуровней основного и первого возбужденного электронных состояний молекул, а также практически одинаковый характер относительного изменения вероятностей переходов в пределах полос поглощения и флуоресценции. Наконец, универсальное соотношение, записываемое обычно в форме

$$W_{\text{флуор}}(\nu) = C(T) K(\nu) \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (2.79)$$

где $W_{\text{флуор}}(\nu)$ — мощность флуоресценции; $K(\nu)$ — коэффициент поглощения; T — абсолютная температура, позволяет расчетным путем получать спектр излучения, если известен спектр поглоще-

ния и наоборот. Это соотношение, выведенное при условии, что возбужденная молекула по всем степеням свободы (кроме электронного движения) находится в равновесии с окружающей средой, выполняется во многих случаях, однако далеко не всегда (так, значительные нарушения (2.79) имеют место в вязких и замороженных растворах).

В люминесценции давно изучаются разнообразные и интересные явления, связанные с особенностями преобразования и передачи молекулами энергии электронного возбуждения. Речь идет, в частности, о таких явлениях как тушение флуоресценции (т. е. падение квантового выхода) под влиянием температуры или воздействия каких-либо веществ, межмолекулярный и внутримолекулярный перенос энергии, поляризованная флуоресценция, изменение характеристик свечения под влиянием свойств среды и т. д. Естественно, что исследование подобных закономерностей позволяет получать широкую и важную информацию о весьма тонких молекулярных процессах, участником которых является возбужденная молекула. Все это привело к тому, что современное учение о люминесценции выделилось в обширный и самостоятельный раздел молекулярной спектроскопии, который в теоретическом и методическом отношении обладает рядом своеобразных особенностей, делающих люминесценцию одним из наиболее перспективных физических методов исследования вещества.

В заключение необходимо отметить, что последние годы ознаменовались появлением нового направления молекулярной спектроскопии — спектроскопии стимулированного излучения (в отличие от обычной люминесценции, которую можно назвать спектроскопией спонтанного излучения). Это направление, основанное на реализации инверсной заселенности возбужденных электронных состояний молекул (см. выше § 2.2 и 4.6), открывает принципиально новые возможности изучения вещества, а также воздействия на его свойства. В настоящее время спектроскопия стимулированного излучения бурно развивается, существенно дополняя и расширяя тем самым ассортимент методов молекулярной спектроскопии.

§ 9.5. Классификация электронных переходов в молекулах

В настоящее время в молекулярной спектроскопии принято классифицировать электронные переходы по различным признакам. Одной из наиболее удачных и распространенных является классификация, учитывающая характер изменения электронного строения молекулы при поглощении или излучении ею кванта света. В основе указанной классификации лежит наглядное представление о состоянии оптических электронов до и после квантового перехода, что позволяет легко привести в соответствие спектроскопические и квантово-химические понятия.

По этой классификации в особую группу выделяются переходы, обусловленные оптическим возбуждением электронов,

локализованных около различных атомов, которое сопровождается изменением главного квантового числа атомных орбиталей и не приводит к переводу указанных электронов на молекулярные орбитали. Эти переходы и спектры, весьма напоминающие чисто атомные, называются ридберговыми, располагаются, как правило, в вакуумной ультрафиолетовой области и характеризуются весьма высокой интенсивностью.

В тех случаях, когда в молекуле имеются атомы типа O, N, S, Cl с неподеленными парами электронов (n -электронами), то при оптическом возбуждении может происходить переход этих «атомных» электронов на молекулярные разрыхляющие орбитали. Если переход осуществляется на орбиты σ -электронов, то

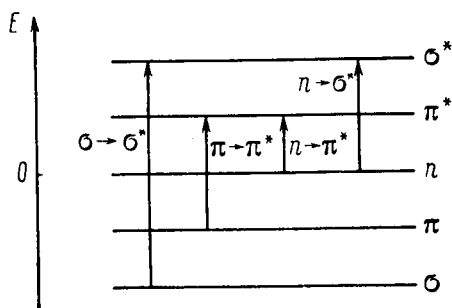


Рис. 2.23. Электронные состояния разной природы и переходы между ними.

его называют $n \rightarrow \sigma^*$, если же на орбиты π -электронов, то это $n \rightarrow \pi^*$ переход. Так, у молекул галоидозамещенных углеводов (типа CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) в ближней ультрафиолетовой области располагаются полосы $n \rightarrow \sigma^*$ переходов. Аналогично у карбонильных соединений примерно в той же области лежат полосы $n \rightarrow \pi^*$ переходов. Отличительной особенностью электронных полос, за которые ответственны $n \rightarrow$

σ^* и $n \rightarrow \pi^*$ переходы, является их сравнительно невысокая интенсивность (сила осциллятора $f_{\text{полгл}} \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$).

Кроме переходов, рассмотренных выше, молекулы характеризуются переходами, обусловленными возбуждением чисто «молекулярных» электронов, участвующих в образовании химической связи. В насыщенных соединениях это так называемые $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы, полосы которых располагаются, как правило, в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. В ненасыщенных соединениях помимо $\sigma \rightarrow \sigma^*$ имеют место также $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы, частоты которых лежат уже в ближней ультрафиолетовой и видимой областях. Наиболее длинноволновыми $\pi \rightarrow \pi^*$ полосами обладают молекулы, характеризующиеся протяженными системами сопряженных связей. В большинстве случаев разрешенные $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ полосы имеют высокую интенсивность (сила осциллятора $f_{\text{полгл}}$ достигает 1 и даже превышает ее).

Приведенные соображения могут быть проиллюстрированы рис. 2.23, на котором схематически показаны энергетические состояния n -, σ - и π -электронов в молекуле, а также переходы между ними. Нетрудно видеть, что из этой схемы непосредственно вытекают, в частности, закономерности, касающиеся относительного спектрального положения полос различных переходов. Действительно, как уже отмечалось, наиболее длинноволновыми,

а следовательно, поддающимися более легкому (с методической точки зрения) изучению являются полосы, за которые ответственные $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы.

В последние годы появились данные, свидетельствующие о необходимости выделения в особую группу электронных переходов еще одного типа. Речь идет о так называемых переходах с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ), которые сопровождаются происходящим при оптическом возбуждении перераспределением электронной плотности между двумя более или менее обособленными электронными системами в пределах одной и той же молекулы. Иными словами, при этом происходит переход электронов с орбиталей одной локальной системы, выступающей в роли донора, на орбиты другой системы (группировки), играющей роль акцептора. Типичным примером молекулы, длинноволновая электронная полоса которой является полосой ВПЗ, служит молекула нитробензола (донорная часть — фенильная группа, акцепторная часть — группа NO_2). Примечательно, что частоты переходов ВПЗ во многих случаях (в том числе и у нитробензола) простым образом выражаются через энергетические характеристики взаимодействующих группировок

$$h\nu_{\text{ВПЗ}} \approx \mathcal{I}_{\text{Д}} - E_{\text{А}} + Q, \quad (2.80)$$

где $\mathcal{I}_{\text{Д}}$ — потенциал ионизации донора; $E_{\text{А}}$ — сродство к электрону акцептора, а Q — постоянная. Полосы ВПЗ относятся к числу наиболее интенсивных из известных в настоящее время спектральных полос (их силы осцилляторов $f_{\text{полг}}$ достигают $3 \div 5$).

В заключение необходимо отметить, что в спектроскопии уже давно изучается еще один вид электронных переходов, связанных с переносом заряда, которые происходят между двумя различными молекулами, входящими в состав донорно-акцепторных комплексов. Соответствующие спектральные полосы, отсутствующие в спектрах компонентов комплекса, носят название полос межмолекулярного переноса заряда (МПЗ), причем частоты максимумов этих полос могут быть с удовлетворительной точностью оценены с помощью выражения (2.80), в котором значения $\mathcal{I}_{\text{Д}}$ и $E_{\text{А}}$ характеризуют аналогичные свойства молекул — компонентов комплекса. Примером системы, обладающей полосой МПЗ, расположенной в видимой области спектра, служит комплекс гексаметилбензола с тетрахлорфталевым ангидридом.

Глава 10. СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

§ 10.1. Физика явления магнитного резонанса

До сих пор при рассмотрении энергетических состояний и переходов между ними мы имели дело с уровнями, расстояние между которыми, а следовательно, и положение в спектре соответствующей полосы, определялось преимущественно внутренними

свойствами изучаемой квантовой системы. В настоящей главе речь пойдет о явлении магнитного резонанса, позволяющем экспериментатору при определенных условиях самому формировать совокупность уровней, между которыми происходят квантовые переходы, изменяя, в частности, в довольно широких пределах расстояние между указанными уровнями. Сущность явления магнитного резонанса может быть понята как с квантовой, так и с классической точек зрения. Ниже мы ограничимся лишь квантовой трактовкой этого явления, имея в виду, что она достаточно наглядна и не требует проведения громоздких выкладок (как, например, в случае комбинационного рассеяния).

Хорошо известно, что любая элементарная частица, движущаяся по замкнутой орбите, обладает определенным моментом количества движения (орбитальный момент). Кроме того, частица в общем случае имеет собственный момент вращения (спиновый момент). Если эта частица является заряженной, то при движении по орбите или вращении она создает кольцевой ток, т. е. обладает также определенным магнитным моментом μ' . Таким образом, у подобных частиц определенному моменту количества движения отвечает определенный магнитный момент, причем различают орбитальный магнетизм и спиновый магнетизм.

Сущность явления магнитного резонанса заключается в возможности квантовых переходов между подуровнями вырожденного энергетического состояния, расщепленного вследствие взаимодействия магнитного момента молекулы с внешним магнитным полем (см. § 2.1). Действительно, энергия взаимодействия магнитного момента μ' с магнитным полем напряженности $\mathbf{H}$ равна

$$E = -\mu' \mathbf{H} = -\mu' H \cos(\widehat{\mu', \mathbf{H}}) = -\mu'_H H, \quad (2.81)$$

т. е. зависит от проекции μ'_H этого момента на направление поля, а следовательно, от взаимной ориентации векторов μ' и $\mathbf{H}$. Поскольку, как уже отмечалось (см. § 2.1), момент μ' может ориентироваться относительно поля $\mathbf{H}$ не произвольно, а лишь вполне определенным образом, причем число проекций конечно, нетрудно прийти к выводу, что соответствующий энергетический уровень расщепится в магнитном поле на такое же число подуровней. Спектр магнитного резонанса — это результат квантовых переходов между указанными подуровнями.

В зависимости от того, какой магнитный момент взаимодействует с внешним полем, различают ядерный (в частности, протонный) магнитный резонанс и электронный парамагнитный резонанс. В первом случае речь идет о магнитном моменте ядра, во втором — о магнитном моменте электрона. Рассмотрим эти виды резонанса отдельно, имея в виду, что они заметно отличаются друг от друга как по объектам исследования, так и в методическом отношении. Вопросы о принципе работы спектрометров магнитного резонанса мы коснемся ниже в гл. 16.

§ 10.2. Спектры ядерного магнитного резонанса. Понятие о химическом сдвиге

Как известно, ядра атомов, входящих в состав молекулы, состоят из протонов и нейтронов — частиц, собственный спин которых равен $1/2$. В целом ядро каждого атома характеризуется величиной полного спина I . При этом ядра с четными числами протонов и нейтронов являются бесспиновыми ($I=0$), вследствие чего магнитный момент указанных ядер также равен нулю. Остальные ядра характеризуются отличными от нуля значениями полного спина $I = 1/2, 1, 3/2$ и т. д., которым соответствуют определенные магнитные моменты μ' и их проекции. В соответствии с вышеизложенным (см. § 2.4), число таких проекций, определенных магнитным квантовым числом m_I , равно $2I + 1$. Для примера на рис. 2.24 показан характер расщепления вырожденных состояний двух ядер, обладающих полными спинами $1/2$ и 1 , при наложении магнитного поля.

Теория приводит к следующему простому выражению, определяющему расстояние между подуровнями, изображенными на рис. 2.24:

$$\Delta E = \frac{\mu' H}{I} = h\nu. \quad (2.82)$$

Очевидно, если вещество, находящееся в постоянном магнитном поле и описываемое формулой (2.82), подвергнуть действию переменного электромагнитного поля, то при частоте этого поля, равной ν , наступит резонанс, т. е. селективное поглощение радиации, приводящее к переориентации ядерных спинов относительно направления магнитного поля. Так, протонный магнитный резонанс в поле $H \approx 10^4$ Гс наблюдается на частотах около 42—43 МГц. На практике частота ν обычно фиксируется, а резонанс достигается изменением напряженности магнитного поля H . Правило отбора для переходов между подуровнями вырожденного состояния ядер, расщепленного в магнитном поле, имеет вид

$$\Delta m_I = \pm 1, \quad (2.83)$$

т. е. разрешены переходы только между соседними подуровнями.

При рассмотрении явления магнитного резонанса обращает на себя внимание тот факт, что для достижения резонанса используются обычно довольно большие напряженности магнитного поля. Объясняется это тем, что при малых полях благодаря незначительности расщепления заселенности комбинирующих уровней оказываются весьма близкими (см. § 2.2), вследствие чего прямые и обратные переходы в значительной мере компенсируют

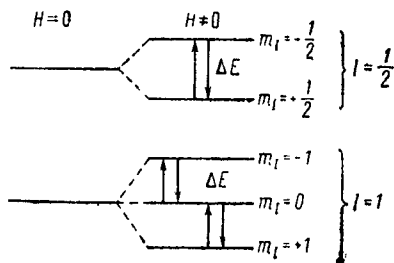


Рис. 2.24. Расщепление в магнитном поле вырожденных энергетических состояний.

друг друга (поглощение оказывается слишком слабым). При больших напряженностях магнитного поля заселенность нижних уровней уже настолько превышает заселенность верхних, что поглощение регистрируется вполне надежно. Тем не менее и в этом случае в ходе эксперимента может произойти выравнивание заселенностей, обусловленное радиационными переходами (явление насыщения образца). В обычных условиях насыщение не наблюдается, так как ядра сравнительно быстро возвращаются в нижние состояния за счет различных безызлучательных процессов, важнейшими из которых являются так называемые спин-спиновая и спин-решеточная релаксации. В первом

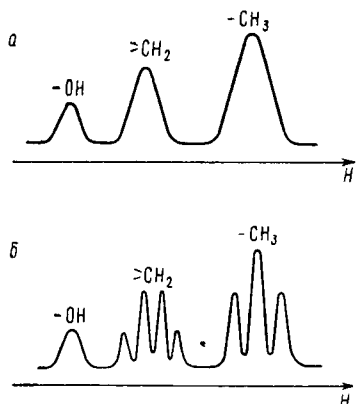


Рис. 2.25. Спектры ПМР этилового спирта при низком (а) и высоком (б) разрешении.

случае возбужденные ядра обмениваются энергией с другими ядрами, во втором — ядро отдает энергию «решетке» (растворителю). Из этого, в свою очередь, вытекает, что метод магнитного резонанса применяется в основном для изучения конденсированных систем, в которых легче избежать эффекта насыщения образца.

Важной особенностью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), представляющей непосредственный интерес для химии, служит то обстоятельство, что напряженность внешнего поля H_0 , требуемая для достижения резонанса на фиксированной частоте ν , зависит от электронного окружения исследуемого ядра. Действительно, электроны экранируют ядро, благодаря чему реальная напряженность магнитного поля в точке ядра (H_N) отличается от напряженности приложенного поля H_0 , т. е.

$$H_N = H_0(1 - \sigma), \quad (2.84)$$

где σ — постоянная экранирования. Величина σ зависит от целого ряда факторов (характера гибридизации, электроотрицательности группы, включающей данное ядро и т. д.), что прямо свидетельствует о важности информации, содержащейся в спектрах ЯМР. Для примера на рис. 2.25, а приведен спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) низкого разрешения этилового спирта. Нетрудно видеть, что протонам каждой из групп, входящих в состав молекулы C_2H_5OH , отвечает своя полоса в спектре ПМР. При этом наименее экранированным электронами является протон в группе OH , а наиболее экранированы протоны группы CH_3 . Характерно также, что интегральные интенсивности приведенных полос относятся как 1:2:3, что прямо соответствует числу протонов в различных группах и весьма облегчает отнесение полос.

На рис. 2.25, б показан спектр ПМР этилового спирта, полученный при высоком разрешении, т. е. с помощью спектрометра более высокого класса. Нетрудно видеть, что этот спектр гораздо богаче полосами, чем представленный на рис. 2.25, а. Наблюдающееся при этом расщепление обусловлено так называемым спин-спиновым взаимодействием, т. е. влиянием друг на друга спинов ядер соседних функциональных групп (в данном случае протонов метильной и метиленовой группировок). Эффект спин-спинового расщепления, имеющий важное значение в спектроскопии ЯМР, открывает широкие возможности исследования этим методом взаимного влияния связей и групп в молекулах. То обстоятельство, что постоянная экранирования σ определяется электронным окружением ядра, позволило ввести в спектроскопию ЯМР понятие о химическом сдвиге, сущность которого заключается в следующем. Обычно на практике не определяют абсолютные значения напряженностей полей H_N и H_0 (это достаточно трудная задача), а измеряют разности напряженностей. В этом случае отсчет напряженностей производится от некоторого значения $H_{ст}$, относящегося к веществу, выбранному в качестве эталонного или стандартного. Имея в виду, что

$$H_{ст} = H_0(1 - \sigma_{ст}), \quad (2.85)$$

$$H_{об} = H_0(1 - \sigma_{об}), \quad (2.86)$$

где $H_{об}$ и $\sigma_{об}$ — значения, относящиеся к изучаемому объекту, нетрудно получить

$$\delta = k'(\sigma_{об} - \sigma_{ст}) = \frac{H_{об} - H_{ст}}{H_{ст}} = \frac{\gamma_{об} - \gamma_{ст}}{\gamma_{ст}}. \quad (2.87)$$

Величина δ носит название химического сдвига (k' — постоянная, близкая к 1), являющегося, таким образом, относительной мерой экранирования электронами ядра объекта по сравнению с аналогичным ядром эталона. По этой причине обычно на спектрограммах по оси абсцисс откладывают не величину напряженности магнитного поля, а величину химического сдвига δ , который измеряется в так называемых миллионных долях (м. д.)

$$\delta = \frac{\gamma_{об} - \gamma_{ст}}{\gamma_{ст}} \cdot 10^6 \text{ м. д.} \quad (2.88)$$

Как уже отмечалось, объектами исследования в спектроскопии ЯМР служат соединения, содержащие ядра с нечетным числом протонов и нейтронов (H^1 , F^{19} , P^{31} , C^{13} , B^{11} , O^{17} , N^{15} , Co^{59} и т. д.). В качестве стандартного вещества при измерении спектров ПМР часто используется $Si(CH_3)_4$, протоны которого весьма сильно экранированы электронами. Отметим в заключение, что химический сдвиг зависит не только от внутримолекулярных факторов, но также от растворителя. По этой причине растворители, применяемые в спектроскопии ЯМР, должны быть инертными и обладать, по возможности, симметричным распределением электронной плотности (CCl_4 , $CHCl_3$, CS_2 и т. д.).

§ 10.3. Спектры электронного парамагнитного резонанса

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) во многом сходно с явлением ядерного магнитного резонанса. Основное различие между ними состоит в том, что во втором случае магнитный момент, взаимодействующий с полем H , является магнитным спиновым моментом электрона, характеризуемым своими проекциями и соответствующими им магнитными спиновыми квантовыми числами m_s . В частности, при $s=1/2$ $m_s = +1/2$ и $-1/2$, что приводит к расщеплению данного уровня в магнитном поле на два подуровня, расстояние между которыми равно

$$\Delta E = h\nu = g' \mu'_B H, \quad (2.89)$$

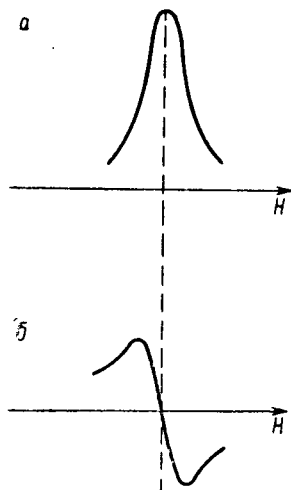


Рис. 2.26. Схематическое изображение сигнала ЭПР.

где μ'_B — магнетон Бора, а g' — спектроскопический фактор расщепления, зависящий от электронного строения молекулы. Нетрудно видеть, что спектрами ЭПР обладают молекулы, имеющие в своем составе неспаренные электроны (например, радикалы).

Поскольку магнитный момент электрона почти на три порядка превосходит аналогичный момент протона, то при тех же напряженностях поля H значения резонансных частот в спектрах ЭПР попадают уже не в радиочастотную (как в спектрах ЯМР), а в микроволновую область шкалы электромагнитных волн. Это приводит (помимо отличий в устройстве спектрометров ЭПР и ЯМР)

к различию в способах регистрации соответствующих полос, которые являются в спектрах ЭПР довольно широкими. Сущность этих различий состоит в том, что спектр ЭПР, как правило, изображают не в виде обычной кривой поглощения (см. рис. 2.26, а и 2.25), где по оси ординат отложена интенсивность, а в виде кривой более сложного вида (рис. 2.26, б), представляющей собой первую производную от кривой, показанной на рис. 2.26, а. Такой способ регистрации позволяет существенно повысить точность определения положения максимума, а также полуширины полос (заметим, что этот способ в последние годы начал находить применение и в оптической спектроскопии).

Существенной особенностью спектров ЭПР является их сверхтонкое расщепление, обусловленное взаимодействием спинов неспаренного электрона и ближайшего к нему ядра. Если спин ядра равен I , то это взаимодействие вызывает дополнительное расщепление сигнала ЭПР на $2I+1$ компоненту, расположенные на одинаковом расстоянии друг от друга. Проиллюстрируем ска-

занное на простейшем примере атома водорода, для которого

$$E = g' \mu_B' H m_s + A' m_s m_I, \quad (2.90)$$

где A' — постоянная сверхтонкого взаимодействия. Правила отбора в спектрах ЭПР при учете взаимодействия спинов имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta m_I &= 0, \\ \Delta m_s &= \pm 1, \end{aligned} \quad (2.91)$$

откуда имеем для энергии переходов между подуровнями

$$\Delta E = g' \mu_B' H \pm \frac{A'}{2}. \quad (2.92)$$

Соответствующая схема уровней, переходов между ними и спектров ЭПР представлена на рис. 2.27, из которого следует, что величина A' может быть легко найдена на основании анализа экспериментальных данных.

В настоящее время спектроскопия ЭПР широко используется для обнаружения и исследования систем, обладающих неспаренными электронами. К числу таких систем помимо радикалов относятся, в частности, молекулы, находящиеся в триплетных состояниях (см. § 9.1, 9.3 и 9.4). Весьма перспективным является также применение метода ЭПР для изучения разнообразных комплексных соединений (в особенности комплексов переходных и редкоземельных элементов).

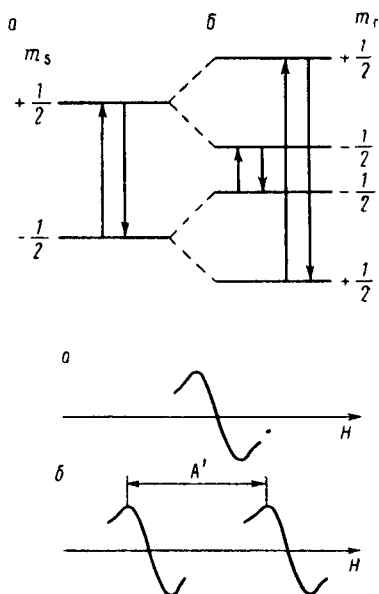


Рис. 2.27. Схематическое изображение уровней, переходов между ними и спектров ЭПР при отсутствии (а) и при наличии (б) взаимодействия спинов электрона и ядра.

Глава 11. МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ И СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

§ 11.1. Физика явления и условия наблюдения мессбауэровских спектров

Метод мессбауэровских или γ -резонансных спектров получил значительное развитие в течение последних 10—15 лет. Чтобы понять сущность эффекта Мессбауэра, необходимо коротко остановиться на давно известном в оптике явлении резонансного излучения света квантовыми системами, обладающими узкими

уровнями энергии (атомы), заключающемся в способности таких систем испускать кванты с энергией $h\nu_0$, удовлетворяющей условию частот Бора (1.1), при их оптическом возбуждении радиацией той же частоты ν_0 . Как уже отмечалось, ядра атомов также характеризуются системой энергетических уровней, при переходах между которыми возникает γ -излучение. Однако попытки наблюдать резонансное γ -поглощение ядер (т. е. поглощение радиации той частоты, которая ядрами испускается) долгое время не приводили к успеху. Объясняется такое различие между оптической областью спектра и областью γ -излучения тем обстоятельством, что для возможности наблюдать резонансное поглощение существенно выполнение не только закона сохранения энергии (1.1), но и закона сохранения импульса. Остановимся на этом несколько подробнее.

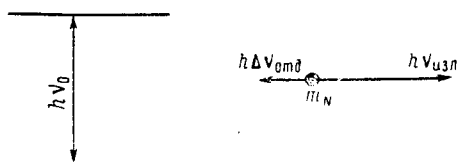


Рис. 2.28. Явление отдачи при испускании кванта электромагнитной радиации.

Известно, что квант света обладает импульсом, благодаря чему испустившая его частица (в частности, ядро) должна испытать отдачу, т. е. приобрести некоторую отличную от нуля дополнительную скорость

в направлении, противоположном направлению движения кванта. Необходимая для этого энергия отдачи представляет собой, очевидно, часть энергии $h\nu_0$, равной разности между энергиями комбинирующих уровней (рис. 2.28). Иными словами, вследствие эффекта отдачи система испускает квант $h\nu_{изл}$, который по энергии меньше на величину энергии отдачи $h\Delta\nu_{отд}$, т. е.

$$h\nu_{изл} = h\nu_0 - h\Delta\nu_{отд}. \quad (2.93)$$

Имея в виду, что импульс отдачи $p = h\nu_0/c$, легко получить для энергии отдачи, приобретаемой ядром

$$h\Delta\nu_{отд} = \frac{p^2}{2m_N} = \frac{(h\nu_0)^2}{2m_N c^2}, \quad (2.94)$$

где m_N — масса ядра.

По аналогичным причинам для поглощения

$$h\nu_{полг} = h\nu_0 + h\Delta\nu_{отд}. \quad (2.95)$$

Из расчетов следует, что для оптической области частот $\Delta\nu_{отд}/\nu_0 \approx 10^{-11}$, тогда как для области γ -излучения $\Delta\nu_{отд}/\nu_0 \approx 10^{-5} - 10^{-6}$. По этой причине в первом случае при узких уровнях значения $\nu_{полг}$ и $\nu_{изл}$ практически совпадают, а во втором — заметно различаются, что иллюстрируется рис. 2.29, из которого непосредственно вытекает невозможность наблюдения резонансного γ -поглощения при обычных условиях из-за малого перекрытия спектров поглощения и излучения. Этой трудности, однако, можно избежать, если импульс отдачи сообщать не отдельному

ядру, а всему кристаллу в целом, для которого $m_N \rightarrow \infty$. Поскольку при этом $\Delta\nu_{\text{отд}} \rightarrow 0$, в этих условиях удается наблюдать резонансное γ -поглощение ядер (эффект Мессбауэра), а также предложить основанный на этом явлении метод получения подобных спектров, пригодный для изучения самых разнообразных объектов.

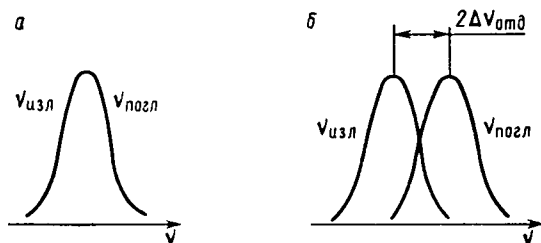


Рис. 2.29. Проявление эффекта отдачи в оптической области (а) и в области γ -излучения (б).

В современной мессбауэровской спектроскопии совмещение частоты γ -излучения, используемого для наблюдения резонансного поглощения, с частотой $\nu_{\text{погл}}$, на которой имеет место резонанс, достигается с помощью эффекта Доплера (см. § 4.2). Технически это осуществляется путем перемещения во время опыта источника γ -лучей с переменной скоростью в направлении объекта исследования. Условие наилучшего резонанса реализуется при этом в случае

$$h\nu_{\text{изл}} + h\Delta\nu_{\text{допл}} = h\nu_{\text{гогл}}, \quad (2.96)$$

т. е. при такой скорости движения источника, для которой

$$\Delta\nu_{\text{допл}} = 2\Delta\nu_{\text{отд}}. \quad (2.97)$$

Для примера на рис. 2.30 показан мессбауэровский спектр $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при температуре жидкого азота. Отличительной особенностью спектров этого типа служит то обстоятельство, что по оси абсцисс откладывается обычно не частота перехода, а скорость перемещения источника γ -лучей (например, в см/сек).

Резонансная γ -спектроскопия получила к настоящему времени широкое распространение. Для химии этот метод представляет интерес в связи с тем, что расстояние между уровнями энергии ядер зависит от их электронного окружения, благодаря чему из анализа мессбауэровских спектров удастся делать важные выводы об электронном строении молекул. Существенно, что ввиду большой остроты резонанса этот метод характеризуется высокой чувствительностью и избирательностью,

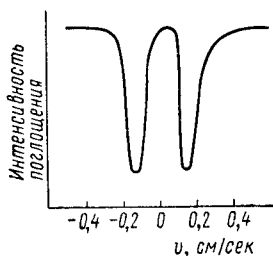


Рис. 2.30. Мессбауэровский спектр $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при температуре -196°C .

позволяющими получать сведения о тонких деталях структуры. Методом мессбауэровских спектров изучают целый ряд ядер различных элементов (Ir^{191} , Fe^{57} и т. д.), входящих в состав комплексных, металлоорганических и других классов и химических соединений.

§ 11.2. Природа спектров ядерного квадрупольного резонанса

Известно, что многие ядра, имеющие спиновое квантовое число $I \geq 1$, обладают электрическим квадрупольным моментом eQ , который служит мерой отклонения распределения электрического заряда в ядре от сферически симметричного. Когда такое ядро находится в неоднородном электрическом поле, обусловленном асимметрией электронного распределения в молекуле, то за счет взаимодействия квадрупольного момента eQ с полем происходит расщепление вырожденных энергетических состояний ядер на некоторое количество подуровней. Указанное расщепление, зависящее от градиента электрического поля, определяется возможностью различных квантовых ориентаций момента eQ относительно поля, число которых равно $2I + 1$. В опытах по ядерному квадрупольному резонансу (ЯКР) с помощью внешнего радиочастотного излучения наблюдают резонансные радиационные переходы между указанными выше подуровнями, сопровождающиеся, очевидно, переориентацией квадрупольного момента ядра в поле электронного остова молекулы.

Как следует из самой сути явления, спектры ЯКР содержат весьма важную и тонкую информацию об асимметрии и градиентах внутримолекулярных электрических полей в местах расположения различных ядер. Из этих спектров удастся получать сведения о степени ионности связей, состоянии гибридизации и т. д. Имеются сведения о большой характеристичности спектров ЯКР ряда атомов, входящих в состав различных функциональных групп, что позволяет использовать этот метод для идентификации соединений.

ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Глава 12. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

§ 12.1. Спектроскопические проявления межмолекулярных сил

Перевод молекулы из газовой фазы в конденсированную среду (раствор, жидкость, твердое тело и т. д.) сопровождается в общем случае разнообразными спектроскопическими проявлениями,* основными из которых служат следующие: а) сдвиг полос поглощения и испускания; б) изменение их интенсивности; в) изменение формы (ширина, асимметрия) полос, а также их поляризации; г) появление новых (реже исчезновение) полос в спектрах. Для примера в табл. 3.1 и 3.2 приведены значения

Таблица 3.1

Смещение основной ИК полосы молекул
галогеноводородов при переходе из газовой фазы
в раствор

Молекула	Растворитель	$\Delta\nu$, см ⁻¹
HF	CCl ₄	—110
HCl	CCl ₄	—55
	N ₂ (жидк.)	—26
DCI	CCl ₄	—41
HBr	CCl ₄	—40
	N ₂ (жидк.)	—20
HI	CCl ₄	—26

Примечание. Знак «—» означает, что полоса раствора смещена относительно спектра газа в сторону меньших частот ($\Delta\nu = \nu_{\text{раств.}} - \nu_{\text{газ.}}$)

спектральных сдвигов полос поглощения $\Delta\nu_{\text{полг}}$ и излучения $\Delta\nu_{\text{флуор}}$ нескольких молекул при фазовом переходе газ—раствор. Нетрудно видеть, что смещение спектров определяется как природой растворителя, так и свойствами самой исследуемой молекулы, достигая (особенно в случае электронных полос)

* При этом имеется в виду, что влияние окружения может рассматриваться как возмущение, т. е. исследуемая молекула не теряет в конденсированной среде свою индивидуальность.

**Смещение длинноволновых электронных полос поглощения
и флуоресценции замещенных фталимида при переходе из газа в раствор**

Растворитель	3-аминофталимид		4-аминофталимид	
	$\Delta\nu_{\text{полг.}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{фл.}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{полг.}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{фл.}}, \text{ см}^{-1}$
н.-гептан	—1400	—1300	—	—
Бензол	—1700	—2100	—2600	—3700
Этилацетат	—2100	—3300	—3500	—6600
Этиловый спирт	—2300	—4100	—4100	—7600
Вода	—2100	—5000	—4000	—8900

См. примечание к табл. 3.1.

весьма значительной величины, составляющей иногда десятки процентов от значения частоты максимума в спектре газа. При этом обращает на себя внимание то важное обстоятельство, что полосы поглощения и излучения одной и той же молекулы, как правило, по-разному чувствительны к влиянию растворителя.

К настоящему времени установлены многие общие закономерности, касающиеся спектроскопических проявлений межмолекулярных сил. Последнее, в свою очередь, позволяет рассматривать спектроскопию межмолекулярных взаимодействий как новое перспективное направление молекулярной спектроскопии, которое особенно бурно развивается в течение последних 10—15 лет. Отличительной особенностью этого направления по сравнению со спектроскопией молекул, рассмотренной в разделе II, служит тот факт, что в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий источником информации о свойствах исследуемых молекул и конденсированных веществ служит не спектр молекулы как таковой (частота, интенсивность, форма полос), а изменение указанного спектра (смещение частоты, изменение интенсивности и формы полос) под влиянием межмолекулярных сил той или иной породы. Существенно при этом, что методы спектроскопии межмолекулярных взаимодействий позволяют во многих случаях определять такие параметры изучаемых систем, которые весьма затруднительно, а иногда просто невозможно найти с помощью других (в том числе традиционных спектроскопических) методов исследования.

§ 12.2. О двух сторонах проявления межмолекулярных взаимодействий в спектрах молекул

Принципиальной особенностью спектроскопии молекул в конденсированной фазе является то обстоятельство, что под влиянием межмолекулярных взаимодействий изменяются в общем случае не только все физико-химические (в том числе спек-

троскопические) свойства исследуемой молекулы, но и напряженность поля световой волны, действующей на нее в конденсированной среде и обуславливающей переходы между энергетическими уровнями. Этот вывод непосредственно следует, в частности, из фундаментальных выражений для вероятностей квантового перехода с поглощением или вынужденным излучением (см. (1.25) и (1.26)), представляющих собой произведение двух величин, характеризующих, с одной стороны, свойства молекулы (коэффициент Эйнштейна B), а с другой — свойства взаимодействующего с ней электромагнитного поля (объемная плотность радиации u). Нетрудно видеть, что если под влиянием

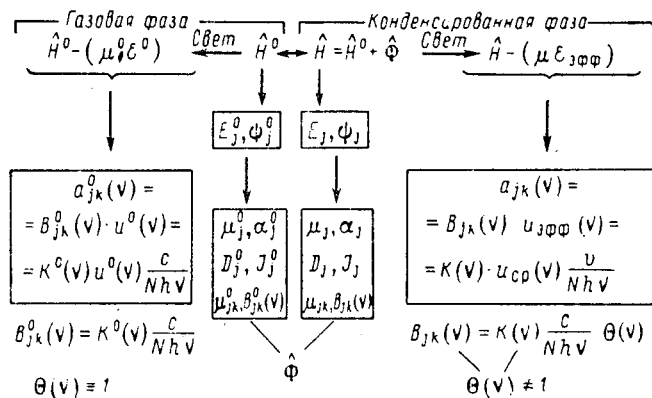


Рис. 3.1. Схема, иллюстрирующая пути и механизмы проявления межмолекулярных взаимодействий в спектрах молекул.

межмолекулярных сил изменяется вероятность a или ее спектральная плотность $a(\nu)$

$$a(\nu) = B(\nu) u, \quad (3.1)$$

т. е. наблюдаемый на опыте спектр поглощения или излучения, то это может быть следствием изменения в общем случае обоих сомножителей в правой части выражений (1.25), (1.26) и (3.1).

Сказанное можно пояснить с помощью следующей схемы (рис. 3.1). Пусть изолированная молекула характеризуется гамильтонианом $\hat{H}^0$. Решив соответствующее уравнение Шредингера, можно найти расположение уровней энергий E_j^0 и собственные функции Ψ_j^0 , что позволит определить в принципе все физико-химические параметры молекулы в данном энергетическом состоянии (распределение электронной плотности χ_j^0 и равновесные значения координат ядер r_{ej}^0 , т. е. структуру молекулы, дипольный момент μ_j^0 , поляризуемость α_j^0 , энергии диссоциации D_j^0 , ионизации I_j^0 и т. д.), включая матричные элементы μ_{jk}^0

дипольных моментов перехода * в другие состояния k , т. е. фундаментальную спектроскопическую молекулярную характеристику $B_{jk}^0(\nu)$. При переводе молекулы в конденсированную фазу ее энергия изменится, и соответствующий оператор примет вид $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{\Phi}$, где $\hat{\Phi}$ — оператор полного потенциала взаимодействия молекулы с окружающей средой. Очевидно, гамильтониану $\hat{H}$ соответствует другой набор значений E_j и Ψ_j , т. е. в конденсированной среде молекула в общем случае будет характеризоваться измененными по сравнению с газовой фазой физико-химическими (x_j , r_{ej} , μ_j , α_j , D_j , $\mathcal{J}_j$) и спектроскопическими (μ_{jk} , $B_{jk}(\nu)$) параметрами, причем степень их отличия от соответствующих величин, отвечающих газовой фазе, определяется только видом и величиной потенциала межмолекулярного взаимодействия $\hat{\Phi}$.

При спектральных исследованиях молекула подвергается дополнительному возмущению полем световой волны. Оператор возмущения в обычно используемом приближении имеет вид ($\mu \mathcal{E}$), где $\mathcal{E}$ — напряженность микроскопического электрического поля световой волны, действующей на молекулу; μ — оператор ее дипольного момента. С помощью приведенного оператора возмущения можно найти вероятности соответствующих квантовых переходов $a(\nu)$ (см. рис. 3.1). В случае газовой фазы $\mathcal{E} \equiv \mathcal{E}^0$. ($\mathcal{E}^0$ — поле световой волны в вакууме), откуда, ограничиваясь случаем поглощения, легко получить для связи между $B_{\uparrow}^0(\nu)$ и измеряемыми на опыте бугеровским коэффициентом поглощения $K^0(\nu)$ или коэффициентом экстинкции $\varepsilon(\nu)$ приведенное выше выражение (1.84). Иное положение имеет место в случае конденсированной среды. Принципиальной особенностью возмущения светом молекулы, находящейся в конденсированной фазе, является отличие напряженности действующего на нее эффективного (локального) светового поля $\mathcal{E}_{\text{эфф}}(\nu)$ от напряженности среднего макроскопического поля в данной среде $\mathcal{E}_{\text{ср}}(\nu)$. При этом приборы, с помощью которых производятся спектральные измерения, могут сравнивать только световые потоки, определяемые средними полями $\mathcal{E}_{\text{ср}}(\nu)$, тогда как элементарный акт поглощения обусловлен действием поля $\mathcal{E}_{\text{эфф}}(\nu)$. Как будет показано ниже, выражение (1.84) приобретает для этого случая следующий вид:

$$B_{\uparrow}(\nu) = \frac{\varepsilon(\nu) c}{c_M \hbar \nu} \Theta(\nu) = \frac{K(\nu) c}{N \hbar \nu} \Theta(\nu), \quad (3.2)$$

где коэффициенты поглощения $\varepsilon(\nu)$ и $K(\nu)$ относятся к конденсированной фазе, а смысл остальных величин ясен из вышеиз-

* Для наглядности, как и ранее, ограничимся рассмотрением наиболее важных и распространенных процессов дипольного поглощения и испускания.

ложенного (на рис. 3.1 v — скорость света в диэлектрике). Нетрудно видеть, что в общем случае величины $B_+(v)$ и $\epsilon(v)$ или $K(v)$ связаны друг с другом не непосредственно, как в газовой фазе, а с помощью функции $\Theta(v)$, зависящей от частоты. Таким образом, получаемая из наблюдаемых на опыте спектров конденсированной среды $\epsilon(v)$ или $K(v)$ информация о спектроскопических свойствах молекулы в данной среде (спектр коэффициента Эйнштейна $B(v)$) является закодированной влиянием межмолекулярных взаимодействий на поле световой волны.

Из приведенного рассмотрения вытекает, что межмолекулярные взаимодействия проявляются в наблюдаемых на опыте спектрах вследствие влияния как на свойства молекулы, так и на напряженность локального светового поля, возмущающего ее в конденсированной среде. По этой причине последовательный подход к вопросам спектроскопии межмолекулярных взаимодействий требует учета обеих сторон данной проблемы, которая тем самым распадается на две самостоятельные и вместе с тем неразрывно связанные части или задачи: 1) вопрос об извлечении информации о спектроскопических свойствах молекул из результатов спектроскопического эксперимента и 2) собственно проблему влияния межмолекулярных взаимодействий на внутренние спектроскопические свойства молекул.

Первая задача заключается в установлении связи между «истинным» спектром исследуемой молекулы в данной среде $B(v)$, представляющем собой спектральную плотность коэффициента Эйнштейна для поглощения или вынужденного излучения, с одной стороны, и наблюдаемой на опыте спектроскопической макрохарактеристикой образца — коэффициентом поглощения $K(v)$ или интенсивностью излучения $I(v)$ — с другой. Этот круг вопросов, называемый эффектами локального светового поля, является следствием принципиальных особенностей взаимодействия молекулы, помещенной в поляризующуюся диэлектрическую среду, с полем световой волны. Применительно к случаю поглощения решение указанной задачи состоит, очевидно, в нахождении вида корректирующего множителя $\Theta(v)$.

Вторая задача состоит в установлении связи между спектроскопическими микрохарактеристиками молекулы в газовой фазе $B^0(v)$ (отсутствие межмолекулярных взаимодействий) и в конденсированной среде $B(v)$ через посредство потенциала межмолекулярного взаимодействия Φ . Существенно, что отличие спектров $B^0(v)$ и $B(v)$ вызвано изменением свойств молекулы за счет взаимодействия с окружением вне зависимости от наличия других источников возмущения (в частности, светового поля). Этот круг явлений называют эффектами поля межмолекулярных сил. Как следует из рис. 3.1, проблеме влияния межмолекулярных взаимодействий на спектроскопические свойства молекулы нельзя рассматривать изолированно от проблемы определения совокупности физико-химических характеристик в газовой фазе и в конденсированной среде. Решение вопроса

об изменении спектроскопических свойств под действием межмолекулярных сил должно быть следствием решения более общей задачи определения совокупности физико-химических параметров молекул в различных энергетических состояниях, а также учета их изменения при фазовом переходе молекулы из газа в конденсированную среду.

§ 12.3. Связь между коэффициентами Эйнштейна для конденсированной среды и широких уровней

Пусть энергетические состояния, изображенные на рис. 1.16, имеют любую природу (например, электронные с колебательно-вращательными подуровнями, колебательные с вращательными подуровнями и т. д.), но характеризуют молекулу, находящуюся в конденсированной среде с показателем преломления n . Последовательный учет эффектов светового поля и конечности ширины энергетических состояний приводит к следующим общим соотношениям между спектральными плотностями коэффициентов Эйнштейна $A(\nu)$, $B_{\downarrow}(\nu)$ и $B_{\uparrow}(\nu)$ (см. § 4.3):

$$A(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} n^3 \bar{\delta}_2(\nu) B_{\downarrow}(\nu), \quad (3.3)$$

$$B_{\downarrow}(\nu) = \frac{C_2(T)}{C_1(T)} B_{\uparrow}(\nu) \frac{\bar{\delta}_1(\nu)}{\bar{\delta}_2(\nu)} \exp\left(\frac{h\nu_i - h\nu}{kT}\right). \quad (3.4)$$

Здесь

$$\bar{\delta}_j(\nu) = \frac{\bar{u}_{j\text{эфф}}(\nu)}{u_{\text{ср}}(\nu)}, \quad (3.5)$$

$$C_j(T) = \left[\int g(E_j) \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) dE_j \right]^{-1}, \quad (3.6)$$

$$j=1, 2$$

где $g(E_j)$ — статистический вес состояния E_j ; $\bar{u}_{j\text{эфф}}(\nu)$ — усредненная по ориентациям молекул объемная спектральная плотность энергии эффективного поля световой волны в состоянии j ; $u_{\text{ср}}(\nu)$ — плотность радиации среднего поля в данной среде, а смысл остальных величин ясен из вышеизложенного и из рис. 1.16.

Легко видеть, что в общем случае связь между коэффициентами Эйнштейна $A(\nu)$, $B_{\downarrow}(\nu)$ и $B_{\uparrow}(\nu)$ является достаточно сложной (ср. с (1.28), (1.29)). Как показано выше, это обусловлено влиянием ряда факторов, принципиально свойственных реальным молекулярным системам. Для газовой фазы [$n=1$, $\bar{\delta}_j(\nu)=1$] и узких уровней [$\nu=\nu_i$, $C_j(T)=g_j^{-1}$] выражения (3.3) и (3.4) переходят в формулы (1.28) и (1.29), которые, таким образом, имеют определенные границы применимости.

§ 12.4. Связь между коэффициентами поглощения и коэффициентом Эйнштейна в случае конденсированной среды

Обратимся теперь к получению общего соотношения, связывающего макроскопические спектральные свойства поглощающего вещества (коэффициенты поглощения $K(\nu)$ или $\epsilon(\nu)$) и микроскопические свойства образующих его молекул (коэффициент Эйнштейна для поглощения $B_{\uparrow}(\nu)$) в случае конденсированной среды. С этой целью запишем, как и ранее (см. § 4.4), выражение для мощности поглощения электромагнитной радиации в слое вещества толщиной dx

$$W_{\text{пол}}(\nu) = K(\nu) F(\nu) dx = K(\nu) S(\nu) q dx, \quad (3.7)$$

где смысл всех величин тот же, что в § 4.4. Можно показать (основываясь, например, на условии непрерывности вектора Умова-Пойтинга $S(\nu)$ при переходе из вакуума в конденсированную среду с показателем преломления $\tilde{n} = n - i\kappa$, а также на формулах Френеля для отражения света от границы раздела двух сред), что

$$S(\nu) = u_{\text{ср}}(\nu) v = \frac{nc}{8\pi} \mathcal{E}_{\text{ср}}^2, \quad (3.8)$$

где v — скорость света в поглощающем диэлектрике, откуда имеем

$$W_{\text{пол}}(\nu) = K(\nu) \frac{nc}{8\pi} \mathcal{E}_{\text{ср}}^2 q dx. \quad (3.9)$$

С другой стороны, в соответствии с вышеизложенным

$$W_{\text{пол}}(\nu) = a(\nu) h\nu N q dx = B_{\uparrow}(\nu) \bar{u}_{\text{эфф}}(\nu) h\nu N q dx, \quad (3.10)$$

где N — число поглощающих молекул в единице объема вещества. Из сравнения (3.9) и (3.10) получаем окончательно

$$B_{\uparrow}(\nu) = \frac{K(\nu) c}{N h \nu} \cdot \frac{n \mathcal{E}_{\text{ср}}^2}{8\pi \bar{u}_{\text{эфф}}(\nu)} = \frac{K(\nu) c}{N h \nu} \Theta(\nu) = \frac{\epsilon(\nu) c}{c_M h \nu} \Theta(\nu), \quad (3.11)$$

т. е. формулу (3.2). Нетрудно видеть, что в случае газовой фазы, когда $\mathcal{E}_{\text{эфф}} = \mathcal{E}_{\text{ср}} = \mathcal{E}^0$ и $n = 1$, формула (3.11) автоматически переходит в выражение (1.84).

К настоящему времени разработан ряд методов, позволяющих определять спектральный ход корректирующего множителя $\Theta(\nu)$ на основании экспериментальных данных, относящихся к конденсированным системам различных типов (жидкости, растворы, аморфные, твердые тела, кристаллы и др.). При этом показано, что для нахождения значений $\Theta(\nu)$ необходимо располагать сведениями о спектрах обеих оптических постоянных вещества, т. е. не только о показателе поглощения $\kappa(\nu)$, но и о показателе преломления $n(\nu)$ в области изучаемой спектральной полосы. Простейшее выражение для поправки $\Theta(\nu)$,

полученное при использовании формулы для эффективного поля в форме Лорентца и относящееся к изотропной однокомпонентной системе (жидкость, аморфное твердое тело), имеет вид

$$\Theta(\nu) = \frac{9n}{(n^2 - \kappa^2 + 2)^2 + 4n^2\kappa^2}. \quad (3.12)$$

Уже из рассмотрения этого выражения вытекает, что корректирующий множитель $\Theta(\nu)$ в общем случае ($\kappa \sim n$) может резко изменяться по спектру в пределах полосы поглощения. Последнее приводит к тому, что спектр $B_{\uparrow}(\nu)$ молекулы и спектр $K(\nu)$ вещества могут отличаться друг от друга, вообще говоря, по всем характеристикам — положению, интенсивности и форме полос.

Как показывает практика, значительное спектральное изменение множителя $\Theta(\nu)$ наблюдается только в случае сильных полос (т. е. полос, характеризующихся высокими значениями силы осциллятора), причем это явление имеет место даже для разбавленных растворов поглощающих веществ в прозрачном растворителе. Для полос малой и средней интенсивности поправка $\Theta(\nu)$ перестает зависеть от частоты, т. е. в этих условиях полосы в спектрах $B_{\uparrow}(\nu)$ и $K(\nu)$ совпадают по положению и форме, несколько различаясь только по интенсивности. Последнее обстоятельство легко учесть, например, с помощью формулы (3.12), которая при $\kappa \ll n$ принимает следующий простой вид:

$$\bar{\Theta} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}. \quad (3.13)$$

В соответствии с развиваемыми представлениями, количественной мерой проявления эффектов светового поля в спектрах изучаемой конденсированной системы служит различие спектров $K(\nu)$ и $B_{\uparrow}(\nu)$, а мерой влияния межмолекулярных взаимодействий на собственные спектроскопические свойства молекулы — степень отличия спектра $B_{\uparrow}(\nu)$ молекулы в данной среде от со-

ответствующего спектра газовой фазы $B_{\uparrow}^0(\nu)$. Как показывает анализ накопленного к настоящему времени материала, на практике реализуются самые различные случаи, связанные с относительной ролью рассматриваемых двух факторов в изменении спектров при фазовом переходе газ — конденсированная среда или при вариации растворителя. Для примера на рис. 3.2 показаны спектры $K(\nu)$ и $B_{\uparrow}(\nu)$ CCl_4 в жидкости и газовой фазе (интенсивная полоса валентного антисимметричного колебания $\text{C}—\text{Cl}$). Нетрудно видеть, что в то время, как спектры $K(\nu)$ CCl_4 в различных фазовых состояниях вещества существенно различаются, соответствующие спектры $B_{\uparrow}(\nu)$ весьма близки друг к другу по всем основным характеристикам. Из этого следует, в свою очередь, что основной вклад в изменение спектра $K(\nu)$ CCl_4 при фазовом переходе вносят эффекты светового поля,

т. е. собственно влияние межмолекулярных сил на спектроскопические свойства этой молекулы в области рассматриваемой

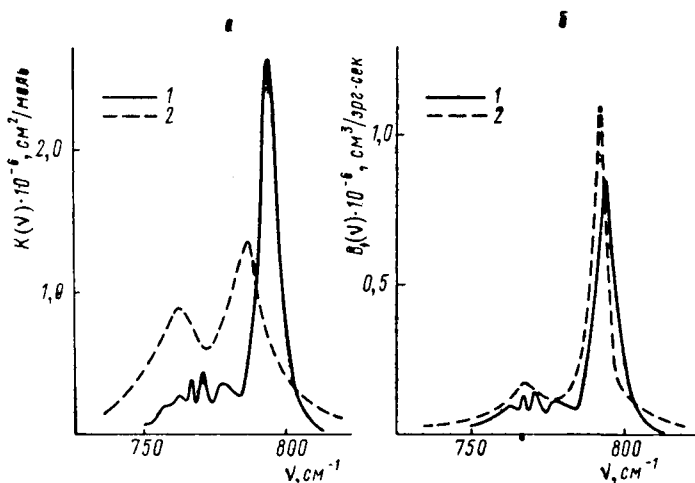


Рис. 3.2. Наблюдаемые спектры (а) и спектры коэффициента Эйнштейна (б) молекулы CCl_4 в различных фазовых состояниях.

1 — газ; 2 — жидкость.

полосы является незначительным. Иная картина имеет место для раствора 3-аминофталимида в воде (рис. 3.3). Хотя эффекты светового поля и в этом случае заметны, однако основной вклад в изменение спектра при растворении (например, в его смещение) вносит уже влияние растворителя на свойства самой молекулы 3-аминофталимида (в частности, на взаимное расположение основного и возбужденного электронных уровней энергии).

Необходимо подчеркнуть, что рассмотренные выше различия между наблюдаемыми спектрами $K(\nu)$ или $\chi(\nu)$ конденсированного вещества и спектрами $B_1(\nu)$ входящих в его состав молекул не связаны со структурными изменениями, а обусловлены лишь дисперсией эффективного поля световой волны в данной среде, т. е. особенностями взаимодействия молекулы со светом. Поскольку именно спектр $B_1(\nu)$ несет в себе прямую информацию о внутренних свойствах

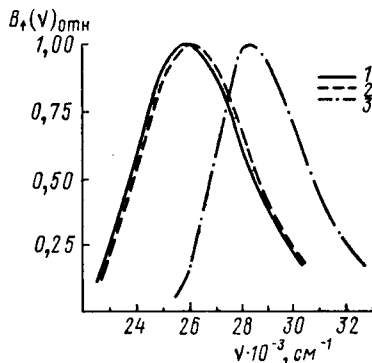


Рис. 3.3. Наблюдаемые спектры (1, 3) и спектры коэффициента Эйнштейна (2, 3) молекулы 3-аминофталимида в водном растворе (1, 2) и в газовой фазе (3).

вещества, естественным является вывод о необходимости оценки роли эффектов светового поля во всех случаях, когда на основании спектроскопических данных пытаются делать заключения о свойствах и структуре молекул или конденсированных тел, а также об изменении этих характеристик под влиянием межмолекулярных сил.

§ 12.5. Общие выражения для силы осциллятора, абсолютной интенсивности и длительности возбужденного состояния

С помощью приведенных выше соотношений может быть получен ряд уточненных выражений для величин, которые широко используются спектроскопистами в практической работе. Рассмотрим вначале вопрос об экспериментальном определении силы осциллятора $f_{\text{погл}}$ для поглощения, являющейся, как известно, мерой абсолютной интенсивности полос в электронных спектрах. Согласно (1.88), (1.95) значение $f_{\text{погл}}$ связано с интегральным по частоте коэффициентом Эйнштейна $B_{\uparrow}$ следующим соотношением:

$$f_{\text{погл}} = \frac{3mh\bar{\nu}_{\text{погл}}}{\pi e^2} B_{\uparrow} = \frac{3mh}{\pi e^2} \int \nu B_{\uparrow}(\nu) d\nu. \quad (3.14)$$

Используя (3.11), имеем в случае конденсированной среды

$$f_{\text{погл}} = \frac{3mc}{\pi e^2 c_M} \int \epsilon(\nu) \Theta(\nu) d\nu = \frac{3mc\bar{\Theta}}{\pi e^2 c_M} \int \epsilon(\nu) d\nu. \quad (3.15)$$

Нетрудно видеть, что корректным образом значение $f_{\text{погл}}$ можно определить только по спектру коэффициента Эйнштейна $B_{\uparrow}(\nu)$, т. е., иными словами, при нахождении $f_{\text{погл}}$ по наблюдаемому спектру $\epsilon(\nu)$ необходимо учитывать спектральный ход коррелирующего множителя $\Theta(\nu)$.

На основе аналогичных соображений можно рассмотреть также вопрос о нахождении абсолютной интенсивности в инфракрасных спектрах поглощения конденсированных систем. Из формул (3.11) и (3.15) непосредственно вытекает, что в качестве меры последней необходимо использовать не значение

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N} \int K(\nu) d\nu = \frac{1}{c_M} \int \epsilon(\nu) d\nu, \quad (3.16)$$

определяемое по наблюдаемому спектру поглощения (интеграл абсорбции), а величину $\mathcal{A}^*$, пропорциональную интегральному по частоте коэффициенту Эйнштейна $B_{\uparrow}$ молекулы в конденсированной среде

$$\mathcal{A}^* = \frac{1}{c_M} \int \epsilon(\nu) \Theta(\nu) d\nu = \frac{1}{c_M} \bar{\Theta} \int \epsilon(\nu) d\nu. \quad (3.17)$$

Только при таком способе определения абсолютной интенсивности могут быть получены правильные и сопоставимые результаты по поглощательной способности молекулы, находящейся в различных условиях.

Как показывает практика при экспериментальном определении сил осцилляторов и абсолютных интенсивностей молекулярных спектров во многих случаях отсутствует необходимость в нахождении спектров коэффициента Эйнштейна $B_{\uparrow}(\nu)$ даже для случая сильных полос. Удовлетворительные результаты дает при этом использование формул (3.15) и (3.17), в которых величина $\bar{\Theta}$ задается следующим простым выражением:

$$\bar{\Theta} = \frac{9\bar{n}}{(\bar{n}^2 + 2)^2}, \quad (3.18)$$

где $\bar{n}$ — среднее значение показателя преломления среды в области исследуемой полосы. Естественно, что в тех случаях, когда речь идет о положении и форме интенсивной полосы, нахождение спектра $B_{\uparrow}(\nu)$ молекулы в конденсированной среде является обязательным.

В заключение рассмотрим вопрос о связи между длительностью возбужденного состояния τ_e молекул в конденсированной среде и их поглощательной способностью.

По определению

$$\frac{1}{\tau_e} = A = \int A(\nu) d\nu, \quad (3.19)$$

откуда, используя (3.3)–(3.5) и (3.11), можно получить

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{8\pi}{c^2} \cdot \frac{C_2(T)}{C_1(T)} e^{h\nu_i/kT} n^2 \frac{1}{c_M} \int \nu^2 \epsilon(\nu) e^{-h\nu/kT} d\nu. \quad (3.20)$$

Имея в виду, что во многих случаях $C_1(T) \approx C_2(T)$, получим окончательно

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{8\pi}{c^2} n^2 \frac{1}{c_M} e^{h\nu_i/kT} \int \nu^2 \epsilon(\nu) e^{-h\nu/kT} d\nu, \quad (3.21)$$

где n — показатель преломления среды. С помощью выражений (3.20) и (3.21) можно оценивать значения τ_e и A на основании измерения спектров поглощения исследуемых систем.

Для газовой фазы и бесконечно узких уровней выражение (3.21) переходит в известную формулу Фюхтбауэра—Ладенбурга, связывающую длительность возбужденного состояния τ_e с силой осциллятора для поглощения $f_{\text{погл}}$. Действительно, при этих условиях

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{8\pi}{c_M c^2} \nu_i^2 \int \epsilon(\nu) d\nu, \quad (3.22)$$

откуда, используя (3.15) и имея в виду, что $\Theta(\nu) = 1$, получаем указанную формулу

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu_i^2}{3mc^3} f_{\text{погл.}} \quad (3.23)$$

Заметим, что выражение (3.23) может быть легко выведено из формул (1.28), (1.95) и (1.96) при условии $g_1 = g_2$ и $\nu_{\text{погл.}} = \nu_{\text{изл.}} = \nu_i$.

Глава 13. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ НА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

§ 13.1. Классификация основных видов межмолекулярных взаимодействий

Возможность исключения эффектов локального светового поля из результатов спектроскопического эксперимента, сводящаяся к нахождению спектров коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$ молекул в конденсированной среде, позволяет перейти теперь к рассмотрению основной проблемы — собственно влияния межмолекулярных сил на спектроскопические свойства молекул. В связи с этим необходимо хотя бы коротко остановиться на современной классификации межмолекулярных взаимодействий в конденсированных системах.

К настоящему времени известно весьма большое количество типов такого рода взаимодействий. Тем не менее все это большое многообразие можно условно подразделить на две большие группы — взаимодействия универсальные и специфические. Под универсальными понимаются взаимодействия, которые имеют место между молекулами во всех без исключения случаях, т. е. к ним относятся обычные вандерваальсовские силы притяжения ориентационной, индукционной и дисперсионной природы, а также силы отталкивания, обусловленные взаимной непроницаемостью молекул. Отличительной особенностью универсальных взаимодействий является их строгая или приближенная аддитивность (в энергетическом смысле) и отсутствие выраженной направленности. Энергия универсальных межмолекулярных сил определяется физическими свойствами (дипольные моменты, поляризуемости и т. д.) взаимодействующих молекул и после усреднения по конфигурациям и объему характеризует коллективное влияние молекул окружения на свойства данной молекулы.

В противоположность этому специфические взаимодействия, имеющие место не во всех системах и являющиеся по самой своей природе индивидуальными, т. е. присущими данной паре

взаимодействующих частиц, носят уже квазихимический, обменный характер, отличаются высокой избирательностью по отношению к свойствам молекул и приводят фактически к образованию более или менее сильной донорно-акцепторной связи между ними. Типичным примером специфического взаимодействия может служить водородная связь. В соответствии с изложенным, отличительной особенностью специфических взаимодействий являются их насыщаемость и наличие явной направленности.

Хотя приведенная классификация является довольно условной, она, как показывает практика, позволяет во многих случаях существенно облегчить анализ экспериментального материала, а также выделить вклады межмолекулярных взаимодействий различных типов из суммарных эффектов, наблюдающихся на опыте. Следует особо подчеркнуть, что последняя задача является в настоящее время одной из основных и наиболее сложных в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий. Это объясняется тем, что специфические межмолекулярные силы (если они имеют место в системе) всегда и с неизбежностью проявляются на фоне универсального влияния среды.

§ 13.2. Принцип Франка—Кондона для межмолекулярных процессов

Определенные успехи, достигнутые за последние годы в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий, обусловлены в значительной степени использованием принципа Франка—Кондона при рассмотрении взаимодействия поглощающих или излучающих свет молекул с окружающей их средой. Хотя этот принцип был сформулирован первоначально для описания внутримолекулярных процессов (см. § 9.2), лежащие в его основе общие представления оказались полностью применимыми к процессам межмолекулярным. Более того, без учета следствий, вытекающих из принципа Франка—Кондона, просто невозможно на современном уровне анализировать многие факты, наблюдающиеся на опыте в спектрах конденсированных систем, а также строить теорию этих явлений.

Применительно к системе «исследуемая молекула — окружающая среда» сущность принципа Франка—Кондона заключается в следующем. Как и ранее (см. § 9.2), в этой системе выделяются две связанных между собой подсистемы — быстрая и медленная. Отличие состоит в том, что в данном случае роль быстрой подсистемы играет исследуемая молекула, а роль медленной подсистемы — ее сольватная оболочка (молекулы растворителя). При взаимодействии со светом энергетический переход в молекуле происходит чрезвычайно быстро (это относится не только к электронным, но и к колебательным переходам, частоты которых составляют 10^{12} — 10^{14} сек⁻¹), тогда как строение и состав ее сольватной оболочки (расстояния между молекулами, их взаимные ориентации и т. д.) за это время

измениться не успевают. Иными словами, в конденсированной среде (растворе) сразу после оптического перехода молекула оказывается в окружении, которое по многим характеристикам отвечает не данному состоянию молекулы, а состоянию, исходному для рассматриваемого перехода.

Поясним сказанное на примере упрощенного рассмотрения влияния ориентационных межмолекулярных взаимодействий на положение электронных спектров поглощения и излучения молекул в растворах. Пусть изолированная молекула характеризуется двумя электронными состояниями — основным (E_g) и возбужденным (E_e), при переходах между которыми образуются спектры поглощения и излучения (рис. 3.4)*. Если обозна-

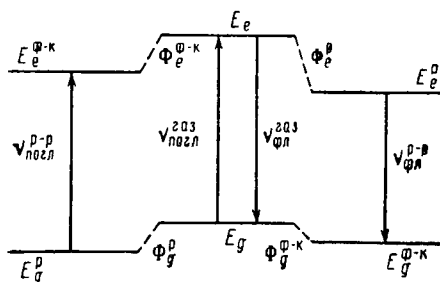


Рис. 3.4. Электронные состояния и переходы между ними при учете принципа Франка—Кондона для межмолекулярных процессов.

чить дипольный момент молекулы в основном состоянии через μ_g , а поле межмолекулярных сил, действующее на нее в растворе, через $F_{g(ор)}$, то можно записать ориентационную составляющую потенциала взаимодействия молекулы с растворителем в форме

$$\Phi_{(ор)}^D \sim -\mu_g F_{g(ор)}, \quad (3.24)$$

отвечающей условию равновесия между молекулой и ее сольватной оболочкой.

Как уже отмечалось, переход в возбужденное состояние (исходным для него является равновесный уровень E_g^D) происходит практически мгновенно, причем дипольный момент молекулы в этом состоянии становится равным μ_e , тогда как поле межмолекулярных сил за это время ($\sim 10^{-14} - 10^{-15}$ сек) не успевает измениться (время поворотной релаксации молекул растворителя составляет в жидкой фазе $10^{-10} - 10^{-11}$ сек). Поэтому сразу после акта поглощения молекула оказывается в неравновесном (так называемом франк-кондоновском) возбужденном состоянии $E_e^{Ф-К}$, для которого

$$\Phi_e^{Ф-К} \sim -\mu_e F_{g(ор)}. \quad (3.25)$$

При этом смещение полосы поглощения в результате фазового перехода газ — раствор составляет

$$h \Delta \nu_{полг(ор)} = \Phi_e^{Ф-К} - \Phi_g^D \sim F_{g(ор)} (\mu_g - \mu_e). \quad (3.26)$$

После акта поглощения молекула проводит в возбужденном состоянии довольно значительное время ($\sim 10^{-7} - 10^{-9}$ сек),

* Для простоты мы не рассматриваем здесь колебательные и вращательные подуровни.

в течение которого сольватная оболочка успевает опять прийти в равновесие с возбужденной молекулой за счет молекулярной перестройки, связанной с переориентацией молекул растворителя. Поэтому исходным для процесса излучения будет равновесный уровень E_e^p , причем

$$\Phi_e^p(\text{ор}) \sim -\mu_e F_e(\text{ор}), \quad (3.27)$$

где $F_e(\text{ор})$ — поле межмолекулярных сил для равновесного возбужденного состояния. После акта излучения картина полностью повторяется, т. е. молекула попадает в основное неравновесное франк-кондоновское состояние $E_g^{\Phi-\kappa}$, для которого

$$\Phi_g^{\Phi-\kappa}(\text{ор}) \sim -\mu_g F_e(\text{ор}), \quad (3.28)$$

благодаря чему смещение спектра излучения при фазовом переходе газ—раствор составляет

$$h \Delta\nu_{\text{флуор}}(\text{ор}) = \Phi_e^p(\text{ор}) - \Phi_g^{\Phi-\kappa}(\text{ор}) \sim F_e(\text{ор}) (\mu_g - \mu_e). \quad (3.29)$$

Таким образом, при учете межмолекулярных взаимодействий процессы поглощения и излучения света молекулой, находящейся в конденсированной среде (растворе), уже нельзя описать в рамках двухуровневой схемы энергетических состояний, как в газовой фазе. В случае раствора указанная схема превращается в четырехуровневую, причем это обстоятельство является принципиальной особенностью изучаемой системы, обусловленной природой жидкого состояния вещества.

Если сравнить теперь формулы (3.26) и (3.29), то легко заметить, что $\Delta\nu_{\text{полг.}} \neq \Delta\nu_{\text{флуор}}$, т. е. растворитель в общем случае должен по-разному влиять на спектры поглощения и излучения молекулы (см. табл. 3.2). Необходимо еще раз подчеркнуть, что этот результат, как и многие другие, является естественным следствием использования принципа Франка—Кондона при рассмотрении оптических переходов в системе «исследуемая молекула—растворитель» и не может быть получен без учета этого принципа.

§ 13.3. Спектроскопия универсальных межмолекулярных взаимодействий

Рассмотрим теперь, каким образом можно с достаточно общих позиций подойти к решению вопроса о влиянии межмолекулярных взаимодействий на спектроскопические свойства молекул, начав со случая колебательных спектров. Представляется очевидным, что изменение указанных свойств (частоты полосы, абсолютной интенсивности и т. д.) вызывается прежде всего изменением под действием межмолекулярных сил таких важнейших молекулярных параметров, определяющих механику и электрооптику колебательного движения, как функция потенциальной энергии $U(r)$, функция дипольного момента $\mu(r)$ и функция

поляризуемости $\alpha(r)$. Иными словами, задача состоит в построении функций $U(r)$, $\mu(r)$ и $\alpha(r)$ молекулы, находящейся в конденсированной среде, на основании известных функций $U^0(r)$, $\mu^0(r)$ и $\alpha^0(r)$ этой молекулы для газовой фазы, а также определенных соображений о виде потенциала межмолекулярных взаимодействий $\Phi(r)$. Так, например, функция потенциальной энергии $U(r)$ в первом приближении определяется выражением

$$U(r) = U^0(r) + \Phi(r), \quad (3.30)$$

в котором потенциал $\Phi(r)$ представлен в виде функции от обобщенной колебательной координаты r . Аналогичным образом, можно показать, что

$$\mu(r) = \mu^0(r) + \alpha(r) F(r), \quad (3.31)$$

где $F(r)$ — поле межмолекулярных сил.

Сказанное иллюстрируется рис. 3.5, на котором схематически показаны функции $U(r)$, $\mu(r)$, $U^0(r)$ и $\mu^0(r)$ двухатомной молекулы. Нетрудно видеть, что фазовый переход сопровождается в общем случае изменением величины межъядерного расстояния молекулы, а также формы кривой потенциальной энергии. Изменение положения колебательных полос (сдвиг частоты) может быть найдено теперь из рассмотрения системы колебательных уровней, соответствующих новой потенциальной функции молекулы

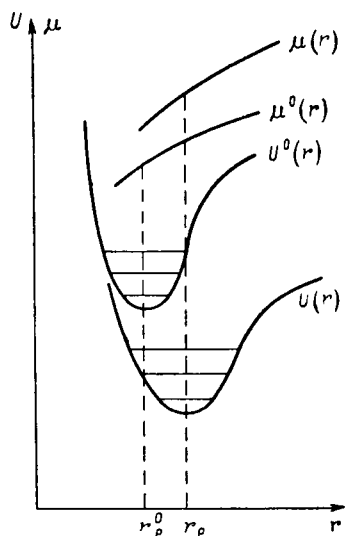


Рис. 3.5. Схематический вид функций потенциальной энергии и дипольного момента двухатомной молекулы в газовой фазе (U^0 , μ^0) и в конденсированной среде (U , μ).

в конденсированной среде. В свою очередь, абсолютную интенсивность инфракрасной полосы легко найти, определив соответствующую производную функции $\mu(r)$ в точке нового равновесного межъядерного расстояния.

К настоящему времени предложены конкретные методы, позволяющие задавать вид потенциала $\Phi(r)$ и поля $F(r)$, обусловленных влиянием универсальных межмолекулярных сил ориентационной, индукционной и дисперсионной природы. В рамках построенной теории удастся с единой точки зрения интерпретировать значительное число фактов и закономерностей, относящихся к изменению инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния целого ряда двух- и многоатомных молекул при вариации свойств среды, природы растворителя, температуры и т. д. При этом установлено, в частности, что смещение частот (см. табл. 3.1) во многих случаях определяется преи-

мущественно влиянием дисперсионных межмолекулярных взаимодействий.

Рассмотренный выше общий подход к проблеме с успехом используется также при анализе влияния среды на характеристики электронных спектров. Отличие состоит лишь в том, что в этом случае задача заключается в определении изменения под действием межмолекулярных сил взаимного расположения двух потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний (рис. 3.6). Последнее, в свою очередь, позволяет найти изменение частот переходов (смещение электронно-колебательной полосы), интегралов перекрывания волновых функций (интенсивность полосы), распределения вероятностей переходов (форма полосы) и т. д. Наибольшие успехи достигнуты в последние годы при теоретическом описании общих закономерностей смещения спектров поглощения и флуоресценции молекул в зависимости от физических свойств растворителя. Состояние дел в этой области таково, что сейчас уже можно говорить о создании современных физических теорий сольватохромии и сольватофлуорохромии, которые позволяют не только количественно объяснять большинство наблюдающихся фактов и закономерностей, но и предсказывать некоторые новые явления, а также извлекать из опыта новую информацию о свойствах изучаемых систем (см. гл. 14 и 15). Одним из основных результатов этой теории служит вывод о том, что чувствительность спектров молекулы к влиянию среды (растворителя) определяется прежде всего степенью изменения при оптическом возбуждении таких ее важнейших характеристик, как дипольный момент, поляризуемость и т. д. (см. выше § 13.2).

В значительно меньшей степени разработан к настоящему времени вопрос о влиянии межмолекулярных взаимодействий на спектры магнитного резонанса, хотя на опыте оно проявляется весьма характерным образом. Природа этого влияния состоит, очевидно, в том, что поле межмолекулярных сил растворителя, смещая электронную плотность в молекуле, изменяет тем самым степень экранировки электронами различных ядер. Последнее же в соответствии с (2.84) приводит к изменению

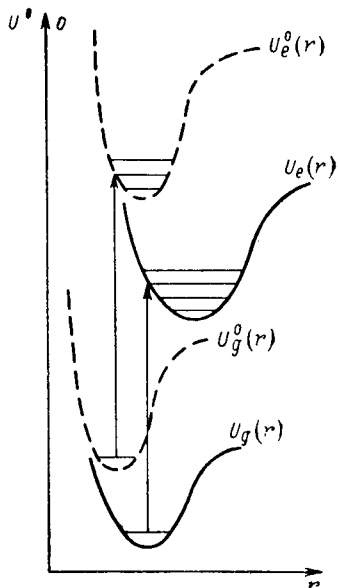


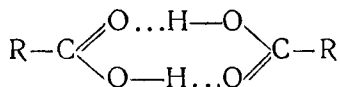
Рис. 3.6. Схематический вид функций потенциальной энергии для основного (g) и возбужденного (e) электронных состояний молекулы в газовой фазе (пунктирные линии) и в конденсированной среде (сплошные линии).

частоты резонанса или напряженности магнитного поля, необходимого для достижения резонанса на фиксированной частоте. Можно полагать, что в ближайшие годы этот перспективный раздел спектроскопии межмолекулярных взаимодействий также получит существенное развитие.

§ 13.4. Спектроскопия водородной связи

Специфические межмолекулярные взаимодействия проявляются в молекулярных спектрах различным и зачастую весьма характерным образом. Особенно наглядно это можно проследить на примере изучения водородной связи с помощью колебательной спектроскопии, являющейся в настоящее время одним из основных физических методов исследования специфических взаимодействий этого рода. Спектроскопические методы изучения водородной связи подразделяются на косвенные и прямые. Косвенные методы, получившие по ряду причин наибольшее распространение, основываются на исследовании изменений частот, интенсивностей и формы характеристических полос основных колебаний тех группировок или связей, атомы которых принимают участие в образовании водородной связи. Иными словами, при использовании косвенных методов объектом исследования является не сама водородная связь как таковая, а ее влияние на свойства других связей. Остановимся на этом несколько подробнее.

Характерным примером систем с водородными связями служат карбоновые кислоты, которые за счет этих связей даже в газовой фазе существуют в виде димеров:



При косвенном методе изучения водородной связи в таких димерах информация о ней содержится, в частности, в характеристиках полос валентных и деформационных колебаний $\text{O}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{O}$, которые испытывают заметные изменения при димеризации. Анализ большого экспериментального материала, накопленного к настоящему времени, показывает, что при ассоциации молекул посредством водородной связи частота валентных колебаний групп $\text{X}-\text{H}$ заметно понижается, а ширина полосы резко возрастает. Сказанное иллюстрируется рис. 3.7, на котором схематически показаны соответствующие полосы мономерной и ассоциированной молекул (смещение может достигать нескольких сотен см^{-1}). Отметим, что относительная интенсивность указанных полос существенно зависит от температуры, что позволяет, меняя соотношение между числом мономеров и ассоциатов, оценивать из спектроскопических данных энергию водородной связи.

Возникает вопрос, почему вследствие ассоциации полосы валентных колебаний, как правило, испытывают длинноволновое (низкочастотное) смещение, тогда как полосы деформационных колебаний сдвигаются обычно в область более высоких частот. Объясняется это тем, что при образовании водородной связи происходит большее или меньшее разрыхление связи $X-H$, приводящее к ее удлинению, а следовательно, к понижению квазиупругой постоянной валентного колебания и уменьшению соответствующей частоты (рис. 3.8). Наоборот, для деформационного колебания степень связанности атома водорода увеличивается, благодаря чему соответствующая квазиупругая постоянная и частота возрастают.

Наряду с косвенными в последние годы все большее развитие получают прямые методы изучения водородной связи. Речь

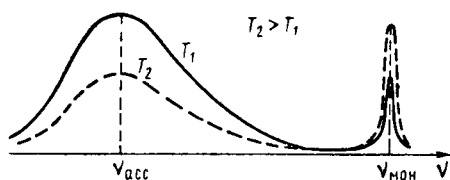


Рис. 3.7. Схематический вид полос валентных колебаний мономерной ($\nu_{\text{мон}}$) и ассоциированной ($\nu_{\text{асс}}$) молекул при различных температурах.

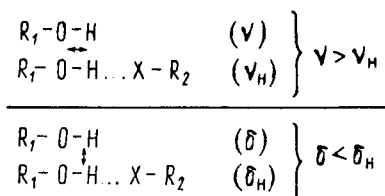


Рис. 3.8. Различное влияние водородной связи на частоты валентных (ν) и деформационных (δ) колебаний $O-H$.

идет о получении и анализе спектров, образующихся в результате взаимных колебаний молекул, связанных этим видом специфического взаимодействия. Указанные методы основаны на применении специальных длинноволновых ИК-спектрометров или спектрометров для комбинационного рассеяния с лазерным возбуждением, поскольку собственные частоты водородных связей весьма низки. Так, частоты водородных связей в димерах различных карбоновых кислот имеют значения, лежащие в интервале $100-200 \text{ см}^{-1}$.

Помимо колебательных водородная связь достаточно ярко проявляется также в электронных спектрах поглощения и флуоресценции, а также в спектрах магнитного резонанса. Существенно при этом, что теоретический анализ этого явления в области электронной спектроскопии требует учета принципа Франка—Кондона, имеющего и в этом случае весьма важное значение. Одним из основных экспериментальных критериев, свидетельствующих о появлении водородной связи в системе и вытекающих из принципа Франка—Кондона, служит резкое возрастание стоксовского сдвига спектра флуоресценции по отношению к спектру поглощения (см. § 9.4). Кроме того, довольно часто внутримолекулярная водородная связь увеличивает люминесцентную способность вещества, приводя к повышению

жесткости молекулы, что, как правило, уменьшает вероятность ее безызлучательной дезактивации. В спектрах протонного магнитного резонанса ассоциация посредством водородной связи вызывает обычно сдвиг сигнала в область слабых полей, что объясняется увеличением степени протонизации (уменьшением степени экранирования) атома водорода.

§ 13.5. Факторы, обуславливающие уширение колебательных полос в жидкой фазе вещества

Вопрос о природе факторов, обуславливающих уширение спектральных полос в конденсированной фазе вещества, является одним из наиболее сложных и наименее изученных в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий. Тем не менее можно утверждать, что эти факторы в общем случае принципиально отличаются от тех, с которыми приходится иметь дело в газовой фазе (см. § 4.2). В связи с этим ниже мы ограничимся для простоты рассмотрением только колебательных спектров неассоциированных жидких молекулярных систем, на примере которых можно проиллюстрировать некоторые основные закономерности формирования контура индивидуальной спектральной полосы при учете особенностей фазового состояния системы. Необходимо при этом особо отметить, что речь пойдет о факторах, вызывающих уширение полос в спектрах коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$, т. е., иными словами, в анализе причин, обусловленных собственно влиянием межмолекулярных взаимодействий на спектроскопические свойства молекул. Напомним, что согласно вышеизложенному (см. гл. 12) интенсивные полосы поглощения в наблюдаемых спектрах $K(\nu)$ могут быть дополнительно уширены по сравнению со спектрами $B(\nu)$ за счет эффектов светового поля в конденсированной среде.

В настоящее время рассматривают два основных механизма уширения индивидуальных спектральных полос молекул в жидкой фазе — поворотно-релаксационный и флуктуационный. Первый из них базируется на современных представлениях об особенностях поворотного движения молекул в жидкости (периодические «перескоки» из одной потенциальной ямы в другую, характеризующиеся средним временем переориентации τ_n). Теория приводит к следующему выражению, связывающему полуширину $\delta\nu_{1/2}$ спектральной полосы с параметрами системы

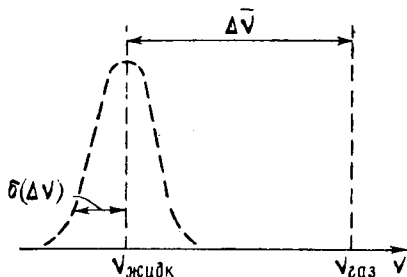
$$\delta\nu_{1/2} \sim \frac{1}{\tau_n} \sim \exp\left(-\frac{U_n}{kT}\right), \quad (3.32)$$

где U_n — энергия активации процесса переориентации. Выражение (3.32) неплохо описывает температурную зависимость полуширины $\delta\nu_{1/2}$ и дает правильный порядок величины уширения. Однако в рамках этого механизма трудно объяснить, например, тот известный факт, что разные полосы одной и той же молекулы могут иметь существенно разную ширину. Не находит

с этой точки зрения своего объяснения и отсутствие скачкообразного уменьшения ширины колебательных полос при стекловании жидкостей, хотя величина $\tau_{\text{п}}$ меняется при этом на несколько порядков.

Флуктуационный механизм уширения основан на принципиально присущих жидкостям статистических флуктуационных процессах, обусловленных тепловым движением молекул и приводящих к флуктуациям полного потенциала межмолекулярного взаимодействия молекулы с окружающей средой относительно его среднего значения. Как уже отмечалось выше, при переводе молекулы из газовой фазы в жидкую происходит, как правило, изменение частоты максимума полосы (смещение $\Delta\bar{\nu}$), определяемое средней величиной потенциала межмолекулярных сил

Рис. 3.9. Флуктуационное (статистическое) уширение спектральных полос в жидкой фазе вещества.



(рис. 3.9). Поскольку в реальных системах вследствие флуктуационных процессов различные молекулы находятся в разном окружении, можно говорить о статистическом распределении частот колебательных переходов относительно наиболее вероятного значения, что приводит на практике к формированию флуктуационного контура полосы, схематически показанного на рис. 3.9.

Если ограничиться рассмотрением только флуктуаций плотности, то теория приводит к следующему выражению для полуширины полосы:

$$\delta\nu_{1/2} \sim \vartheta \Delta\bar{\nu}, \quad (3.33)$$

где

$$\vartheta = \frac{\sqrt{(\delta Z_1)^2}}{\bar{Z}_1} \quad (3.34)$$

представляет собой уровень флуктуации первого координационного числа (числа ближайших соседей исследуемой молекулы) в жидкости Z_1 ($\bar{Z}_1$ — среднее значение этого числа). Можно показать, что

$$\delta\nu_{1/2} \sim (0,2 \div 1,0) \Delta\bar{\nu} \sim \sqrt{\beta_T T} \Delta\bar{\nu}, \quad (3.35)$$

где β_T — изотермическая сжимаемость жидкости. Как показывает анализ экспериментального материала, выражения (3.33) —

(3.35) находятся в удовлетворительном согласии с опытом, позволяя, в частности, объяснить неоднократно наблюдавшуюся на опыте связь между полушириной полосы и ее смещением при фазовом переходе или вариации растворителя. Примечательно, что помимо прочего в рамках флуктуационного механизма получает объяснение разная ширина различных колебательных полос одной и той же молекулы (при одинаковом уровне флуктуаций θ им отвечают в общем случае разные значения $\Delta\bar{\nu}$), а также факт отсутствия резкого сужения полос при стекловании (понижение температуры фиксирует определенный уровень флуктуаций, характерный еще для жидкого состояния вещества).

В заключение необходимо отметить, что кроме рассмотренных выше в настоящее время предлагаются и другие механизмы уширения молекулярных спектров конденсированных систем. К их числу относится, в частности, механизм, основанный на том, что при определенных условиях некоторая часть молекул жидкости сохраняет способность к практически свободному вращательному движению. По мнению некоторых исследователей, последний фактор в значительной степени определяет контур колебательных полос на крыльях. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже в § 14.2.

Раздел IV

ОСНОВНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Глава 14. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ И ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

§ 14.1. Методы решения структурно-спектроскопических задач

Среди многочисленных и разнообразных применений молекулярной спектроскопии для решения химических задач особое место занимает использование спектроскопических методов для установления строения молекул. Для химика, владеющего как современной техникой, так и теорией спектроскопии, этот метод является мощным средством изучения структуры вещества и природы химической связи. Не имея возможности даже коротко рассмотреть все бесчисленное многообразие подобных приложений спектроскопии, остановимся лишь на общих принципах, лежащих в основе постановки и решения структурно-спектроскопических задач, проиллюстрировав это примерами из области колебательной спектроскопии.

Как же должна решаться задача об определении структуры некоторого нового соединения, химический состав которого известен, т. е. известно число атомов каждого элемента, входящих в молекулу этого соединения? Наиболее последовательный и строгий, но и наиболее сложный путь состоит в следующем. На основании химических соображений строятся все мыслимые (разумные) для данного соединения структуры, после чего (если исследование ведется, например, методами колебательной спектроскопии) для каждой из таких структур решается полная колебательная задача, т. е. находятся частоты и формы всех нормальных колебаний, а также интенсивности полос в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния. Очевидно, что в результате сопоставления расчетных данных, относящихся к указанным мыслимым структурам, с результатами исследования колебательного спектра изучаемого соединения можно выбрать структуру, в наибольшей степени удовлетворяющую спектроскопическим данным.

Рассмотрим в качестве примера вопрос о структуре молекулы бензола с точки зрения молекулярной спектроскопии. Известно, что бензол относится к числу соединений, структура которых в течение многих лет изучалась самыми разнообразными методами, причем были предложены различные варианты строения этой молекулы. Некоторые из указанных структур,

представляющие в настоящее время лишь исторический интерес, показаны на рис. 4.1. Здесь же дана и общепризнанная теперь структура молекулы бензола (симметрия D_{6h}), представляющая собой правильный плоский шестиугольник, все связи С—С в котором совершенно равнозначны.

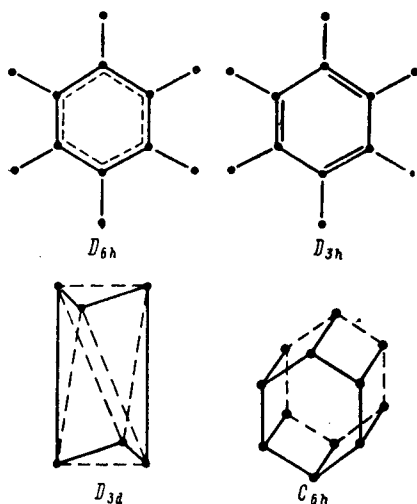


Рис. 4.1. Некоторые варианты структуры молекулы бензола.

Результаты расчета колебательных спектров четырех структур молекулы бензола, показанных на рис. 4.1, приведены в табл. 4.1. Нетрудно видеть, что для разных вариантов строения этой молекулы общая картина колебательного спектра совершенно различна (например, по числу нормальных колебаний, активных в инфракрасном спектре или в спектре комбинационного рассеяния, а также по числу совпадений). В последнем столбце табл. 4.1 приведены некоторые результаты экспериментального изучения колебательного спектра бензола. Как пока-

зывает сопоставление этих данных с результатами расчетов, не вызывает сомнения, что молекула бензола имеет симметрию D_{6h} . Как уже отмечалось, в настоящее время эта структура является

Таблица 4.1

Некоторые сведения о колебательном спектре молекулы бензола

Характеристика спектра молекулы	Расчетные данные				Опытные данные
	D_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	C_{6h}	
Число основных колебаний, активных в СКР	7	14	9	13	7
Из них с низким значением степени деполяризации СКР	2	4	4	3	2
Число основных колебаний, активных в ИКС	4	10	8	7	4
Совпадения (число основных колебаний, наблюдаемых в ИКС и СКР одновременно)	0	7	0	7	0
Центр симметрии . . .	Есть	Нет	Есть	Нет	—

тврдо установленной, что подтверждается большим числом независимых экспериментов — данными по диамагнитной восприимчивости, рентгеноструктурными и электронографическими данными и т. д.

Из рассмотрения материалов табл. 4.1 вытекает помимо всего прочего, что для установления структуры молекулы бензола методами колебательной спектроскопии потребовался только подсчет числа полос в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния. Кстати, именно таким путем зачастую решается вопрос о характере координации атомов в комплексных соединениях, а также ионов в растворах. Между тем в самом общем случае при полном решении колебательной задачи в распоряжении исследователя оказывается весьма большая совокупность данных (частоты, форма колебаний, электрооптические параметры и т. д.), позволяющих определять не только строение и симметрию молекулы, но и судить о прочности связей, их взаимном влиянии, распределении электронной плотности и других важных характеристиках. Аналогичное положение имеет место и в других разделах спектроскопии. Так, при изучении и интерпретации электронных спектров органических, неорганических и комплексных соединений хорошие результаты дает проведение квантовохимических расчетов, расчетов на основе теории поля лигандов и т. д. По существу электронная спектроскопия является в настоящее время одним из основных экспериментальных методов, на которых базируется современная теоретическая химия. Совершенно особое значение имеет в связи с этим сочетание и совместное использование различных спектроскопических методов при решении структурных вопросов. Такой комплексный подход к проблеме открывает чрезвычайно широкие возможности и обеспечивает высокую надежность получаемой с его помощью информации о строении химических соединений. Укажем для примера, что при решении задач органической химии наилучшие результаты дает совместное использование методов инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса и электронной спектроскопии.

§ 14.2. Понятие о характеристичности спектров и его использование

Строгое решение структурно-спектроскопической задачи во многих случаях является делом довольно сложным и трудоемким. Оно требует от исследователя достаточно серьезной теоретической подготовки, а также владения современными вычислительными приемами. Тем не менее даже при этих условиях не всегда удается по тем или иным причинам решить проблему в полном объеме. В связи с этим в большинстве обычных спектрохимических исследований структурные вопросы изучаются с помощью более простых и наглядных способов, в основе которых лежит понятие о характеристичности спектральных полос

по частоте, интенсивности или другим параметрам. Поясним сказанное на примере, заимствованном из колебательной спектроскопии молекул.

Как уже отмечалось (см. (2.48)), в каждом нормальном колебании Q_i молекулы принимают участие все без исключения атомы и связи, входящие в ее состав, причем их вклады в этот процесс определяются коэффициентами $C_{i\alpha}$. Представим себе, что все коэффициенты $C_{i\alpha}$ для данного нормального колебания близки к нулю за исключением одного (например, C_{ij}). Это означает, что в данном случае

$$Q_i \approx C_{ij} q_j, \quad (4.1)$$

т. е. при i -м нормальном колебании изменяется в основном одна естественная колебательная координата, а именно q_j . Нетрудно видеть, что частоту ν_i такого нормального колебания, которое проявляется в спектре в виде определенной полосы, можно фактически приписать колебанию определенной группы атомов в молекуле, описываемых естественной колебательной координатой q_j . В этом случае говорят, что i -е нормальное колебание молекулы является характеристическим для какой-либо связи или группы атомов.

Огромный экспериментальный материал, полученный к настоящему времени по колебательным спектрам молекул, показывает, что приближенно характеристичность по частоте выполняется практически всегда. Иными словами, значительное количество полос, располагающихся в спектрах разных молекул примерно в одних и тех же спектральных интервалах, можно привести в соответствие с колебаниями определенных группировок атомов, которые, таким образом, сравнительно мало возмущаются за счет влияния других атомов и связей, входящих в состав молекулы. Так, например, спектры всех нормальных углеводородов характеризуются наличием ряда полос в области 2800—3100 см^{-1} , которые могут быть приписаны валентным колебаниям связи C—H в группах CH, CH₂ и CH₃. При этом

Таблица 4.2

Значения частот (в см^{-1}) симметричного валентного колебания C—H молекул галогензамещенных метана (заместитель — X)

Молекула	X		
	Br	Cl	F
CH ₄	2914	2914	2914
CH ₃ X	2973	2967	2965
CH ₂ X ₂	2988	2985	2964
CHX ₃	3021	3019	3062

частота не выходит за пределы указанного интервала даже при весьма значительном изменении строения молекулы (табл. 4.2). Характеристическими полосами поглощения обладают группировки $C=C$ ($\sim 1650\text{ см}^{-1}$), $C\equiv C$ ($\sim 2100\text{ см}^{-1}$), $C=O$ ($\approx 1700\text{ см}^{-1}$), NO_2 (~ 1350 и 1500 см^{-1}), а также целый ряд других ($N=N$, $N=O$, $N-H$, $O-H$ и т. д.).

Аналогичная, хотя и менее четко выраженная картина имеет место также в электронных спектрах. Еще в конце прошлого века было установлено, что цветность соединений (т. е. положение в спектре электронной полосы поглощения) во многих случаях определяется наличием в молекуле определенных групп атомов, которые получили название хромофоров (т. е. носителей цветности). К числу таких групп относятся азогруппа ($-N=N-$), виниленовая ($-CH=CH-$), азометиновая ($-CH=N-$), нитро- (NO_2), нитрозо- ($-N=O$), амино- ($-NH_2$), карбонильная ($C=O$) и многие другие. Значения характеристических частот электронных полос хромофорных группировок можно найти в многочисленных руководствах по электронной спектроскопии.

Характеристичность по частоте наблюдается также в спектрах магнитного резонанса. Правда, при этом нельзя уже точно назвать интервал частот, в котором следует искать соответствующую полосу, так как частота резонанса зависит от напряженности магнитного поля. Однако в этом случае можно говорить о характеристичности по величине химического сдвига. Так, например, при напряженности магнитного поля $\sim 1\text{ Т}$ (10^4 Гс) сигналы протонного магнитного резонанса наблюдаются, как правило, на частотах 42—43 мГц.

Наряду с характеристичностью по частоте зачастую имеет место и явление характеристичности спектральных полос по интенсивности. Под этим понимается факт практической неизменности абсолютной интенсивности (или силы осциллятора) полосы, за которую ответственна определенная группа атомов, в спектрах широкого ряда различных соединений. Вопрос о характеристичности полос по интенсивности, представляющий значительный теоретический и практический интерес, является вместе с тем одним из наиболее сложных. В настоящее время эта проблема интенсивно разрабатывается.

Резюмируя вышеизложенное, нетрудно прийти к выводу, что использование понятия о характеристичности спектральных полос позволяет определять по спектру присутствие в молекуле различных группировок и связей (т. е. устанавливать строение молекулы), не производя каких-либо теоретических расчетов и выкладок. Естественно, что получаемая таким путем информация является менее полной, однако и она дает во многих случаях возможность решить поставленную задачу. Таким образом, характеристичность спектральных полос служит в значительной степени основой структурно-химических применений молекулярной спектроскопии.

§ 14.3. Спектры и природа химической связи

Хотя понятие о характеристичности полос является в спектроскопии одним из фундаментальных, однако не менее важное значение для химии имеет изучение отклонений от характеристичности, которая, как уже отмечалось, в целом выполняется нестрого. Какие же сведения о молекулах можно получить, исследуя отклонения от характеристичности (например, по частоте)? Выше уже указывалось, что характеристичность определяется возможностью в определенном приближении рассматривать данную группировку атомов молекулы изолированно от остальных. Это значит, что степень отклонения от характеристичности является не чем иным, как мерой изменения свойств указанной группировки атомов под влиянием других связей и атомных группировок данной молекулы. Иными словами, таким путем может быть получена информация о внутримолекулярных взаимодействиях, т. е. в конечном счете о природе химической связи.

Наглядной иллюстрацией сказанного (помимо данных табл. 4.2) может служить анализ изменения частоты валентного колебания группы $\text{C}=\text{O}$ ряда замещенных карбонилсодержащих соединений (табл. 4.3). Так, частота этого колебания в спектре

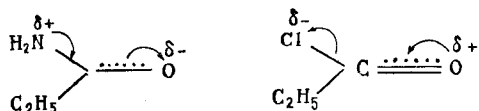
Таблица 4.3

Значения частот валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ ряда карбонилсодержащих молекул

Молекула	ν , см^{-1}
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	1711
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{OH}$	1651
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{NH}_2$	1654
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1682
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1733
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{Cl}$	1792
$\text{Cl}-\text{CO}-\text{Cl}$	1810

диэтилкетона составляет 1711 см^{-1} . Это значение следует рассматривать в качестве стандартной величины, характеризующей связь $\text{C}=\text{O}$ при отсутствии электронного взаимодействия с другими связями. Замена одной из группировок C_2H_5 на электронодонорные группы OH , NH_2 или C_6H_5 приводит к резкому уменьшению частоты $\text{C}=\text{O}$, а введение в молекулу электроноакцепторных группировок ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, Cl), наоборот, сопровождается значительным увеличением частоты. Объясняется это тем, что в первом случае электронная плотность смещается со связи $\text{C}=\text{O}$ на кислород, вследствие чего связь ослабляется, тогда

как во втором случае имеет место обратный процесс, сопровождающийся, очевидно, увеличением прочности связи и ее квазиупругой постоянной:



Не менее наглядно внутримолекулярные взаимодействия проявляются также в спектрах магнитного резонанса и в электронных спектрах молекул. Так, протоны различных функциональных группировок характеризуются заметно отличающимися химическими сдвигами (по сравнению с протонами воды) в спектрах ПМР (табл. 4.4). Здесь положительные значения δ соответствуют более высоким, а отрицательные — более низким напряжениям магнитного поля. Весьма сильным и закономерным образом влияет на электронные спектры молекул эффект сопряжения. Как правило, это выражается в значительном длинноволновом смещении полос и резком возрастании их интенсивности (табл. 4.5). Во многих случаях сопряжение связей существенно повышает способность вещества к люминесценции.

Таблица 4.4

Значения химических сдвигов в спектрах ПМР
ряда функциональных группировок (относительно протонов воды)

Группа	δ , м. д.	Группа	δ , м. д.
SO ₃ H	-7	CH ₃ -O-	1÷2
C-CHO	-5	=CH-	2÷3
X-CHO	-3	CH ₃ -N	2÷3
	(-3)÷(-1)	CH ₃ -C=	3,5
=CH ₂	0÷(-1)	CH ₃ -C<	3÷4
NH ₂ (ариламин)	1÷2	NH ₂ (алкиламин)	4

Помимо всего прочего внутримолекулярные взаимодействия (например, природа и место присоединения заместителя) существенно влияют также на чувствительность спектров вещества к воздействию среды (растворителя), которое является одной из важных причин нарушения характеристичности полос. В качестве примера такого влияния могут служить данные табл. 3.2, относящиеся к 3-амино- и 4-аминофталимиду. Объясняется это тем, что в зависимости от свойств и расположения заместителя могут претерпевать значительные и разнообразные изменения такие параметры молекул, определяющие чувствительность ее спектров к межмолекулярным взаимодействиям, как дипольные

Таблица 4.5

Значения длин волн максимумов и сил осцилляторов
первых электронных полос дифенилполиенов
 $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$

Число сопряжен- ных двойных связей n	$\lambda_{\max}$, нм	f
2	350	0,8
3	385	1,25
4	405	1,35
5	425	1,40
6	445	1,60
7	465	1,90

моменты и поляризуемости в различных энергетических состояниях.

Количество примеров, показывающих как внутримолекулярные взаимодействия и природа химической связи проявляются в характеристиках молекулярных спектров, может быть существенно умножено. Все это свидетельствует о том, что спектроскопические данные содержат огромную и важную информацию, имеющую фундаментальное значение для химии. Задача состоит во все более широком использовании этой информации, а также в совершенствовании существующих и создании новых методов ее извлечения из результатов спектроскопического эксперимента.

Глава 15. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ

§ 15.1. Энергетические характеристики молекул

Из спектроскопических данных могут быть получены важные сведения о разнообразных физико-химических характеристиках молекул. Особое место среди них занимают энергетические параметры, определяющие прочность химической связи. Рассмотрим этот вопрос более подробно на примере нахождения энергии диссоциации двухатомных молекул методами колебательной спектроскопии. Как уже указывалось (см. гл. 7), колебательный спектр ангармонического осциллятора представляет собой совокупность постепенно сближающихся полос, стремящихся к определенному пределу, за которым начинается сплошной спектр (континуум). Нетрудно видеть, что величина $h\nu_D$, где ν_D — частота границы континуума, представляет собой не что иное, как энергию диссоциации D молекулы. В тех случаях, когда границу континуума по тем или иным причинам

наблюдать не удается, значение D можно оценить с помощью формул (2.38), (2.39), определяющих частоты основного типа и обертонов. Однако наибольшую точность имеют так называемые экстраполяционные методы определения D , сущность, которых заключается в построении графика $\Delta E_{\text{кол}} = E_{v+1} - E_v = f(v)$. Условию $\Delta E_{\text{кол}} = 0$ (слияние уровней) соответствует максимальное значение колебательного квантового числа v_{max} , которое находится экстраполяцией (рис. 4.2), после чего D получается расчетным путем ($D = E_{v_{\text{max}}}$). Значения энергий диссоциации, найденные с помощью спектроскопических методов, хорошо согласуются с результатами других определений.

Наряду с абсолютными значениями энергий D зачастую большой интерес представляют сведения об относительной прочности тех или иных связей многоатомной молекулы. Поскольку характеристичность по частоте выполняется практически всегда, то эту задачу можно приближенно решить, находя квазиупругую постоянную связей с помощью следующей простой формулы, относящейся к двухатомной молекуле

$$k = 4\pi^2 \nu^2 \frac{m_{N1} m_{N2}}{m_{N1} + m_{N2}}, \quad (4.2)$$

где ν — частота максимума полосы, а m_{N1} и m_{N2} — массы атомов, образующих связь. Как уже указывалось (см. формулу (2.33)), величина k пропорциональна D . Так, если воспользоваться значениями характеристических частот валентных колебаний связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$, то легко получить из (4.2) следующие величины: $k_{\text{C}-\text{C}} = 4,64 \cdot 10^2$ Н/м, $k_{\text{C}=\text{C}} = 9,0 \cdot 10^2$ Н/м, $k_{\text{C}\equiv\text{C}} = 19 \cdot 10^2$ Н/м, откуда

$$k_{\text{C}-\text{C}} : k_{\text{C}=\text{C}} : k_{\text{C}\equiv\text{C}} \approx 1 : 2 : 4. \quad (4.3)$$

Нетрудно видеть, что величина k служит прямой количественной мерой прочности химической связи.

Наряду с энергиями разрыва химических связей из спектроскопических данных может быть также получена информация о других важнейших энергетических параметрах молекул — потенциалах ионизации, сродстве к электрону и т. д. С этой целью проводятся как прямые измерения, связанные, например, с осуществлением фотоионизации молекул квантами высокой частоты или ионизации при столкновении с другими частицами (электронный удар и др.), так и использование косвенных методов, основанных на существовании определенных зависимостей и

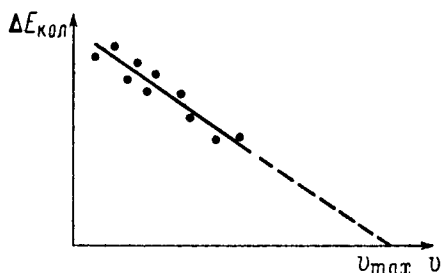


Рис. 4.2. Экстраполяционный способ определения энергии диссоциации молекул.

корреляций. К числу последних относится, например, связь между частотой максимума полосы межмолекулярного переноса заряда $\nu_{\text{МПЗ}}$ и энергетическими параметрами молекул, входящих в состав донорно-акцепторного комплекса:

$$h\nu_{\text{МПЗ}} = \mathcal{J}_D - E_A + Q, \quad (4.4)$$

где $\mathcal{J}_D$ — потенциал ионизации донора; E_A — сродство к электрону акцептора; Q — величина, как правило, мало зависящая от природы компонент. Варьируя доноры при постоянном акцепторе или наоборот, можно с помощью (4.4) найти входящие в него энергетические параметры взаимодействующих молекул.

§ 15.2. Электрические и оптические характеристики молекул

Выше неоднократно демонстрировалась тесная связь между электрическими и оптическими свойствами молекул, с одной стороны, и характеристиками молекулярных спектров, с другой. При этом речь идет не только о самой природе спектров, но и об их чувствительности к влиянию межмолекулярных сил, определяемых теми же электрическими и оптическими параметрами взаимодействующих молекул. Отсюда вытекает возможность получать из спектроскопических данных информацию об указанных молекулярных параметрах, представляющую исключительно большой познавательный и практический интерес.

С точки зрения теоретической химии особое значение имеют сведения о функциях дипольного момента $\mu(r)$ и поляризуемости $\alpha(r)$ молекул, позволяющие делать важные выводы о природе химической связи. Как видно из формул (2.55) и (2.65), эти функции могут быть построены на основании результатов количественного изучения спектров инфракрасного поглощения и спектров комбинационного рассеяния, причем точность такого построения зависит от числа обертонов (или линий порядка выше первого), интенсивности которых, определяющие коэффициенты в разложениях (2.55) и (2.65), удастся измерить. В последнее время получают развитие также независимые способы нахождения функций $\mu(r)$ и $\alpha(r)$, базирующиеся на методах спектроскопии универсальных межмолекулярных взаимодействий.

Значительное распространение за последние годы получили спектроскопические методы определения дипольных моментов молекул в основном μ_g и возбужденном μ_e состояниях. Большинство этих методов основано на достижениях современной теории сольватохромии и сольватофлуорохромии, т. е. на изучении и соответствующей обработке данных, относящихся к смещению спектров под влиянием природы растворителя, температуры, вязкости и других факторов (см., например, формулы (3.26) и (3.29)). Некоторые результаты таких определений представлены в табл. 4.6, в которой для сравнения даны также значения μ_g и μ_e , найденные с помощью других физических методов. Легко

видеть, что полученные разными способами значения дипольных моментов хорошо согласуются между собой. Это свидетельствует не только о достоверности самих найденных величин, но и служит весьма серьезным аргументом в пользу физической обоснованности предпосылок, лежащих в основе использованных методов (в том числе и методов, базирующихся на теориях сольватохромии).

Таблица 4.6

Дипольные моменты некоторых молекул в основном и первом возбужденном состояниях, полученные различными методами

Молекула	μ_g , Д			μ_e , Д			
	ДИ	ВС	СС	СС	ЭД	ПФ	МО
Нитробензол	4,0	—	—	9,0	9,0	—	10÷20
<i>n</i> -Нитрозодиметиланилин	6,7	—	—	11,7	11,5	—	
4-Амино-4'-нитродифенил	6,4	—	6,7	16,3	23,0	22,5	~20
2-амино-7-нитрофлуорен	7	—	6,6	19,7	23,0	19	
4-диметиламино-4'-нитро- стильбен	7,6	—	7,3	24,8	26,5	25	~25
3,6-диаминофталимид	—	2,1	2,3	4,7	—	—	
3,6-тетраметилдиамино- фталимид	—	2,1	2,2	5,7	—	—	
3,6-диацетиламино-фта- лимид	—	5,0	5,5	0	—	—	

Примечание. ДИ — диэлектрические измерения; ВС — расчет по валентной схеме; СС — метод спектральных сдвигов; ЭД — метод электрического дихроизма; ПФ — метод поляризованной флуоресценции; МО — расчет по методу молекулярных орбит. $D = 3,335 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

Переходя к вопросу о поляризуемости молекул, необходимо отметить прежде всего, что эта важнейшая оптическая характеристика определяется совокупностью основных спектроскопических параметров веществ. Приведем для иллюстрации классическое выражение для поляризуемости молекулы

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_i \frac{f_i}{v_i^2 - v^2}, \quad (4.5)$$

относящееся к области прозрачности. Здесь f_i — сила осциллятора; v_i — собственная частота, причем суммирование проводится по всем полосам поглощения вещества. Нетрудно видеть, что поляризуемость может быть найдена расчетным путем, если известны положение и интенсивность полос в спектрах исследуемой молекулы. Особую роль играют при этом наиболее сильные полосы, вносящие основной вклад в значение α .

За последнее время наряду с μ_e получают все большее развитие спектроскопические методы определения поляризуемости возбужденных молекул. Как и в первом случае, многие из этих методов базируются на теориях сольватохромии. Для примера

в табл. 4.7 приведены значения α_e молекул бензола и антрацена в первом электронном возбужденном состоянии, найденные методами сольватохромии и электрохромизма, а также полученные расчетным путем. Как видно из сопоставления этих величин, они хорошо согласуются между собой, свидетельствуя о надежности использованных методов. Вопрос об экспериментальном определении поляризуемости молекул в возбужденных состояниях в настоящее время является весьма актуальным и поэтому интенсивно разрабатывается.

Таблица 4.7

Поляризуемости ароматических молекул в первом возбужденном электронном состоянии, найденные различными методами

Молекула	$\alpha_e \cdot 10^{24}, \text{см}^3$		
	СС	ЭХ	ТР
Бензол	12,5	—	12+13
Антрацен	41	47	—

Примечание. СС — метод спектральных сдвигов; ЭХ — метод электрохромизма; ТР — теоретический расчет.

§ 15.3. Структурные характеристики молекул и комплексов

Современные спектроскопические методы широко используются в химии для определения разнообразных структурных параметров молекул, а также молекулярных ассоциатов. Речь идет о таких важнейших характеристиках, как длина связи, величина валентного угла, место присоединения заместителя, степень электронного взаимодействия функциональных группировок в молекуле и т. д. С помощью получаемых при этом количественных данных решается, в свою очередь, множество конформационных, таутомерных и других вопросов, связанных с пространственным и электронным строением химических соединений. Проиллюстрируем сказанное несколькими примерами, заимствованными из различных разделов молекулярной спектроскопии.

Источником важной и в определенном смысле уникальной информации о равновесных значениях межъядерных расстояний в молекулах служат вращательные и колебательно-вращательные спектры (см. гл. 6). Легко показать, что для жесткого симметричного ротатора межъядерное расстояние

$$r_e = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 M \Delta\nu_{\text{вр}}}}, \quad (4.6)$$

где M — приведенная масса двухатомной молекулы, а $\Delta\nu_{\text{вр}}$ — расстояние между линиями вращательной структуры. Точность

получаемых таким способом значений r_e чрезвычайно высока и составляет тысячные, а иногда и десятитысячные доли ангстрема. Иными словами, погрешность рассматриваемого метода не превышает 0,1—0,01% от измеряемой величины.

Из анализа вращательных спектров может быть также получена весьма тонкая информация о взаимном расположении атомов и группировок в многоатомных молекулах. Действительно, значение $\Delta\nu_{\text{вр}}$ обратно пропорционально моменту инерции I молекулы, а последний прямо зависит от расстояния тех или иных атомов до соответствующей оси вращения. Таким путем получают, в частности, сведения о величинах валентных углов, причем с весьма высокой точностью.

Обратимся теперь к другому примеру, касающемуся электронной структуры комплексных соединений при установлении которой эффективными оказываются методы спектроскопии межмолекулярных взаимодействий. В настоящее время одним из наиболее изученных веществ такого рода служит комплекс 1-этилкарбометоксипиридина с иодом, показанный на рис. 4.3. Этот комплекс относится к категории комплексов с переносом заряда — при его образовании

электронная плотность смещается от замещенного пиридина к иоду. Хотя донорно-акцепторная природа этого соединения была установлена уже довольно давно и не вызывает сомнения, вопрос о степени переноса заряда до последнего времени оставался открытым.

Если предположить, что при образовании комплекса происходит полный перенос электрона, то дипольный момент такой системы можно определить по формуле

$$\mu_g = e(r_1 + r_2), \quad (4.7)$$

где e — заряд электрона, а r_1 и r_2 — соответственно ионный радиус иода и полутолщина ароматической молекулы. Расчет по (4.7) дает значение $\mu_g \approx 20$ Д. С другой стороны, величина μ_g может быть найдена из зависимости полосы поглощения комплекса от растворителя (см. § 15.2). Полученное таким способом значение μ_g лежит в интервале 21—23 Д, что хорошо согласуется с оценкой по формуле (4.7). Таким образом, предположение о полном переносе электрона является справедливым, т. е. комплекс 1-этилкарбометоксипиридина с иодом представляет собой ионную пару.

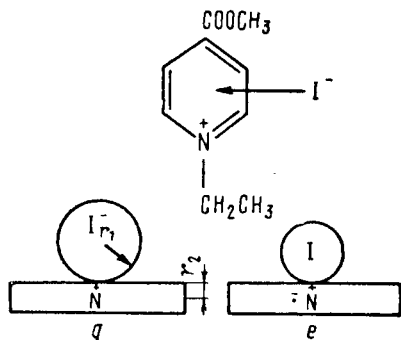


Рис. 4.3. Модели комплекса 1-этил-4-карбометоксипиридина с иодом в основном (g) и возбужденном (e) электронных состояниях.

Глава 16. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРОЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

§ 16.1. Применение спектроскопии для целей качественного и количественного анализа

Среди многочисленных применений спектроскопических методов для целей качественного и количественного анализа можно выделить три основных вида задач, при решении которых эти методы особенно эффективны: 1) определение концентраций веществ в системе (например, в многокомпонентном растворе); 2) идентификация химических соединений; 3) определение числа компонентов с помощью изобестических точек. Остановимся коротко на каждом из этих вопросов.

Измерение концентраций веществ имеет важное значение при изучении многих химических проблем. Если концентрации измеряются в условиях равновесия, то по ним можно определить константы равновесия. В свою очередь, знание констант равновесия при нескольких температурах позволяет найти по уравнению Вант-Гоффа энтальпию реакции. Наконец, определение изменений концентрации веществ со временем является основой кинетических исследований, дающих информацию о механизмах химических реакций. Спектроскопические методы определения концентраций, отличающиеся удобством, быстротой и высокой точностью, базируются на спектрофотометрическом законе Бугера—Ламберта—Бера (см. § 1.4, а также Приложение I). В настоящее время разработано большое число вариантов подобных методов, пригодных для различных конкретных случаев. Подробное изложение указанных методов можно найти в монографиях и многочисленных специальных руководствах по применениям спектроскопии в химии.

Вопроса об идентификации веществ мы частично уже касались выше в гл. 14, где речь шла об установлении структуры неизвестных соединения с использованием, в частности, понятия о характеристичности спектральных полос. Между тем в практической работе химик-исследователь достаточно много знает об изучаемых им системах, что позволяет во многих случаях предвидеть появление в ходе опыта тех или иных веществ. В этих условиях спектроскопические методы весьма полезны при идентификации получающихся соединений, которые, как ожидается, должны представлять собой вещества с уже известными спектрами, причем это достигается простым сопоставлением измеренного и известного спектров. Естественно, что такой способ идентификации веществ, как правило, значительно быстрее и дешевле элементарного анализа. Аналогичное положение имеет место зачастую и при необходимости определения примесей в образцах. Так, метод инфракрасных спектров поглощения весьма эффективен при установлении содержания воды в системах органического и неорганического происхождения. Чрезвы-

чайно высокой чувствительностью обладает во многих случаях люминесцентный метод определения примесей.

Если два вещества имеют перекрывающиеся полосы поглощения, то на определенной частоте (или частотах) их молярные коэффициенты поглощения равны. При изменении соотношения концентраций указанных веществ (но при постоянстве их суммарной концентрации) оптическая плотность образца на этой частоте (частотах), очевидно, не будет меняться (рис. 4.4). Эти особые точки спектра носят название изобестических точек, являющихся, таким образом, критерием наличия в системе определенного количества различных компонент (или разных форм одного и того же соединения). Метод изобестических точек, подробно описанный в спектроскопической литературе, находит широкое применение при решении самых разнообразных физико-химических вопросов (конформационные и таутомерные проблемы, ионизационные равновесия, процессы сольватации и ассоциации, влияние водородной связи, эффекты переноса заряда и т. д.).

Необходимо отметить, что при всей своей эффективности спектроскопические методы дают наилучшие результаты в том случае, если они рационально сочетаются с традиционными химическими методами исследования. Речь идет, в частности, о методе изотопного обмена и современных методах очистки и получения индивидуальных веществ (например, газожидкостная хроматография, зонная плавка), применение которых помимо всего прочего резко расширяет возможности спектрохимического анализа.

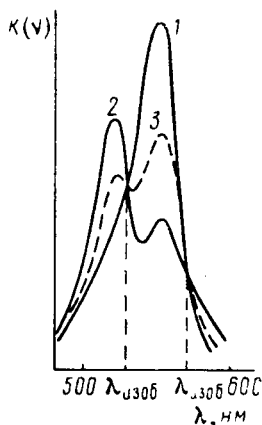


Рис. 4.4. Изобестические точки в спектрах водных растворов роданида С (мономерно-димерное равновесие).

1 — мономеры; 2 — димеры; 3 — смесь мономеров и димеров.

§ 16.2. Спектры и термодинамические свойства вещества

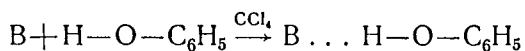
Известно, что статистическая механика дает возможность выразить любые термодинамические функции вещества (энтропию, энтальпию, свободную энергию и т. д.) через статистическую сумму Z , записываемую в виде

$$Z = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (4.8)$$

где суммирование проводится по всем энергетическим квантовым состояниям молекул (g_n — статистический вес состояния с энергией E_n). Поскольку спектроскопические данные содержат прямую информацию о системе энергетических уровней, имеется возможность нахождения с их помощью статистической

суммы Z , а следовательно, и любых других термодинамических характеристик вещества. Эта возможность довольно широко используется на практике (например, в случае труднолетучих веществ, для которых термодинамические функции затруднительно определить с помощью обычных физико-химических методов). С этой целью проводится, в частности, тщательное изучение инфракрасных спектров таких веществ в области низких частот, поскольку основной вклад в значение Z вносят состояния, характеризующиеся малыми значениями E_n .

Помимо рассмотренной выше общей задачи с помощью спектроскопических измерений решается также большое число более частных термодинамических вопросов. Речь идет об определении этим способом энтальпий реакций, энергий образования комплексов и ассоциатов, свободной энергии сольватации за счет универсальных и специфических межмолекулярных сил и многих других задач. К настоящему времени установлено множество разнообразных корреляций между термодинамическими характеристиками веществ и теми или иными параметрами молекулярных спектров. К числу подобных корреляций относится, в частности, связь между величиной смещения полосы валентного колебания группы ОН и энтальпией образования водородной связи. Так, если донором протона является фенол, то для реакции



выполняется соотношение

$$\Delta H = 0,016 \Delta \nu_{O-H} + 0,63, \quad (4.9)$$

где $\Delta \nu_{O-H}$ — смещение полосы относительно ее положения в спектре мономера, выраженное в см^{-1} , а изменение энтальпии получается при этом в ккал/моль. Естественно, что уравнения типа (4.9) весьма полезны, поскольку для прямого измерения величины ΔH требуется, как правило, затрата большого труда и времени.

Вопрос о связи термодинамических и спектроскопических характеристик вещества является одним из наиболее актуальных в современной спектроскопии. В настоящее время эта проблема интенсивно разрабатывается как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения.

§ 16.3. Изучение молекулярной динамики и природы межмолекулярных сил

Выше уже неоднократно указывалось, что молекулярная спектроскопия давно и с успехом используется для исследования свойств и строения молекул. Между тем применение количественных спектроскопических методов при изучении характера теплового движения молекул и особенностей молекулярного строения конденсированных веществ является пока довольно

ограниченным, хотя с принципиальной точки зрения эта проблема вполне разрешима. Объясняется такое положение прежде всего недостаточным развитием соответствующих теоретических представлений. Тем не менее за последние 10—15 лет в данной области намечились определенные положительные сдвиги. Проиллюстрируем это несколькими примерами, заимствованными из работ по колебательно-вращательной спектроскопии простых молекул в жидкой фазе вещества.

Если сравнить между собой инфракрасные спектры некоторых двухатомных молекул (например, галоидоводородов) в газовой фазе и в растворах (типичная картина такого рода схематически показана на рис. 4.5), то обращает на себя внимание следующее обстоятельство: спектр раствора в неполярном растворителе является как бы промежуточным между спектром газа (P - и R -полосы) и спектром раствора в полярном растворителе (Q -полоса). Объясняется это тем, что в нейтральных средах часть молекул растворенного вещества обладает способностью к практически свободному вращательному движению, причем эта доля

резко уменьшается по мере увеличения активности среды (например, при переходе к полярным растворителям). Иными словами, в спектре растворов галоидоводородов в неполярных растворителях за P - и R -ветви ответственны вращающиеся молекулы, а за Q -ветвь — та часть молекул, которые являются заторможенными (для них разрешен чисто колебательный переход).

Нетрудно видеть, что колебательно-вращательные спектры служат в этих условиях источником весьма ценной информации о характере вращательного движения молекул в жидкой фазе вещества. Как показали проведенные исследования, из соотношения интенсивностей Q -, P - и R -полос в таких спектрах удастся, в частности, определить среднюю высоту потенциального барьера, препятствующего вращению молекул. Так, для системы $\text{HCl} + \text{CCl}_4$ указанная величина составляет 250—300 см^{-1} . В еще более нейтральных растворителях эта величина несколько меньше, тогда как в полярных средах она значительно возрастает, что приводит к исчезновению из спектра P - и R -полос.

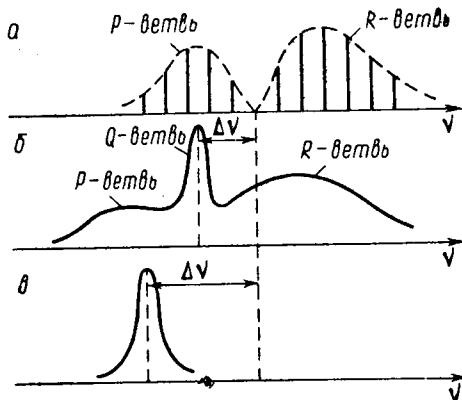


Рис. 4.5. Схематическое изображение колебательно-вращательных спектров двухатомной молекулы в газовой фазе (а) и в растворах (б, в).

Растворители: б — неполярный; в — полярный.

Возникает вопрос, какова природа сил, тормозящих вращение молекул в жидкой фазе, а также вызывающих смещение колебательно-вращательных полос при фазовом переходе газ—раствор. Ответ на этот вопрос был дан более поздними исследованиями, в которых разработан метод определения частоты чисто колебательного перехода $\nu_{\text{кол}}^{\text{вр}}$ вращающихся молекул, основанный на анализе контура P - и R -полос в спектре раствора. Сравнение значений $\nu_{\text{кол}}^{\text{вр}}$ с аналогичной величиной для заторможенных молекул $\nu_{\text{кол}}^{\text{зат}}$ (максимум Q -полосы) показывает (табл. 4.8), что для нейтральных растворителей они практически совпадают. Иными словами, колебательные уровни заторможенных и вся система колебательно-вращательных уровней вращающихся молекул смещаются при фазовом переходе газ—раствор примерно одинаково. Это служит весьма серьезным аргументом в пользу неспецифической природы рассматриваемых закономерностей, обусловленных, таким образом, преимущественно влиянием межмолекулярных сил универсального характера.

Таблица 4.8

Значения колебательных частот заторможенных и вращающихся молекул HCl в различных растворителях

Растворитель	$\nu_{\text{кол}}^{\text{зат}}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{кол}}^{\text{вр}}, \text{ см}^{-1}$
C_6F_{14}	2854	2845
$\text{C}_{10}\text{F}_{20}$	2850	2850
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	2840	2845
CCl_4	2827	2830
C_2Cl_4	2828	2825

Примечание. $\nu_{\text{кол}}^{\text{газ}} = 2886 \text{ см}^{-1}$.

С помощью теории универсальных межмолекулярных взаимодействий была также предпринята попытка найти огибающую контура колебательно-вращательных полос молекул в растворах расчетным путем. В основу расчета помимо приведенных в табл. 4.8 результатов было положено предположение о том, что уширение индивидуальных компонент указанных полос имеет флуктуационную природу (см. § 13.4). При этом удалось не только удовлетворительно описать контур полосы, но и получить новую информацию об изучаемой системе в виде статистической кривой распределения по высоте барьеров, препятствующих вращению молекул в растворах. Одна из полученных таким путем функций распределения, относящаяся к системе $\text{HCl} + \text{CCl}_4$, представлена на рис. 4.6. Как показывает анализ этой кривой, наиболее вероятное значение высоты барьера составляет около 300 см^{-1} , что находится в хорошем согласии

с приведенным выше средним значением указанной величины, найденной с помощью другого метода.

Число примеров, свидетельствующих об эффективности использования спектроскопических методов при изучении молекулярной динамики и природы межмолекулярных сил в конденсированных системах, может быть существенно расширено. Так, на колебательные спектры жидкостей заметно влияет не только вращательное, но и трансляционное движение молекул, приводящее, в частности, к появлению инфракрасного спектра поглощения у двухатомных молекул, обладающих центром симметрии (например, у молекулы водорода). В настоящее время данная область молекулярной спектроскопии быстро развивается.

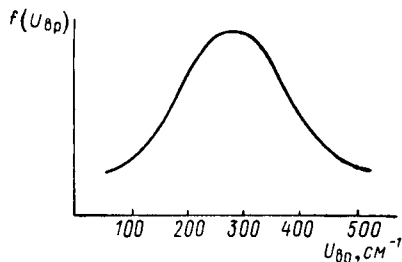


Рис. 4.6. Статистическая кривая распределения высот потенциальных барьеров, препятствующих вращению молекулы HCl в растворе.

Растворитель — CCl_4 .

§ 16.4. Изучение молекулярного строения конденсированных веществ

В последние годы разработан ряд спектроскопических методов, позволяющих получать весьма конкретную информацию о молекулярной структуре жидкостей и растворов. Во всех этих методах молекула растворенного вещества используется в качестве внутреннего индикатора, спектроскопические свойства которого находятся в прямой зависимости от характера ее ближайшего окружения. Наиболее наглядно это может быть проиллюстрировано на примере изучения молекулярного строения многокомпонентных растворов с помощью методов электронной спектроскопии.

Известно, что в спектроскопическом отношении многокомпонентные системы (например, растворы в бинарном растворителе, представляющем собой смесь неполярной и полярной компонент) характеризуются рядом особенностей, отличающих эти системы от растворов в индивидуальных растворителях. Проявляется это, в частности, в том, что значительное смещение спектров растворенного вещества наблюдается зачастую уже при ничтожных добавках полярного компонента к неполярному. Поначалу этот экспериментальный факт трактовался как следствие образования специфических межмолекулярных связей между исследуемой молекулой и молекулами полярного компонента. Однако дальнейшие исследования показали, что описанные закономерности во многих случаях объясняются более простыми причинами, за которые ответственны межмолекулярные взаимодействия универсального вандерваальсовского характера. Важней-

шей из этих причин служит явление преимущественной сольватации полярной молекулы растворенного вещества молекулами полярного компонента бинарного растворителя, обусловленное ориентационными диполь-дипольными силами.

Рассмотренные выше процессы приводят к тому, что в многокомпонентных растворах молекулярный состав сольватных оболочек молекул может зачастую резко отличаться от состава раствора в целом, определяемого относительным содержанием в нем различных компонент. Существенно при этом, что строение сольватной оболочки зависит еще и от того, в каком энергетическом состоянии (основном или возбужденном) находится исследуемая молекула. Как показали проведенные исследования, с помощью теории универсальных межмолекулярных взаимодействий может быть предложен метод, позволяющий определять относительный молекулярный состав сольватных оболочек молекул (например, степень заполнения β первой координационной сферы молекулами полярного компонента). Некоторые результаты применения этого метода к раствору 3-аминофталимида в смеси гексана с бутиловым спиртом приведены в табл. 4.9, в которой кроме значений β , относящихся к нормальной и возбужденной молекуле, дан также относительный состав φ бинарного растворителя (объемное содержание полярного компонента). Нетрудно видеть, что при малых концентрациях спирта значения β и φ резко различаются между собой, причем для одного и того же значения φ величины β зависят от энергетического состояния строения молекулы 3-аминофталимида, у которой $\mu_g = 2,6D$, а $\mu_e = 5,2D$.

Таблица 4.9

Строение сольватных оболочек молекулы 3-аминофталимида в трехкомпонентных растворах (растворитель: н-гексан+н-бутанол)

Основное состояние		Возбужденное состояние		Основное состояние		Возбужденное состояние	
φ , %	β , %	φ , %	β , %	φ , %	β , %	φ , %	β , %
1,5	5	0,10	10	40,0	60	1,15	60
3,0	10	0,20	20	50,0	70	2,00	70
5,5	20	0,25	25	68,0	80	7,00	80
8,5	30	0,35	30	80,0	90	60,0	90
14,0	40	0,55	40	90,0	100	90,0	100
28,0	50	0,80	50	100,0	100	100,0	100

Помимо прямой структурной информации из спектроскопических данных могут быть получены еще более тонкие сведения о строении конденсированных веществ. Известно, что в подавляющем большинстве физико-химических методов изучения растворов исследователю приходится иметь дело с равновесными системами. Иными словами, о ходе процессов (например, явле-

ний сольватации, молекулярной перестройки и т. д.) исследователь может судить лишь на основании конечных результатов этих процессов (теплота растворения, поверхностное натяжение и т. п.). Между тем спектроскопия (преимущественно электронная) дает возможность прямого наблюдения хода молекулярных перестроек в растворе, позволяя быстро вывести систему «исследуемая молекула—сольватная оболочка» из равновесия и затем изучать характер установления нового равновесного состояния (релаксационный процесс) на молекулярном уровне. Действительно, как следует из вышеизложенного (см. гл. 13), в результате оптического возбуждения практически мгновенно нарушается по некоторым степеням свободы равновесие между молекулой растворенного вещества и растворителем, т. е. начинается развивающаяся во времени перестройка окружения (формирование новой сольватной оболочки) до некоторого состояния, в большей или меньшей степени равновесного по отношению теперь уже к возбужденной молекуле.

Исследования последних лет показывают, что одним из важных спектроскопических критериев, свидетельствующих об отсутствии равновесия между возбужденной молекулой и ее сольватной оболочкой, служит нарушение универсального соотношения (2.79), выражающееся в существенном отличии температуры T_1 , получаемой из анализа этого соотношения, от температуры опыта T . Как уже отмечалось указанные нарушения наблюдаются, в частности, для вязких и замороженных растворов, а также для многокомпонентных жидких систем при комнатной температуре (табл. 4.10 и 4.11). В первом случае это обусловлено ориентационной неравновесностью (сольватная оболочка в ориентационном отношении соответствует основному состоянию молекулы), а во втором — неравновесностью по составу сольвата (за время возбужденного состояния вследствие медленности диффузионных процессов не успевает завершиться формирование новой сольватной оболочки). Последнее прямо подтверждается тем, что в бинарных растворителях наибольшее отличие значений T_1 и T имеет место при максимальном различии величин β и ϕ (см. табл. 4.9).

Таблица 4.10

Нарушение универсального соотношения в вязких и замороженных стеклообразных растворах

Вещество	T, K	T_1 , K	Вещество	T, K	T_1 , K
3-Аминофталимид	293	290	4-Амино-N-метилфталимид	293	320
	243	340		243	420
	193	345		193	345
	143	360		143	360
	113	370			

Примечание. Растворитель пропиловый спирт.

Таблица 4.11

**Нарушение универсального соотношения в жидких
трехкомпонентных растворах 3-аминофталимида
при комнатной температуре ($T=300\text{K}$)**

Растворитель	φ , %	T_1 , K
н-Гептан	0	315
н-Гептан + пропиловый спирт	0,1	480
То же	0,5	435
То же	8,0	360
То же	15,0	290
Пропиловый спирт	100	290

Приведенные примеры показывают, что современные спектроскопические методы открывают целый ряд новых возможностей для углубленного изучения молекулярного строения конденсированных тел. Особое значение эти методы имеют применительно к проблемам, связанным с природой жидкого состояния вещества. Естественно, что этот круг вопросов имеет самое прямое отношение к теории растворов и другим разделам физической химии.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ И МЕТОДИКИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Глава 17. ТЕХНИКА МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

§ 17.1. Фотографические и фотоэлектрические методы регистрации спектров. Основные узлы современного фотоэлектрического спектрометра и их назначение

Выше уже отмечалось, что для опытного химика молекулярная спектроскопия является эффективным средством физико-химического исследования молекул и конденсированных тел. Однако одного знания теории и общих закономерностей, связывающих спектроскопические характеристики со свойствами вещества, еще недостаточно для достижения надежных результатов. Необходимо еще правильно поставить спектроскопический эксперимент, чтобы получаемая с его помощью информация о спектрах вещества была в наименьшей степени искаженной влиянием различных мешающих факторов, всегда имеющих место на практике. В связи с этим ниже коротко рассмотрены некоторые принципиальные вопросы, касающиеся техники и методики молекулярной спектроскопии, причем основное внимание уделено методам оптической спектроскопии в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях.

Современные методы получения молекулярных спектров поглощения, излучения и рассеяния можно подразделить на две основные группы — фотографические и фотоэлектрические. Спектральные приборы, в которых используется фотографический принцип, носят название спектрографов. Спектр, получаемый с помощью таких приборов, регистрируется на фотопластинке или фотопленке в виде полос или линий (темных на светлом фоне для спектров излучения и светлых на темном фоне для спектров поглощения). Фотографическим путем, который исторически появился значительно раньше фотоэлектрического, можно, очевидно, регистрировать спектры только в пределах, определяемых чувствительностью соответствующих фотоматериалов (ультрафиолетовая, видимая и ближняя инфракрасная области). Поэтому, а также по ряду других причин (сравнительно низкая точность определения интенсивностей, громоздкость и т. д.) фотографические методы имеют в настоящее время довольно ограниченную применимость в молекулярной спектроскопии*, и мы на них останавливаться не будем. Интересую-

* Как правило, этим методом пользуются при регистрации квазилинейчатых молекулярных спектров, а также при решении некоторых специальных задач.

щиеся могут найти для себя все необходимое в многочисленных монографиях и руководствах, посвященных методам фотографической регистрации атомных и молекулярных спектров (см. список рекомендуемой литературы).

Спектральные приборы, основанные на фотоэлектрическом принципе регистрации спектров, называются спектрометрами (или спектрофотометрами). Они получили в настоящее время широкое распространение, характеризуются большим разнообразием и имеют хорошие перспективы для дальнейшего развития и совершенствования. Спектрометр, предназначенный для получения молекулярных спектров поглощения и излучения в оптическом диапазоне частот, состоит из следующих основных узлов (рис. 5.1): 1) источника излучения (И), характеризующегося

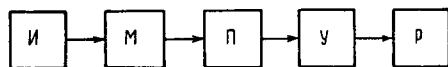


Рис. 5.1. Блок-схема фотоэлектрического спектрометра.

сплошным спектром, если изучается поглощение, и линейчатым спектром, если он предназначен для возбуждения люминесценции или комбинационного рассеяния; 2) монохроматора (М), обеспечивающего спектральное разложение радиации, т. е. служащего для получения спектра; 3) приемника радиации (П), позволяющего трансформировать энергию светового излучения в энергию электрических импульсов; 4) усилительной системы (У), обеспечивающей усиление поступающих с приемника электрических сигналов и при необходимости их детектирование; 5) регистрирующее устройство (Р), позволяющее производить отсчет и запись сигналов, в качестве которого могут использоваться гальванометр, осциллограф, самописец и другие аналогичные устройства.

Вопросы, касающиеся источников излучения, приемников радиации, оптических материалов и т. д., коротко рассмотрены в Приложении V. Ниже основное внимание будет уделено оптимальным условиям получения спектров с помощью фотоэлектрического спектрометра, для чего необходимо предварительно ознакомиться с некоторыми наиболее важными характеристиками монохроматора и приемно-усилительной части спектрометра.

§ 17.2. Монохроматор и его основные параметры

Монохроматор является главной оптической частью любого спектрометра. Основным элементом обычного монохроматора служит так называемый диспергирующий элемент — призма или дифракционная решетка (см. Приложение V), осуществляющие процесс разложения падающей на них радиации в спектр. На рис. 5.2 показана упрощенная схема призмочно-линзового монохроматора, а на рис. 5.3 — аналогичная схема зеркального монохроматора с дифракционной решеткой. Здесь Ш. — вход-

ная щель, на которую фокусируется исследуемое излучение; O_1 —объектив коллиматора, в фокальной плоскости которого помещена щель Π_1 , служащий для создания параллельного пучка лучей, направленного на призму (Пр) или дифракционную решетку (P'); O_2 —объектив камеры, предназначенный для создания из системы параллельных пучков разных длин волн λ

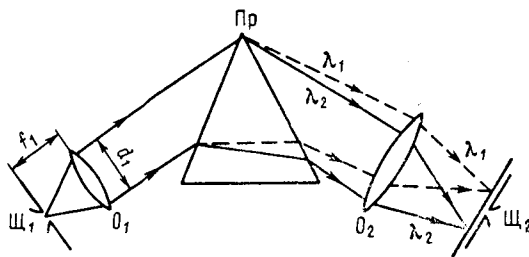


Рис. 5.2. Принципиальная схема призмного монохроматора с линзовой оптикой.

(например, λ_1 и λ_2) системы монохроматических изображений входной щели (спектр) в своей фокальной плоскости; Π_2 —выходная щель монохроматора, находящаяся в фокальной плоскости объектива O_2 , посредством которой можно выделить из спектра определенный интервал длин волн (или частот) и направить этот световой поток на приемник радиации, помещенный за щелью Π_2 .

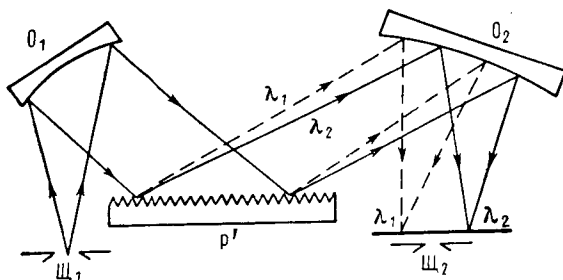


Рис. 5.3. Принципиальная схема зеркального монохроматора с дифракционной решеткой.

Подчеркнем еще раз, что спектр, получаемый в фокальной плоскости объектива камеры O_2 , представляет собой не что иное, как совокупность монохроматических изображений входной щели Π_1 , смещенных друг относительно друга за счет различия в углах отклонения призмой (или решеткой) пучков различных длин волн. Таким образом, монохроматор представляет собой прибор, разлагающий сигнал сложного спектрального состава на его гармонические составляющие, т. е. он выполняет роль гармонического анализатора (см. Приложение IV).

Каждый монохроматор обладает набором параметров, важнейшими из которых являются линейная дисперсия, разрешающая сила и светосила прибора.

1) Линейная дисперсия D характеризует величину спектрального интервала, приходящегося на определенный линейный интервал в фокальной плоскости объектива O_2 *. Так, если изображения щели Π_1 для длин волн λ_1 и λ_2 находятся в спектре на расстоянии Δl друг от друга (рис. 5.4), то $D \approx \Delta l / \Delta \lambda$, где $\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2$. Таким образом, линейная дисперсия

$$D = \frac{dl}{d\lambda} \quad (5.1)$$

показывает, какой интервал длин волн (или частот) укладывается на линейном интервале dl в плоскости изображения спек-

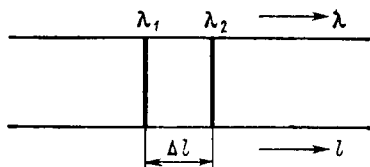


Рис. 5.4. Схематическое изображение спектральных линий в фокальной плоскости объектива камеры.

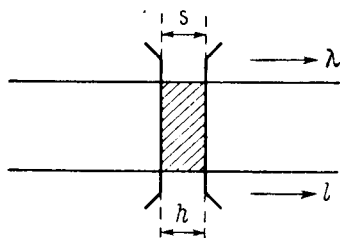


Рис. 5.5. Линейная (h) и спектральная (s) ширина щели монохроматора.

тра. Очевидно, чем выше D , тем при прочих равных условиях дальше отстоят друг от друга изображения, соответствующие длинам волн λ_1 и λ_2 .

Знание величины D позволяет найти такую важную характеристику монохроматора, как спектральная ширина щели s , которая определяется следующим приближенным выражением

$$s = \frac{1}{D} h = \frac{d\lambda}{dl} h, \quad (5.2)$$

где h — линейная (геометрическая) ширина выходной щели Π_2 . Как следует из формулы (5.2), спектральная ширина щели равна интервалу длин волн $\Delta \lambda$ (или частот $\Delta \nu$), выделяемому из спектра выходной щелью Π_2 (рис. 5.5). Иными словами — это ширина выходной щели в длинах волн λ или частотах ν .

2) Разрешающая сила R определяет минимальное расстояние $\Delta \lambda$ между двумя спектральными полосами, которые могут быть разрешены (т. е. представлены в спектре в виде двух полос) с помощью данного монохроматора. На рис. 5.6, показаны два случая, отвечающие условиям, когда монохроматор разре-

* Используется также понятие угловой дисперсии, характеризующей степень углового расхождения пучков различных длин волн.

шает и не разрешает указанные полосы. Разрешающая сила R выражается формулой

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (5.3)$$

и представляет собой число, зависящее от области спектра. Как и линейная дисперсия D , значение R обычно приводится в паспорте спектрометра.

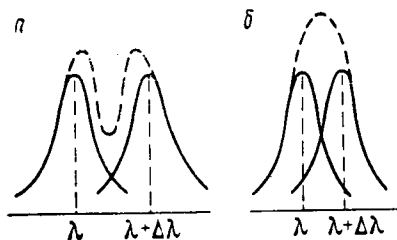


Рис. 5.6. Вид спектра при условии, когда монохроматор разрешает (а) и не разрешает (б) исследуемые полосы.

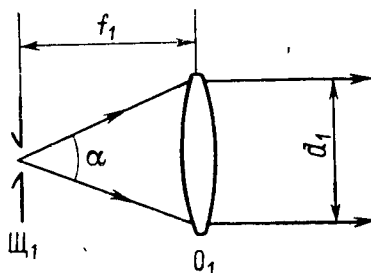


Рис. 5.7. Апертура и относительное отверстие монохроматора.

3) Светосила монохроматора S характеризует наибольшую величину светового потока, который может быть пропущен через данный прибор. Светосила определяется величиной телесного угла, под которым из центра входной щели Щ_1 видны края объектива коллиматора O_1 . Обычно светосилу выражают через относительное отверстие монохроматора

$$S \sim \left(\frac{d_1}{f_1} \right)^2, \quad (5.4)$$

где d_1 и f_1 — диаметр и фокусное расстояние объектива O_1 (рис. 5.7). Значение относительного отверстия также, как правило, приводится в паспорте спектрометра.

Понятие об относительном отверстии позволяет рассмотреть вопрос о правильном освещении входной щели спектрометра. Следует подчеркнуть, что при работе на стандартных автоматических приборах такой задачи не возникает, однако в случае необходимости соз-

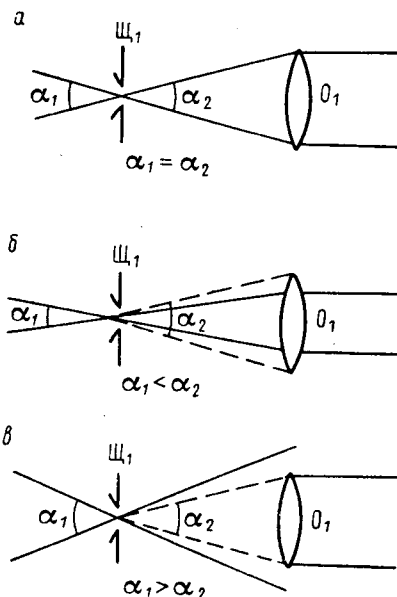


Рис. 5.8. Правильное (а) и неправильные (б, в) условия освещения входной щели монохроматора.

дания специальной установки она может приобрести весьма важное значение. Оптимальными условиями освещения, как следует из рис. 5.8, являются такие, при которых апертуры осветителя и монохроматора (соответственно углы α_1 и α_2 на рис. 5.8) одинаковы, т. е. $\alpha_1 = \alpha_2$. В противном случае либо не будет полностью использоваться светосила спектрометра ($\alpha_1 < \alpha_2$), либо в монохроматор попадет рассеянный паразитный свет, минуя диспергирующий элемент, но способный попасть на выходную щель ($\alpha_1 > \alpha_2$).

§ 17.3. Характеристики приемно-усилительной системы

Современный фотоэлектрический спектрометр является сложным физическим прибором, в котором наряду с оптической частью важную роль играет радиотехническая часть, а именно приемно-усилительно-регистрирующая система. По существу качество спектрометра во многом определяется тем, насколько соответствуют друг другу эти части, насколько целесообразно и рационально выбраны их характеристики. Как и монохроматор, приемно-усилительная система обладает рядом параметров, важнейшими из которых являются следующие.

1. Абсолютная и относительная спектральная чувствительность, характеризующие эффективность преобразования энергии электромагнитного излучения в энергию электрических сигналов, а также зависимость этого процесса от спектрального состава излучения. Чем выше чувствительность, тем с большими значениями сигналов приходится иметь дело, что является, очевидно, благоприятным для регистрации спектра фактором. При прочих равных условиях чувствительность определяется типом и качеством используемого приемника, условиями его работы, а также особенностями усилительной и регистрирующей частей спектрометра. Из приемников для ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областей особенно высокой чувствительностью обладают фотоэлектронные умножители (см. Приложение V).

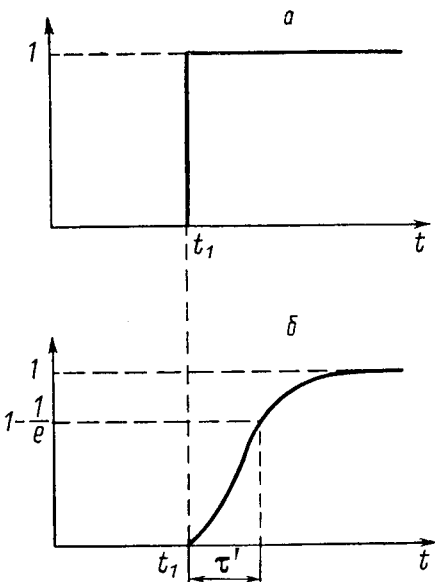
2. Уровень собственных шумов, определяемых разнообразными случайными процессами в приемно-усилительной системе, которые приводят к нестабильности ее работы в смысле значения коэффициента усиления. Некоторые виды шумов, имеющие тепловое происхождение, могут быть существенно уменьшены путем глубокого охлаждения приемников радиации (вплоть до гелиевых температур). Вместе с тем полностью избавиться от помех такого рода не представляется возможным, поскольку уровень шума, например, зависит от степени засветки приемника радиации, нестабильности источников питания и целого ряда других причин, многие из которых еще недостаточно изучены.

3. Инерционность приемно-усилительной системы, характеризующая скорость ее реакции на поданный сигнал. Известно,

Рис. 5.9. Инерционность приемно-усилительного устройства.

Сигнал: a — на входе, b — на выходе.

что любое радиотехническое устройство (приемник радиации, усилитель, регистрирующее устройство и т. д.) реагирует на поступающие сигналы не мгновенно, а с некоторым запаздыванием. Это иллюстрируется рис. 5.9, на котором схематически показан вид сигнала на входе приемно-усилительной системы (передний фронт П-образного импульса) и характер сигнала на выходе этой системы. Время, в течение которого сигнал на выходе достигнет уровня $(1 - 1/e)$, принято называть постоянной времени τ' приемно-усилительной системы. Чем меньше значение τ' , тем быстрее реагирует радиотехническое устройство на поданный сигнал, и, наоборот, чем больше величина τ' , тем более инерционным является это устройство.



§ 17.4. Принципы однолучевого и двухлучевого методов регистрации спектров поглощения

Все спектрометры, предназначенные для измерения спектров поглощения, подразделяются на две группы — однолучевые и двухлучевые. Однолучевым спектрометром называется прибор, в котором процесс получения спектра (например, спектра коэффициента пропускания T) требует последовательного выполнения двух операций — сначала измерения спектра источника излучения без образца (J_0), а затем излучения источника, прошедшего через образец (J). Блок-схема такого прибора показана на рис. 5.10. Смысл обозначений тот же, что на рис. 5.1. Полученные в результате опыта спектрограммы (рис. 5.11) нуждаются в дополнительной обработке с целью нахождения значений $T = J/J_0$, т. е. требуют проведения довольно кропотливых графических измерений и расчетов. По этой причине однолучевые спектрометры имеют в настоящее время сравнительно ограниченную применимость, хотя и обладают некоторыми важными достоинствами. Так, при проведении особо тонких спектроскопических экспериментов в узких спектральных интервалах многие исследователи предпочитают пользоваться именно однолучевыми спектрометрами.

Как следует из самого названия, двухлучевой спектрометр представляет собой прибор, в котором световые потоки распространяются по двум каналам, что позволяет на выходе полу-

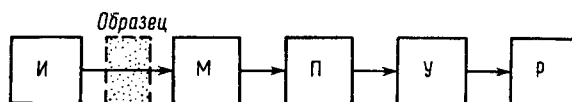


Рис. 5.10. Блок-схема однолучевого спектрометра.

чать сразу кривую коэффициента пропускания T в процентах. Типичный вариант конструкции компенсационного (или балансного) двухлучевого спектрометра схематически представлен на рис. 5.12. Световой поток от источника И делится на два пучка,

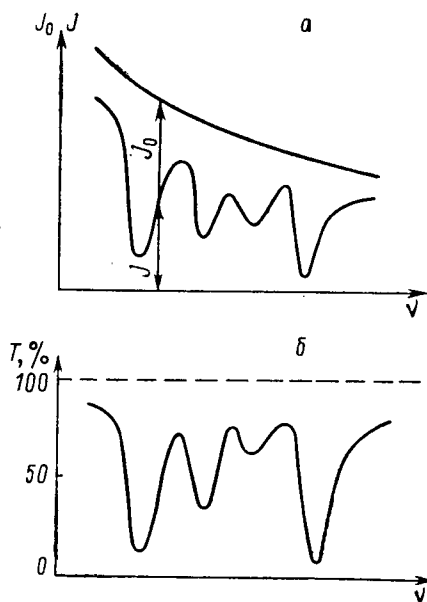


Рис. 5.11. Спектрограммы, полученные с помощью однолучевого спектрометра (а), и результат их совместной обработки (б).

один из которых проходит через воздух, а второй — через образец О, после чего оба пучка сходятся на зеркальном диске модулятора Д. Этот диск имеет прорези, благодаря которым при его вращении в монохроматор М попадают попеременно световые пучки то из канала сравнения (прошедшие через прорези диска), то из канала с образцом (отраженные от зеркальных участков диска). Если в образце имеется поглощение, то световые потоки, попадающие на приемник радиации из разных каналов, не являются одинаковыми, и в нем возникает переменный электрический сигнал, который усиливается и подается на балансный мотор БМ. Мотор приводит в движение компенсирующее устройство (или фотометрический клин) Кл, который перемещается до тех пор, пока интенсивности обоих

пучков уравниваются. Перемещение клина связано с пером самописца, которое чертит на диаграммной бумаге сразу спектральную кривую пропускания T в процентах.

В настоящее время двухлучевые спектрометры получили весьма широкое распространение. Они характеризуются значительным разнообразием конструкций и, в частности, конструкции основного элемента — фотометрического клина. Как пра-

вило, этот клин представляет собой род диафрагмы, затеняющей часть светового пучка в канале сравнения, чем имитируется поглощение. Лучшие образцы двухлучевых спектрометров

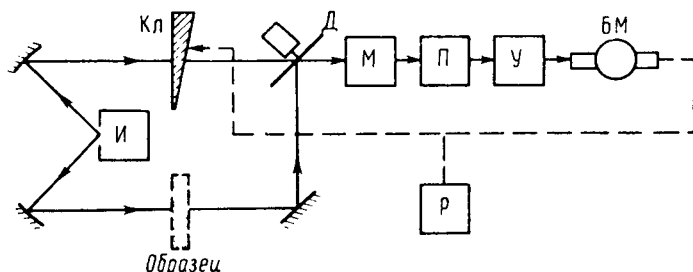


Рис. 5.12. Принципиальная схема двухлучевого спектрометра.

автоматизированы и работают по определенным программам, предусматривающим выполнение оптимальных условий регистрации спектров (см. § 18.3). Такие приборы не требуют большой затраты труда, удобны в обращении и очень облегчают проведение спектрохимических исследований.

§ 17.5. Особенности конструкции спектрометра магнитного резонанса

Отличительной особенностью спектрометра магнитного резонанса служит наличие в нем мощного электромагнита, создающего магнитное поле, в которое помещается образец. Предъявляются довольно высокие требования к степени однородности этого поля, что приводит к необходимости пользоваться магнитными полюсами сравнительно больших размеров. Вторая особенность подобных спектрометров заключается в том, что роль источника излучения выполняет в них радиочастотный контур, к которому подводится переменный ток от специального генератора. Как правило, частота этого тока стабилизируется с весьма высокой точностью, а резонанс достигается путем изменения напряженности магнитного поля. Принцип устройства спектрометра магнитного резонанса схематически показан на рис. 5.13, где N и S — полюса магнита; O — образец, K — контур, D — детектор, а смысл остальных обозначений тот же, что на рис. 5.1.

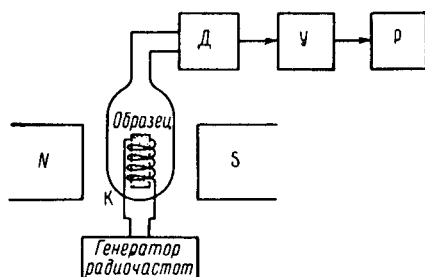


Рис. 5.13. Принципиальная схема спектрометра магнитного резонанса.

Глава 18. ВИДЫ ИСКАЖЕНИЙ СПЕКТРОВ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СПЕКТРОМЕТРОМ И СПОСОБЫ ИХ УМЕНЬШЕНИЯ

§ 18.1. Воспроизводимость и точность спектрометра

Спектрометр, как и любой измерительный прибор, определяет измеряемую величину (например, коэффициент пропускания T) с некоторой погрешностью. Прежде чем переходить к более подробному рассмотрению конкретных причин, обуславливающих эти погрешности, остановимся коротко на общем вопросе о воспроизводимости и точности измерений. Дело в том, что между указанными понятиями не всегда делают различия, тогда как в действительности они характеризуют совершенно разные качества измерительного прибора и, в частности, спектрометра.

Воспроизводимостью называют способность прибора многократно повторять определенный результат измерения изучаемой величины, т. е. обеспечивать стабильность показаний при тех же условиях опыта. Иными словами, прибор, обладающий хорошей воспроизводимостью, обеспечивает малые отклонения результатов единичных измерений от среднего значения. Применительно к спектрометру это означает, что малой является величина ΔT , равная

$$\Delta T = T_{\text{изм}} - T_{\text{ср}}, \quad (5.5)$$

где $T_{\text{изм}}$ и $T_{\text{ср}}$ — соответственно измеряемое и среднее значение коэффициента пропускания образца.

Однако хорошая воспроизводимость еще отнюдь не означает, что данный прибор является точным, поскольку даваемое им значение физической величины может отличаться от истинного значения этой величины. Поэтому точностью прибора следует считать его способность обеспечивать малое отличие среднего значения измеряемой величины от истинной. Применительно к спектрометру это значит, что малым является значение δT , причем

$$\delta T = T_{\text{ист}} - T_{\text{ср}}, \quad (5.6)$$

где $T_{\text{ист}}$ и $T_{\text{ср}}$ — соответственно истинное значение пропускания образца и среднее значение этой величины, даваемое спектрометром.

В современном спектральном приборостроении проблеме воспроизводимости и точности спектрометров уделяется очень большое внимание.

§ 18.2. Понятие об аппаратной функции монохроматора и систематических искажениях. Случайные искажения

Любой спектрометр вносит в получаемый с его помощью спектр определенные искажения. Эти искажения обусловлены как приемно-усилительной, так и оптической частями прибора. Рассмотрим вначале погрешности, связанные с несовершенством оптической части, для чего познакомимся с понятием аппаратной функции монохроматора.

Выше уже отмечалось, что спектр, получающийся в фокальной плоскости объектива камеры, представляет собой совокупность монохроматических изображений входной щели монохроматора (см. рис. 5.2 и 5.3). Однако эти изображения не являются идеальными, поскольку при прохождении света через прибор имеют место разнообразные искажения в распространении световых пучков, обусловленные явлениями дифракции на щелях и оправках оптических элементов, несовершенством опти-

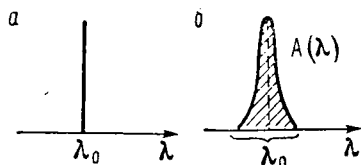


Рис. 5.14. Вид спектра на входной (а) и выходной (б) щелях монохроматора.

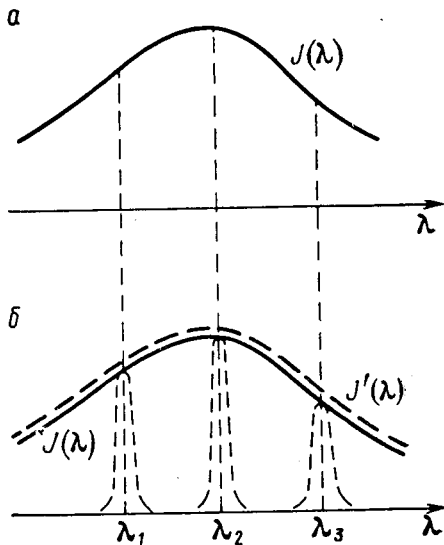


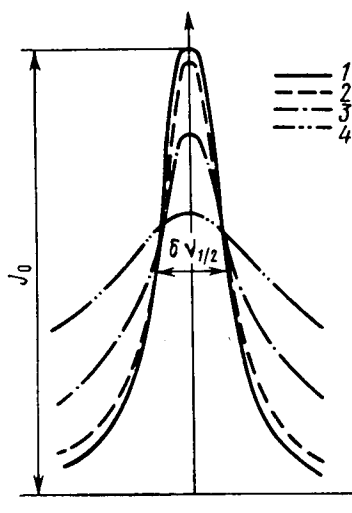
Рис. 5.15. Спектральные распределения на входе (а) и на выходе (б) монохроматора.

ческих деталей и т. д. Так, если на входе монохроматора в фокальной плоскости объектива коллиматора находится бесконечно узкая щель, освещенная монохроматическим светом с длиной волны λ_0 , то в фокальной плоскости объектива камеры наблюдается на практике не бесконечно узкая спектральная линия, а распределение конечной ширины $A(\lambda)$, показанное схематически на рис. 5.14. Это распределение, в обобщенном виде характеризующее оптическую неидеальность прибора, называется аппаратной функцией монохроматора.

Если представить теперь, что входная щель освещается излучением, имеющим спектральное распределение $J(\lambda)$, то по причинам, о которых идет речь, на выходе монохроматора это распределение будет уже другим, а именно $J'(\lambda)$, причем переход от распределения $J'(\lambda)$ к $J(\lambda)$ может быть осуществлен

с помощью аппаратной функции $A(\lambda)$ (рис. 5.15). Таким образом, истинное спектральное распределение $I(\lambda)$, которое интересует исследователя, преобразуется монохроматором в той или иной степени искаженное распределение $I'(\lambda)$, которое регистрируется на практике. Этот вид искажений, который обусловлен оптической частью спектрометра даже при очень узких щелях, носит название систематических искажений.

Еще большие погрешности могут иметь место при неправильном выборе реальной спектральной ширины щели прибора. Пусть в спектре имеется изолированная полоса, истинное рас-



пределение интенсивности в которой имеет вид, показанный на рис. 5.16 (1), где $\delta \nu_{1/2}$ — ширина этой полосы. Если регистрировать указанную полосу при различных значениях спектральной ширины щели монохроматора s , то на спектрограмме получится семейство кривых (показанных на том же рисунке),

Рис. 5.16. Изменение контура полосы, регистрируемой спектрометром, в зависимости от спектральной ширины щели монохроматора.

Значение $s/\delta \nu_{1/2}$: 1 — ~ 0 ; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 1,0.

соответствующих разной величине отношения $s/\delta \nu_{1/2}$. Нетрудно видеть, что по мере увеличения ширины щели зарегистрированная прибором полоса постепенно расширяется, а ее интенсивность в максимуме падает по сравнению с истинным распределением, т. е. спектрометр вносит в измеряемый спектр все более существенные искажения.

Из проведенного рассмотрения вытекает, что для уменьшения искажений, связанных с оптической частью спектрометра (монохроматором), необходимо производить регистрацию спектров при минимальной ширине входной и выходной щелей. К сожалению, однако, этому препятствует то важное обстоятельство, что при сужении щелей резко уменьшается количество световой энергии, попадающей в монохроматор, т. е. падает величина полезного сигнала, а следовательно, и величина отношения сигнал/шум. Последнее же, в свою очередь, приводит к возрастанию случайных ошибок при регистрации спектров, что также нежелательно. Поэтому на практике в каждом конкретном случае необходим выбор оптимального значения спектральной ширины щели, которая должна быть, с одной стороны, настолько

малой, чтобы еще не проявлялись существенно искажения, показанные на рис. 5.16, а с другой — достаточно большой для того, чтобы значительным было отношение сигнал/шум, обеспечивающее надежную и устойчивую работу приемно-усилительной части спектрометра.

§ 18.3. Понятие о скорости сканирования и временных искажениях

Чтобы зарегистрировать спектральное распределение $J'(\lambda)$ полученное в фокальной плоскости объектива камеры монохроматора, необходимо за определенное время переместить спектр $J'(\lambda)$ относительно выходной щели, за которой находится приемник радиации. В результате такого перемещения, осуществляемого, например, за счет поворота призмы или дифракционной решетки, световые потоки различных длин волн последовательно воздействуют на приемник и, таким образом, регистрируются. Процесс указанного перемещения спектра носит название сканирования и характеризуется скоростью сканирования v , выражаемой в $\text{см}^{-1}/\text{сек}$, $\text{А}/\text{сек}$ и т. д., т. е. равной величине спектрального интервала $\Delta\lambda$ (или $\Delta\nu$), проходящего перед выходной щелью монохроматора за время Δt . Иными словами, скорость сканирования выражается формулой

$$v = \frac{d\lambda}{dt} \quad \text{или} \quad v = \frac{d\nu}{dt}. \quad (5.7)$$

Поскольку каждая полоса в спектре имеет конечную ширину $\delta\lambda_{1/2}$ или $\delta\nu_{1/2}$, время ее регистрации Δt зависит, очевидно, от скорости сканирования

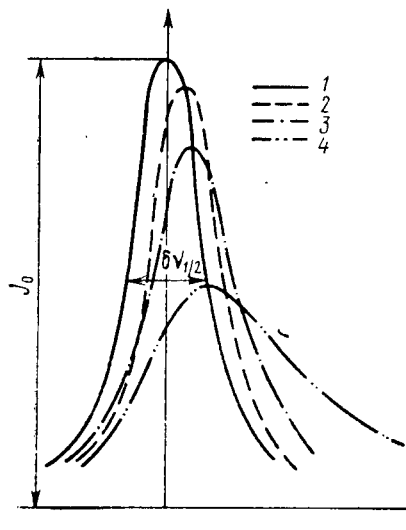
$$\Delta t = \frac{\delta\lambda_{1/2}}{v} \quad \text{или} \quad \Delta t = \frac{\delta\nu_{1/2}}{v}. \quad (5.8)$$

Это обстоятельство вызывает появление ещё одного вида искажений спектров фотоэлектрическим спектрометром, обусловленного инерционностью приемно-усилительной части прибора, которые принято называть временными искажениями. Как уже отмечалось (см. выше 17.3), эти искажения связаны с тем, что радиотехнические устройства спектрометра реагируют на подаваемые сигналы с некоторым запаздыванием, причем мерой этого запаздывания служит постоянная времени прибора τ' . Естественно, что наибольших временных искажений следует ожидать при регистрации узких спектральных полос, характеризующихся крутыми фронтами изменения сигнала на входе приемно-усилительного устройства.

Соотношение между шириной полосы $\delta\nu_{1/2}$, скоростью сканирования v и постоянной времени системы τ' принято характеризовать величиной k' , равной

$$k' = 0,85 \frac{\delta\nu_{1/2}}{v\tau'} \approx \frac{\Delta t}{\tau'}, \quad (5.9)$$

которая показывает, в каком соотношении находятся между собой время регистрации полосы Δt и значение τ' . На рис. 5.17 показаны типичные регистрограммы одиночной спектральной полосы, характеризуемой истинным распределением интенсивности, изображенным на рис. 5.17, кривой 1, при оптимальной спектральной ширине щели и различных скоростях сканирования (разных значениях k'). Нетрудно видеть, что по мере уменьшения k' (роста скорости сканирования) временные искажения



резко возрастают, приводя к изменению всех параметров полосы — интенсивности в максимуме, ширины, формы и даже положения в шкале частот.

Таким образом, в результате произвольного и необоснованного выбора скорости сканирования временные искажения могут коренным образом изменить вид спектра, а следо-

Рис. 5.17. Изменение положения и контура полосы, регистрируемой спектрометром, в зависимости от скорости сканирования.

Значение k' : 1 — $\sim \infty$; 2 — 10; 3 — 5; 4 — 1.

вательно, привести к существенному искажению получаемой спектроскопической информации. Во избежание этого необходимо производить регистрацию спектров при возможно меньших скоростях записи. К сожалению, однако, при таких малых скоростях резко возрастает время, необходимое для проведения опыта, что также во многих случаях нежелательно. В связи с этим на практике обычно выбирают оптимальную скорость сканирования, которая, с одной стороны, настолько мала, что обеспечивает относительно невысокий уровень временных искажений, а с другой стороны, достаточно велика для того, чтобы время регистрации спектра было приемлемым.

§ 18.4. Рекомендуемые условия, обеспечивающие оптимальную регистрацию спектров с помощью фотоэлектрического спектрометра

Теория и практика прикладной молекулярной спектроскопии приводят к следующим практическим рекомендациям относительно условий, обеспечивающих оптимальную регистрацию спектров с помощью фотоэлектрического спектрометра.

1. Если имеется возможность выбора, то при прочих равных условиях предпочтение следует отдать спектрометру с большей светосилой и дисперсией, так как использование такого прибора позволяет производить регистрацию спектров при малых значениях спектральной ширины щели.

2. Спектральная ширина щели монохроматора (обычно она выбирается одинаковой для входной и выходной щелей) должна удовлетворять условию

$$s \leq 0,2\delta\nu_{1/2 \min} \quad (5.10)$$

где $\delta\nu_{1/2 \min}$ — ширина наиболее узкой полосы в изучаемом спектре. При этом условии искажения спектра оптической частью прибора невелики, а отношение сигнал/шум может быть достаточно высоким. Экспериментально оптимальную ширину щели

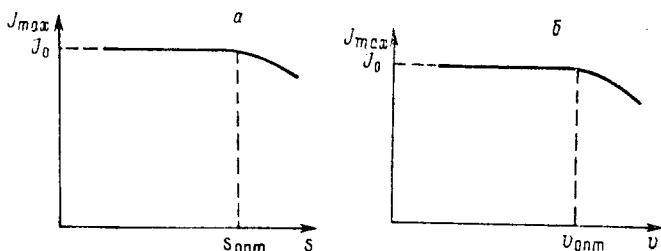


Рис. 5.18. Зависимость интенсивности в максимуме исследуемой полосы от спектральной ширины щели монохроматора (а) и скорости сканирования (б).

$s_{\text{опт}}$ находят путем последовательной записи контура наиболее узкой полосы при малой скорости сканирования и различных значениях s из графика зависимости интенсивности полосы в максимуме от ширины щели (рис. 5.18, а). Как следует из рис. 5.16, оптимальному значению спектральной ширины щели отвечает начало отклонения зависимости, показанной на рис. 5.18, в сторону оси абсцисс.

3. Скорость сканирования должна удовлетворять условию

$$v \leq \frac{\delta\nu_{1/2 \min}}{10\tau'}, \quad (5.11)$$

при котором временные искажения незначительны, а продолжительность регистрации спектра может быть вполне приемлемой. Экспериментально оптимальную скорость сканирования $v_{\text{опт}}$ находят способом, аналогичным описанному выше, т. е. путем записи контура узкой полосы при различных скоростях и при оптимальной ширине щели с последующим построением графика зависимости интенсивности полосы в максимуме от скорости сканирования v . Вид такого графика показан на рис. 5.18, б (ср. с рис. 5.17).

4. При исследовании поглощения для уменьшения случайных ошибок и достижения хорошей контрастности спектра необходимо, чтобы оптическая плотность образца в максимуме полосы не выходила за пределы 0,4—0,8. Как видно из рис. 5.19,

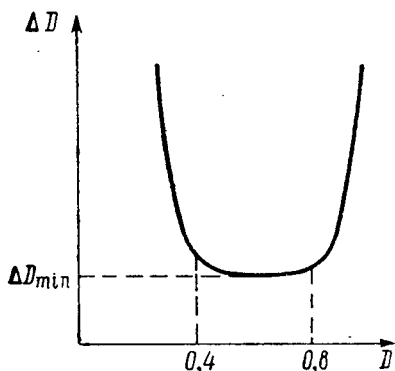


Рис. 5.19. Зависимость ошибки определения оптической плотности от величины оптической плотности образца.

при этом условии обеспечивается наибольшая точность спектрофотометрических измерений (минимальное значение ошибки ΔD). Оптимальное значение оптической плотности образца достигается изменением его толщины, а в случае газов и растворов, кроме того, вариацией давления или концентрации.

В заключение следует отметить, что, как уже указывалось, современные автоматические спектрометры работают обычно по определенным программам, руководящим как раскрытием щелей, так и выбором скорости сканирования. Это значительно облегчает и ускоряет проведение эксперимента, однако не снимает с исследователя необходимости грамотно выбрать ту программу, которая в наибольшей степени соответствует спектроскопическим особенностям изучаемого объекта. Приведенные выше несложные рекомендации могут оказаться полезными и при решении этой задачи.

Глава 19. МЕТОДИКА МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

§ 19.1. Объекты исследования и методика приготовления образцов

Объектами исследования в оптической молекулярной спектроскопии могут служить вещества, находящиеся в любых агрегатных состояниях — газообразном, жидком и твердом. При этом для каждого агрегатного состояния разработаны особые устройства и приспособления, позволяющие производить подготовку образцов для спектроскопического эксперимента, а также проводить сам эксперимент. Так, при изучении спектров газов и паров используются специальные (часто нагреваемые) газовые кюветы. Поскольку концентрация молекул в газах, находящихся при низких давлениях, невелика, часто необходимо бывает реализовать весьма большие длины оптического пути световых пучков в таких системах, чтобы поглощение стало до-

ступным измерению. С этой целью используют так называемые многоходовые кюветы, в которых световой пучок многократно (десятки и даже сотни раз) проходит через объем, заполненный газом.

При работе с жидкостями чаще возникает другая трудность — поглощение может быть настолько сильным, что для обеспечения оптимальной оптической плотности образца приходится работать с кюветами очень малой толщины (порядка нескольких микрон и долей микрона). В этом случае задача состоит в достаточно точном измерении указанных малых толщин (поскольку без таких измерений нельзя определить коэффициент поглощения вещества) или в разработке специальных методов, позволяющих обойтись без подобных измерений (см. § 19.2). Отличительной особенностью измерения спектров разбавленных растворов с помощью двухлучевого спектрометра служит необходимость помещать в канал сравнения кювету такой же толщины с растворителем для того, чтобы скомпенсировать собственное поглощение последнего. Очевидно, что полученный таким путем спектр характеризует само растворенное вещество. В качестве растворителей могут использоваться любые жидкости, прозрачные в области расположения полос поглощения исследуемых соединений.

При изучении спектров твердых веществ наиболее благоприятные условия имеют место в тех случаях, когда удается приготовить образцы в виде полированных плоскопараллельных пластинок. К сожалению, обычно это осуществить невозможно, что вынуждает регистрировать спектр мелко растертого порошкообразного вещества, равномерно распределенного по подложке. Однако этот метод страдает целым рядом недостатков, к которым относятся, в частности, низкая точность и большой фон рассеянного света. С целью уменьшения рассеяния порошкообразное вещество помещают в прозрачную иммерсионную жидкость. В инфракрасной спектроскопии широко распространен вариант этого метода, называемый методом пасты в вазелиновом масле. Получаемые таким способом спектры обладают значительно более высоким качеством, а сам метод весьма прост, дешев и доступен. Для уменьшения рассеяния порошок вещества можно также спрессовать под большим давлением с порошком какого-либо пластичного и прозрачного в интересующей области материала. Этот метод получил, в частности, значительное развитие в инфракрасной спектроскопии, причем роль указанного материала играет в данном случае KBr (KBr — техника). В результате описанной процедуры получают таблетки (или диски) стандартных размеров, которые и служат объектом исследования. Технически этот метод более сложен, чем метод пасты (наличие пресса, необходимость вакуумизации и т. д.). Наконец, неплохие результаты дает метод получения однородных мелкодисперсных слоев вещества, основанный на его осаждении из раствора. Путем подбора растворителя,

температуры и условий осаждения удается зачастую получать весьма однородные (почти стеклообразные) слои высокой прочности.

В заключение необходимо особо отметить, что наиболее точные результаты получаются при спектроскопическом изучении веществ в газообразном и жидком состояниях. При этом удается не только надежно установить положение полос в спектрах, но и, как правило, с хорошей точностью измерить их интенсивность, контур, поляризацию и другие характеристики. В случае же твердых объектов (пасты, таблетки и т. д.) можно с большей или меньшей достоверностью говорить лишь о частотах (и то с осторожностью, так как из-за рассеяния возможны значительные погрешности). Сколько-нибудь надежное измерение интенсивности и контура полос таких объектов не представляется возможным.

§ 19.2. Некоторые способы определения толщины кювет и значений коэффициентов поглощения

Любой современный спектрометр снабжается набором стандартных калиброванных кювет и вкладышей, обеспечивающих возможность получения широкого набора заданных толщин l слоев поглощающих веществ (газов и жидкостей). При необходимости точное измерение толщины кюветы может быть выполнено достаточно просто для значений $l \geq 100$ мк. Существенно сложнее обстоит дело при толщинах $l < 100$ мк (особенно для кювет толщиной в несколько микрон). В этих случаях для измерения l используют самые разнообразные механические, оптические и другие способы, однако эта проблема до сих пор продолжает оставаться весьма острой.

Из методов определения толщины кювет, составляющей от нескольких единиц до нескольких десятков микрон, заслуживает внимания интерференционный метод, применимый при наличии двухлучевого спектрометра. С этой целью собранную пустую кювету помещают в один из каналов прибора и производят запись спектра источника радиации. При этом на фоне указанного спектра отчетливо просматриваются интерференционные максимумы и минимумы, обусловленные интерференцией прошедшего светового пучка и пучка, испытавшего в кювете два отражения от ее окошек (рис. 5.20). Для нормального падения света на кювету условие минимума интерференции имеет вид

$$2l = n \frac{\lambda}{2}, \quad (5.12)$$

где n — целое число (порядок интерференции). Если построить теперь график зависимости n от $1/\lambda$, то из наклона полученной прямой можно найти толщину кюветы l . Интерференционный метод определения толщины кювет обладает высокой точностью.

Наряду с поисками новых способов нахождения l разрабатываются также различные методы определения коэффициентов поглощения, не требующие знания толщины кювет. Рассмотрим для иллюстрации один из вариантов такого метода — так называемый метод клина. Сущность его состоит в том, что образец в этом случае имеет форму тонкого клина (рис. 5.21) с очень малым углом α при вершине (например, жидкость, удерживаемая капиллярными силами между двумя пластинками, сжатыми с одной стороны). Если поместить такой клин в спектрометр, обеспечив прохождение пучка света по пути $I—I$, то оптическая плотность равна

$$D_1 = \ln \frac{J_0}{J_1} = K l_1, \quad (5.13)$$

где K — коэффициент поглощения, а смысл остальных величин

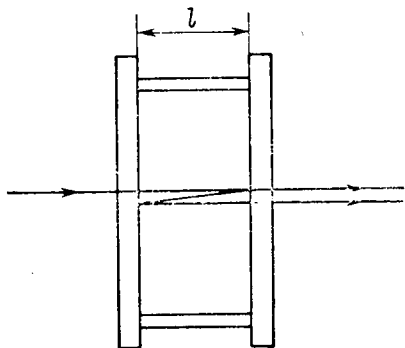


Рис. 5.20. Интерференция световых пучков, прошедших через кювету.

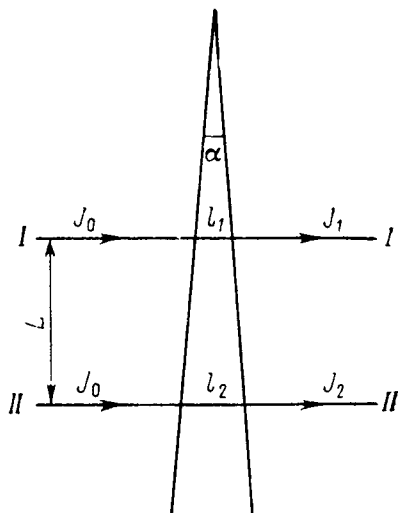


Рис. 5.21. Определение коэффициента поглощения с помощью клиновидной кюветы.

ясен из рис. 5.21. После записи спектра клин перемещают в направлении, перпендикулярном направлению светового потока, на величину L , обеспечив распространение последнего по пути $II—II$, и снова записывают спектр. При этом

$$D_2 = \ln \frac{J_0}{J_2} = K l_2. \quad (5.14)$$

Комбинируя (5.13) и (5.14), получаем окончательно

$$K = \frac{\ln \frac{J_1}{J_2}}{l_2 - l_1} = \frac{\ln \frac{J_1}{J_2}}{L \tan \alpha}. \quad (5.15)$$

Нетрудно видеть, что для определения коэффициента поглощения методом клина достаточно измерить отношение интенсивностей световых потоков при двух установках клина, а также

величину его линейного перемещения L . Кроме того, необходимо знать угол α при вершине клина, который нетрудно определить интерференционным методом (по полосам равной толщины), обеспечивающим высокую точность.

§ 19.3. Градуировка спектрометров по длинам волн, пропусканию и квантовой чувствительности

Среди операций, выполняемых в ходе подготовки к проведению спектроскопического эксперимента, важное значение имеет градуировка (или калибровка) спектрометра по длинам волн, а также по пропусканию или квантовой чувствительности. Градуировке первого рода подлежат все без исключения спектральные приборы, в результате чего устанавливается связь между показаниями устройства, посредством которого осуществляется сканирование спектра (деления барабана, отсчетная шкала и т. д.), и длиной волны λ (или частотой ν) радиации, попадающей на приемник. Конечной целью такой градуировки является нанесение на полученную спектральную кривую шкалы длин волн или частот, позволяющей производить анализ спектра.

Градуировка по длинам волн чаще всего осуществляется путем регистрации с помощью данного прибора спектров эталонных веществ, т. е. таких специально подобранных индивидуальных соединений, спектры которых характеризуются наличием большого числа интенсивных узких полос, длины волн максимумов которых известны с хорошей точностью. К числу таких веществ, часто используемых для градуировки инфракрасных спектрометров, относятся газообразные соединения (аммиак, вода, хлористый водород и др.), жидкости (хлороформ), а также некоторые твердые вещества и полимеры (например, полистирол). Значения частот или длин волн полос эталонных соединений можно найти в любых руководствах по спектроскопии. В ультрафиолетовой и видимой областях спектра градуировку спектрометров по длинам волн производят обычно по линиям излучения газоразрядных источников света (например, ртутной лампы).

Спектрометры для изучения спектров поглощения градуируются также по пропусканию. Для этой цели используются специальные эталоны пропускания, представляющие собой калиброванные диски с прорезями, приводимые в быстрое вращение с помощью электродвигателей. Коэффициент пропускания таких вращающихся дисков, которые при градуировке поочередно помещаются на место образца в кюветное отделение спектрометра, равен отношению площади прорезей к общей площади диска. Как показывает практика, получаемая таким путем поправочная кривая, позволяющая связать показания прибора с истинным значением пропускания, значительно повышает точность измерений. Эталоны пропускания в виде вращающихся

дисков являются в настоящее время общепризнанными. Их важным положительным качеством служит неселективность, т. е. независимость пропускания от длины волны радиации.

Спектрометры, предназначенные для исследования спектров излучения, необходимо градуировать не только по длинам волн, но и по относительной квантовой чувствительности. Под этим понимается экспериментальное определение полного коэффициента относительной спектральной чувствительности γ_λ данного прибора, знание которого дает возможность находить истинное спектральное распределение энергии в спектрах излучения или рассеяния исследуемых веществ. Для решения указанной задачи с помощью данного прибора регистрируется спектр с известным распределением J_λ^0 (например, спектр излучения раскаленной вольфрамовой нити), после чего значения γ_λ находятся по формуле

$$\gamma_\lambda = \frac{A_\lambda^0}{J_\lambda^0}, \quad (5.16)$$

где A_λ^0 — показания регистрирующего устройства спектрометра. Располагая табулированными значениями γ_λ , легко теперь найти истинное спектральное распределение $J(\lambda)$ в изучаемом спектре (например, в относительных числах квантов разных частот) с помощью соотношения

$$J_\lambda = \frac{A_\lambda}{\gamma_\lambda}. \quad (5.17)$$

Глава 20. НОВЫЕ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

§ 20.1. Спектроскопия по отражению. Спектроскопия по нарушенному полному внутреннему отражению (НПВО)

Наряду с обычными методами абсорбционной спектрофотометрии, основанными на измерении пропускания образцов, в прикладной молекулярной спектроскопии получили также значительное развитие методы, базирующиеся на изучении свойств света, отраженного веществом. Существенно при этом, что коэффициент зеркального отражения R , представляющий собой отношение интенсивностей отраженного ($J_{\text{отр}}$) и падающего (J_0) световых потоков (рис. 5.22), довольно просто связан с показателем поглощения $\kappa(\nu)$ и коэффициентом поглощения $K(\nu)$ вещества. Так, для нормального падения света на границу раздела двух сред, одно из которых является поглощающим (показатель преломления $\tilde{n} = n - i\kappa$), а второе прозрачным (показатель

преломления n_0), соответствующее выражение имеет вид

$$R = \frac{J_{\text{отр}}}{J_0} = \frac{(n - n_0)^2 + \kappa^2}{(n + n_0)^2 + \kappa^2}, \quad (5.18)$$

причем

$$K(\nu) = 4\pi\kappa. \quad (5.19)$$

Нетрудно видеть, что коэффициент отражения содержит информацию о поглощательной способности вещества и, более того, он тем выше, чем больше интенсивность изучаемой полосы. По этой причине методы спектрофотометрии по отражению оказываются наиболее эффективными при исследовании именно мощных полос поглощения ($\kappa > 1$), когда использование традиционных приемов, основанных на измерении пропускания, ста-

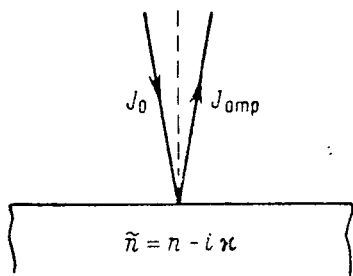


Рис. 5.22. Отражение света от поверхности образца.

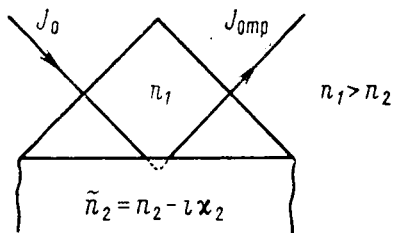


Рис. 5.23. Явление нарушенного полного внутреннего отражения.

новится затруднительным. В настоящее время этот раздел спектрометрии интенсивно развивается.

За последние годы получил значительное распространение еще один метод, являющийся разновидностью упомянутых выше способов исследования веществ по спектрам отражения. Речь идет о так называемом методе нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), применение которого особенно эффективно при значениях κ , лежащих в интервале от 0,05 до 1. В основе этого метода лежит известное явление полного внутреннего отражения ($R=1$), наблюдающееся для определенных углов падения при распространении света из оптически более плотной среды в менее плотную ($n_1 > n_2$). Как было установлено уже давно, процесс отражения света от границы раздела указанных сред (рис. 5.23) сопровождается частичным заходом потока электромагнитной радиации в менее плотную среду. Если эта

среда является поглощающей ($\tilde{n}_2$), то за счет описанного процесса произойдет ослабление потока вследствие его поглощения, что приведет к нарушению полного внутреннего отражения ($R < 1$) и может быть зарегистрировано.

В настоящее время спектрофотометрия НПВО бурно развивается. Одной из отличительных ее особенностей является боль-

шая гибкость, связанная с возможностью широкой вариации характеристик оптических элементов, обладающих высоким показателем преломления, углов падения, состояния поляризации света и т. д., что позволяет во многих случаях получать спектры НПВО, по своему качеству не уступающие спектрам, полученным обычными методами (т. е. по пропусканию). Не менее важным является также то обстоятельство, что с помощью метода НПВО стали доступными для спектроскопического исследования такие объекты, которые раньше этим способом изучать было невозможно (смолы, эмульсии, многие биологические системы и т. д.).

Из вышеизложенного вытекает, что современная прикладная молекулярная спектроскопия располагает широким ассортиментом методов, обеспечивающих возможность надежного измерения спектроскопических характеристик как слабо-, так и сильнопоглощающих веществ. Действительно, при $\kappa < 0,05$ хорошие результаты дает использование традиционных методов спектрометрии по пропусканию. В области $0,05 \leq \kappa \leq 1$ оптимальным является применение методов спектроскопии НПВО. И, наконец, при $\kappa > 1$ высокую точность обеспечивают методы обычной спектрофотометрии по отражению.

§ 20.2. Флешфотолиз. Скоростная спектрометрия. Лазерная спектроскопия

Исследователей давно привлекала возможность изучения квантовых переходов с поглощением, исходными для которых было бы не основное, а возбужденные состояния молекулы. Поскольку интенсивность спектральных полос определяется, в частности, заселенностью исходного уровня, причем в обычных условиях практически все молекулы находятся в основном состоянии, для достижения этой задачи требуется, очевидно, осуществить хотя бы кратковременное заселение возбужденных уровней за счет каких-то внешних источников возбуждения. Технические достижения последних десятилетий позволяют реализовать в настоящее время такую возможность в виде нового метода исследования, получившего название метода флешфотолиза. Этот метод основывается на использовании в качестве источников возбуждения (или, как говорят, накачки) мощных импульсных ламп с продолжительностью вспышки от 10^{-3} до 10^{-6} сек.

Принципиальная схема установки для флешфотолиза показана на рис. 5.24, где ИЛ — импульсные лампы; К — кювета с исследуемым веществом, а остальные обозначения те же, что на рис. 5.1. Мощной вспышкой импульсных ламп значительная часть молекул кратковременно переводится в возбужденное состояние, причем сразу после вспышки срабатывает источник излучения (И), который просвечивает кювету, позволяя наблюдать спектры поглощения при переходах из возбужденных

состояний. Таким путем изучают, в частности, спектры триплет-триплетного поглощения, что иллюстрируется рис. 5.25, не нуждающемся в пояснениях. Метод флешфотолиза является во многих случаях незаменимым средством изучения фотохимических процессов, а также быстропротекающих химических реакций.

Весьма большие возможности для химической кинетики открывает также применение методов скоростной спектроскопии,

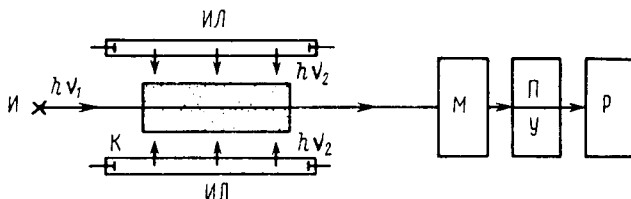


Рис. 5.24. Принципиальная схема установки для флеш-фотолиза.

позволяющих производить чрезвычайно быструю регистрацию молекулярных спектров (до нескольких тысяч и даже десятков тысяч спектров в секунду). С помощью скоростных спектрометров удастся не только проследить за ходом химической реакции, но и зарегистрировать, а также идентифицировать промежуточные, зачастую короткоживущие продукты, что имеет особое важное значение для понимания механизма изучаемого процесса.

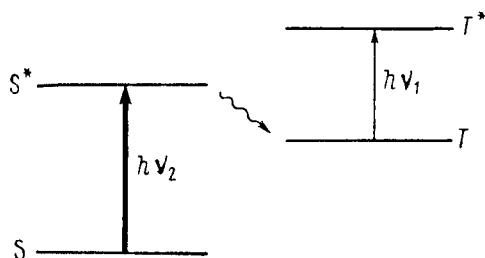


Рис. 5.25. Схема энергетических уровней и переходов, поясняющая условия наблюдения спектров триплет-триплетного поглощения.

Типичным примером задач такого рода служит задача изучения кинетики и механизма изотопного обмена в газообразной и жидкой фазах вещества (в частности, обмена водорода на дейтерий), с успехом решаемая методами скоростной спектроскопии.

Наконец, в самые последние годы начала бурно развиваться лазерная спектроскопия, основанная на широком использо-

вании достижений лазерной техники. В этой области исследования проводятся по целому ряду направлений, сулящих весьма большие перспективы. Так, например, лазерное возбуждение весьма эффективно в методе флешфотолиза, позволяя заселить возбужденные состояния за время порядка 10^{-8} — 10^{-10} сек. С помощью лазеров удастся резко повысить временное разрешение спектрально-кинетических методик, доведя его до 10^{-10} — 10^{-12} сек, что уже соизмеримо со временем внутри- и межмо-

лекулярных ядерных релаксаций. Число примеров, свидетельствующих о перспективности методов лазерной спектроскопии, может быть существенно умножено.

§ 20.3. Новые принципы спектрометрии

Спектроскопические методы и приборы, о которых шла речь выше, являются в настоящее время наиболее распространенными. Как уже неоднократно отмечалось, они основаны на использовании в качестве диспергирующих элементов таких классических оптических устройств, как призма и дифракционная решетка, осуществляющих пространственное, угловое разделение световых пучков разных длин волн. Иными словами, для этих устройств характерна зависимость угла φ отклонения ими светового потока от длины волны λ , т. е. $\varphi = \varphi(\lambda)$. Между тем за последние годы предложены принципиально новые методы спектрометрии, основанные на других способах кодирования и, следовательно, дифференцирования световых пучков различных частот. Рассмотрим этот вопрос на примере метода интерференционной модуляции, предложенного в 1956—1957 гг. в СССР и во Франции.

Пусть на интерферометр (на пример, интерферометр Фабри—Перо) по нормали к поверхности образующих его пластин (рис. 5.26) падает световой поток длины волны λ . Допустим, что расстояние l_1 между пластинами интерферометра удовлетворяет условию интерференционного максимума, т. е.

$$2l_1 = n_1 \lambda, \quad (5.20)$$

где n_1 — порядок интерференции. Если переместить теперь пластины интерферометра на расстояние l_2 друг от друга, опять соответствующее условию максимума

$$2l_2 = n_2 \lambda, \quad (5.21)$$

причем сделать это за время Δt , то световой поток окажется промодулированным по амплитуде с частотой $\nu_{\text{мод}}$, равной

$$\nu_{\text{мод}} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{2(l_1 - l_2)}{\lambda \Delta t} = \frac{2v}{\lambda}, \quad (5.22)$$

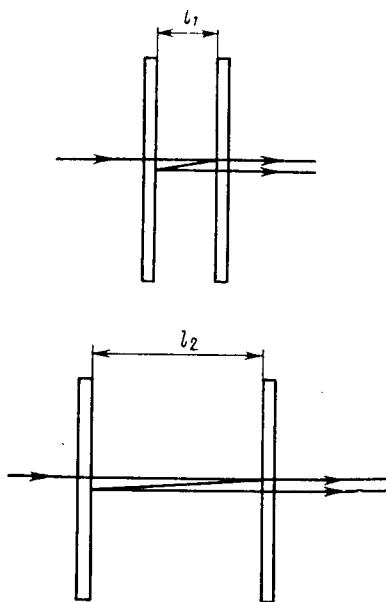


Рис. 5.26. Интерференционная модуляция при прохождении света через интерферометр с изменяющимся расстоянием между пластинами.

где $\Delta n = (n_1 - n_2)$ — изменение порядка интерференции, а v — скорость относительного перемещения пластин интерферометра. Нетрудно видеть, что в результате изменения оптической разности хода пучки света различных длин волн модулируются разными частотами, т. е. $\nu_{\text{мод}} = \nu_{\text{мод}}(\lambda)$.

Описанное выше явление интерференционной модуляции послужило основой для создания спектрометров принципиально нового типа, в которых зачастую нет необходимости использовать призмы и дифракционные решетки. Речь идет о спектрометрах с интерференционной селективной амплитудной модуляцией (СИСАМ) и Фурье-спектрометрах, обладающих рядом исключительно ценных качеств и, в частности, огромной светосилой, на несколько порядков превышающей светосилу обычных спектральных приборов. Эта особенность делает подобные приборы весьма перспективными, например, при изучении малоинтенсивных свечений, а также при решении многих других задач. В настоящее время этот круг вопросов интенсивно разрабатывается как с теоретической, так и с практической точек зрения, включая освоение промышленного выпуска таких приборов.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

ВЫВОД ЗАКОНА БУГЕРА

Рассмотрим прохождение пучка монохроматического света через поглощающий слой толщины l (рис. 1.6). Обозначим интенсивность света, падающего на образец, через J_0 , а вышедшего из него — через J (потери на отражение в расчет не принимаем). Пусть J_x — интенсивность пучка, прошедшего в образце путь x . Тогда потери энергии в слое толщиной dx составят

$$dJ_x = -KJ_x dx, \quad (\text{П.1})$$

где K — коэффициент поглощения. Выражение (П.1) представляет уже использовавшуюся выше дифференциальную запись закона Бугера. Переписав (П.1) в виде

$$-\frac{dJ_x}{J_x} = K dx \quad (\text{П.2})$$

и проинтегрировав (П.2) в интервале x от 0 до ∞

$$\int_0^J \frac{dJ_x}{J_x} = -K \int_0^l dx,$$

имеем окончательно

$$J = J_0 e^{-Kl}, \quad (\text{П.3})$$

т. е. формулу (1.4).

ПРИЛОЖЕНИЕ II

СВОЙСТВА СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛ

Большинство молекул обладают определенной симметрией расположения атомов — симметрией равновесной конфигурации. Свойства симметрии — наиболее общие геометрические свойства молекул. Математическим аппаратом при изучении свойств симметрии служит теория групп. В этой теории молекула представляется в виде системы точечных атомов, над которой производятся операции симметрии. Операциями симметрии называются такие перемещения точек в пространстве, которые сохраняют свойства и конфигурацию системы неизменной. Такими операциями являются операции отражения и вращения. В результате проведения указанных операций выявляются элементы симметрии, совокупность которых определяет, в свою очередь, группу симметрии данной молекулы.

К числу элементов симметрии относятся вертикальная (v) или горизонтальная (h) плоскости симметрии (обозначение σ), оси вращения (обозначение C_n) зеркально-поворотные оси (обозначение S_n), а также центр симметрии (обозначение i). Соответствующие этим элементам операции симметрии — отражение в плоскости σ или центре i симметрии, поворот вокруг оси C_n на угол $\frac{360^\circ}{n}$, поворот вокруг оси S_n на указанный угол с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси S_n . Так, у молекул типа H_2O , H_2S

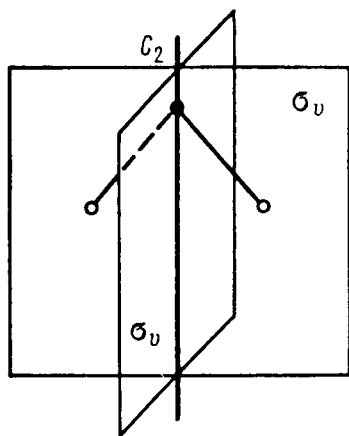


Рис. П.1. Элементы симметрии молекулы воды.

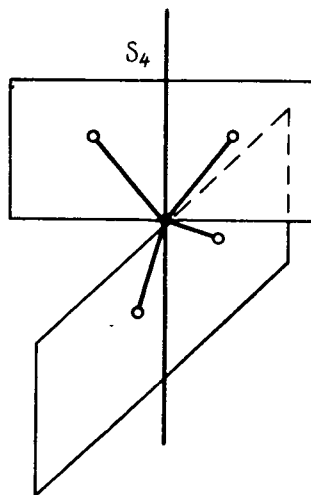


Рис. П.2. Зеркально-поворотная ось молекулы метана.

и др. имеется две плоскости симметрии σ_v (рис. П.1) и поворотная ось второго порядка C_2 (группа симметрии C_{2v}), у молекулы бензола — поворотная ось C_6 , три эквивалентные оси C_2 , проходящие через противоположные атомы углерода, еще три оси C_2 , проходящие через середины противоположных связей, шесть плоскостей σ_v , включающих указанные выше оси C_2 , плоскость σ_h , а также центр симметрии i (группа симметрии D_{6h}). Типичным примером молекул, обладающих зеркально-поворотными осями, могут служить тетраэдрические молекулы типа CH_4 , CCl_4 и др., у которых имеется ось S_4 (рис. П.2). Отметим, что зеркально-поворотная ось второго порядка эквивалентна центру симметрии, т. е. $S_2 \equiv i$.

ПРИЛОЖЕНИЕ III

ВЫВОД ФОРМУЛЫ ПЛАНКА ПО ЭЙНШТЕЙНУ

Рассмотрим замкнутую полость, стенки которой нагреты до температуры T . Молекулы, образующие стенки, поглощают и испускают электромагнитную радиацию. При наличии термодинамического равновесия вещества и излучения полное число актов поглощения квантов частоты ν (рис. 1.8) равно полному числу актов испускания таких же квантов (принцип детального равновесия). Спектральная объемная плотность излучения соответствует при этом излучению абсолютно черного тела ρ_ν . Если обозначить заселенности комбинирующей

щих уровней через N_1 и N_2 , то в соответствии с вышеизложенным

$$(A_{21} + B_{21}\rho_\nu) N_2 = B_{12}\rho_\nu N_1 \quad (\text{П.4})$$

или

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho_\nu}{A_{21} + B_{21}\rho_\nu}. \quad (\text{П.5})$$

С другой стороны, отношение заселенностей N_2/N_1 может быть найдено из самых общих соображений статистической физики. Действительно, согласно (1.13)

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2 e^{-E_2/kT}}{g_1 e^{-E_1/kT}}, \quad (\text{П.6})$$

где g_1 и g_2 — статистические веса уровней.

Используя условие частот Бора (1.1), имеем из (П.5) и (П.6)

$$\rho_\nu = \frac{A_{21}}{\frac{g_1}{g_2} B_{12} e^{h\nu/kT} - B_{21}}. \quad (\text{П.7})$$

Это и есть искомая формула, в которой осталось найти коэффициенты A_{21} , B_{12} и B_{21} . Они определяются из следующих условий: 1) при $T \rightarrow \infty$ по физическим соображениям $\rho_\nu \rightarrow \infty$, т. е. знаменатель обращается в нуль, откуда

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}, \quad (\text{П.8})$$

что совпадает с (1.28); 2) при $h\nu \ll kT$ выражение (П.7) может быть с учетом (П.8) представлено в виде (разложение экспоненты в ряд с удержанием первых двух членов)

$$\rho_\nu = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{kT}{h\nu}, \quad (\text{П.9})$$

который должен соответствовать формуле Релея—Джинса

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT, \quad (\text{П.10})$$

откуда

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}, \quad (\text{П.11})$$

что совпадает с (1.29). Подставляя (П.8) и (П.11) в (П.7), получаем окончательно

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (\text{П.12})$$

т. е. формулу Планка.

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

О ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ ФУРЬЕ

Любой колебательный процесс, протекающий во времени, может быть представлен в виде ряда или интеграла Фурье, т. е. в виде разложения по гармоническим составляющим. Это значит, что изменение во времени, например, амплитуды колебаний осциллятора также можно выразить суперпозицией конечного или бесконечного числа синусоидальных колебаний

определенной частоты и интенсивности (спектр). Наиболее простой вид имеет спектр одиночного гармонического колебания (рис. П. 3, а), происходящего во времени от $-\infty$ до $+\infty$. Этот спектр представляет собой бесконечно узкую линию на частоте $\nu_0 = 1/T$, где T — период колебания. Периодические ко-

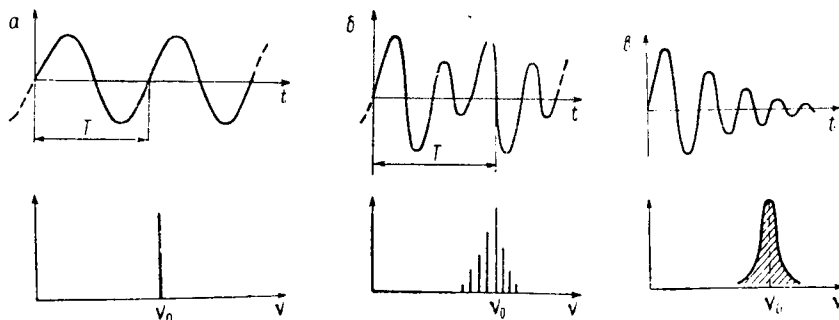
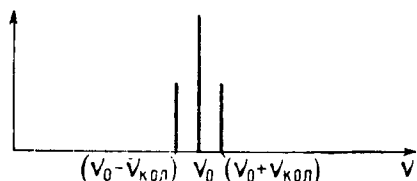
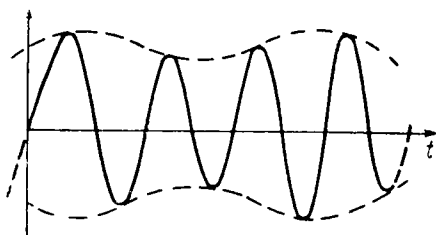


Рис. П.3. Схематическое изображение колебательных процессов и их спектров.

Процесс: а — гармонический; б — периодический; в — аperiodический.

лебательные процессы (рис. П. 3, б) разлагаются в ряды Фурье, т. е. спектр такого колебания является линейчатым. Наконец, непериодические процессы (рис. П. 3, в) характеризуются сплошным спектром, т. е. разлагаются в интегралы Фурье. Существенно при этом, что чем короче колебательный процесс, тем шире соответствующий ему спектр, т. е. больше интервал, занимаемый им в шкале частот.



Помимо возможности объяснения ударного уширения спектральных линий и полос в газовой фазе (см. § 4.2), с помощью преобразований Фурье интерпретируется целый ряд других физических процессов и, в частности, явления

Рис. П.4. К объяснению явлений релеевского и комбинационного рассеяния с помощью преобразований Фурье.

релеевского и комбинационного рассеяния света. Действительно, с точки зрения вышеизложенного (см. гл. 8), этому явлению отвечают колебательный процесс, показанный на рис. П.4 (высокочастотное колебание частоты ν_0 , модулированное по амплитуде низкой частотой $\nu_{\text{кол}}$). Указанному процессу соответствует линейчатый спектр, схематически показанный на том же рисунке. Нетрудно видеть, что в этом спектре нашли отражение многие основные особенности упругого и неупругого рассеяния света молекулами, описанные в главах 1 и 8.

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ, ПРИЕМНИКИ РАДИАЦИИ, ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Источники излучения. В ультрафиолетовой и видимой областях наиболее распространенными источниками излучения, обладающими сплошным спектром, являются газоразрядная водородная лампа и лампа накаливания. Водородная лампа используется обычно в интервале от 190 до 450—500 нм. Лампа накаливания в зависимости от конструкции и материала баллона может перекрыть область от 300 нм до 2—2,5 мкм. Более мощными источниками сплошного ультрафиолетового излучения являются газоразрядные криптоновые и ксеноновые лампы высокого давления.

В инфракрасной области в качестве источников света, обладающих сплошным спектром, применяются нагреваемые электрическим током тела, находящиеся на воздухе (штифт Нернста и глобар). Штифт Нернста представляет собой стерженек, изготовленный из тонко размолотой и сцементированной смеси окислов циркония, тория, церия и некоторых других элементов. При обычных условиях эксплуатации максимум спектра излучения этого источника находится около 1,4—1,5 мкм. Глобар или силитовый стержень изготовляется из карбида кремния. Максимум спектра излучения глобара расположен около 1,8 мкм.

В качестве источников света, обладающих линейчатыми спектрами, обычно применяются разнообразные газоразрядные лампы. Наиболее распространенными среди них являются ртутные лампы различной конструкции, основные линии в спектре которых располагаются около 313, 365, 405, 435, 492 и 546 нм. Кроме ртутной имеют распространение также лампы, наполненные парами натрия, гелием, неоном и т. д. Наконец, в последнее время в практику все шире входит использование лазеров, которые, как источники излучения, открывают целый ряд принципиально новых методических возможностей.

Приемники радиации. В видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях в качестве приемников радиации обычно применяются устройства, основанные на фотоэлектрических явлениях. Сюда относятся вакуумные фотоэлементы и фотоумножители (внешний фотоэффект), фотосопротивления (внутренний фотоэффект) и фотоэлементы с запирающим слоем (фотогальванический эффект). Характеристики всех этих приемников, обладающих значительным разнообразием и непрерывно совершенствующихся, можно найти в специальной литературе. Необходимо отметить только, что их отличительной особенностью является высокая чувствительность и малая инерционность (в наибольшей степени это относится к фотоумножителям).

Значительно хуже обстоит дело с приемниками радиации в инфракрасной области спектра. Здесь используются преимущественно тепловые приемники, основанные на превращении энергии излучения в тепло. Сюда относятся термоэлементы (термоэлектрический эффект), болометры (изменение сопротивления термочувствительного элемента при его нагревании потоком радиации), а также оптико-акустические приемники, основанные на явлении изменения давления газа, поглощающего падающий на него световой поток. Все перечисленные приемники страдают общими недостатками — сравнительно малой чувствительностью и большой инерционностью, которая на несколько порядков превышает таковую у фотоэлектрических устройств. Следует, правда, заметить, что в последние годы ведутся довольно успешные работы по созданию новых типов фотосопротивлений, чувствительных в средней инфракрасной области (до 10 мк и выше). Разработка таких устройств позволит существенно расширить возможности инфракрасных методов исследования.

Оптические материалы. В ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра для изготовления оптических деталей (призм, окочек и т. д.) широко применяется кристаллический и плавленый кварц. Этот материал хорошо обрабатывается, устойчив к внешним воздействиям, однако довольно дорог. Поэтому в видимой и ближней инфракрасной областях (от 350 нм до 2,5 мкм) обычно используют оптическое стекло, существующее в настоящее время в большой разновидности.

В качестве материалов для инфракрасной области применяют главным образом щелочно-галлоидные кристаллы, обладающие минимальным числом собственных полос поглощения, т. е. характеризующиеся сравнительно широкими интервалами прозрачности в этом участке спектра. Длинноволновая граница прозрачности ряда основных оптических сред, используемых в инфракрасной области, приведена в таблице. Общим недостатком большинства щелочно-галлоидных кристаллов служит их гигроскопичность и большая мягкость. Так, оптические детали, изготовленные из этих материалов, нельзя трогать руками во избежание их порчи. Мыть эти детали можно только растворителями, не содержащими влаги (CCl_4 , хлороформ и т. д.). В настоящее время ведутся большие работы по созданию новых оптических материалов для инфракрасной области. К ним относятся, в частности, бескислородные стекла, прозрачные в широком интервале частот и не боящиеся влаги.

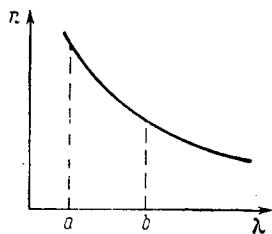


Рис. П.5. Кривая дисперсии оптического материала.

ab — рабочая область призмы.

Диспергирующие элементы. В качестве основных диспергирующих элементов монохроматоров для оптической области спектра используются призмы и дифракционные решетки. При выборе материала призмы следует помимо всего прочего руководствоваться не только его прозрачностью в интересующей области частот, но и такой важной характеристикой, как дисперсия вещества, из которого изготовлена призма. Речь идет о величине $dn/d\lambda$ или $dn/d\nu$, определяющей зависимость показателя преломления n материала призмы от длины волны λ или частоты ν радиации (рис. П.5), от которой, в конечном счете, зависит линейная (или угловая) дисперсия монохроматора в целом. Легко видеть, что рабочей областью призмы является не вся область прозрачности материала, а только тот ее участок, где значение $dn/d\lambda$ достаточно велико. По этой причине, например, рабочая область призмы из LiF обычно не выходит за пределы 2—4 мкм, а у призмы из NaCl лежит в интервале от 5 до 12 мкм.

Длинноволновая граница прозрачности основных оптических материалов

Материал	λ , мкм	Материал	λ , мкм
Стекло	2,5	KCl (сильвин)	21
Кварц	3,5	KBr	27
LiF	6	AgCl	28
CaF_2 (флюорит)	9	KBr—KI	40
NaCl	15	CsI	55

Ассортимент дифракционных решеток в настоящее время весьма велик. Сюда относятся как решетки для видимой и ультрафиолетовой области с числом штрихов, достигающем нескольких тысяч на 1 мм, так и решетки для более длинноволновых участков спектра (эшелетты и эшелле), у которых на 1 мм может быть всего несколько штрихов. Дифракционные решетки изготовляются плоскими и вогнутыми (в последнем случае такая решетка выполняет одновременно роль сферического или параболического зеркала, т. е. объектива). Путем нанесения профилированных штрихов решеткам можно придавать дополнительные положительные качества (например, обеспечивать концентрацию энергии определенных длин волн в каком-либо дифракционном порядке). В целом ряде современных спектрометров монохроматоры снабжены диспергирующими элементами, включающими как призмы, так и дифракционные решетки, что значительно повышает эффективность таких приборов.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

(МОНОГРАФИИ, СБОРНИКИ СТАТЕЙ, ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ)

К разделам «Общие вопросы спектроскопии»
и «Основы спектроскопии молекул»

Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. Пер. с англ. Под ред. В. Н. Кондратьева. М., ИЛ, 1949. 403 с.

Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Пер. с англ. Под ред. М. А. Ельяшевича. М., ИЛ, 1949. 647 с.

Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. Пер. с англ. Под ред. В. М. Татевского. М., «Мир», 1969. 772 с.

Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Физматгиз, 1962. 892 с.

Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул, т. 1. М.—Л., ГИТТЛ, 1949. 600 с.

Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул, т. 2. М.—Л., ГИТТЛ, 1949. 440 с.

Грибов Л. А. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М., Изд. АН СССР, 1963. 156 с.

Грибов Л. А. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Изд-во Ленингр. ун-та, 1965. 124 с.

Сушинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., «Наука», 1969. 576 с.

Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. Пер. с нем. Под ред. М. М. Сушинского. М., «Мир», 1964. 628 с.

Степанов Б. И. Люминесценция сложных молекул. Минск, Изд-во АН БССР, 1955. 327 с.

Мейстер Т. Г. Электронные спектры многоатомных молекул. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1969. 206 с.

Терепин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л., «Наука», 1967. 616 с.
Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Пер. с англ. Под ред. Х. С. Багдасарьяна. М., «Мир», 1972. 448 с.

Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. Пер. с англ. Под ред. В. В. Скляревского. М., «Мир», 1966. 172 с.

Пантел Р., Путхоф Г. Основы квантовой электроники. Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Ильинского. М., «Мир», 1972. 384 с.

Вильсон Е., Дешюс Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. Пер. с англ. Под ред. В. М. Татевского. М., ИЛ, 1960. 357 с.

Колебания молекул. II изд. М., «Наука», 1972. 700 с. Авт.: М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов.

Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. Пер. с англ. Под ред. Н. А. Ирисовой и Б. Д. Осипова. М., ИЛ, 1959. 756 с.

Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. Пер. с англ. под ред. Г. В. Кроцкого. М., «Мир», 1967. 324 с.

ЯМР- и ЭПР-спектроскопия. Сб. статей. Пер. с англ. Под ред. Л. Л. Декабуна. М., «Мир», 1964. 336 с.

Непорент Б. С. Внутримолекулярные взаимодействия и вибронные спектры многоатомных молекул.— «Оптика и спектроскопия», т. 32, вып. 1—5, 1972, с. 38—46, 252—258, 458—464, 670—681, 880—890.

К разделу «Основы спектроскопии межмолекулярных взаимодействий»

Спектроскопия взаимодействующих молекул. Сб. статей. Л., Изд-во Ленингр. ун-та 1970. 192 с.

Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., «Наука», 1972. 265 с.

Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. Пер. с англ. Под ред. В. М. Чулановского. М., «Мир», 1964. 462 с.

Современная квантовая химия, т. 1. Сб. статей. Пер. с англ. Под ред. А. М. Бродского, В. В. Толмачева. М., «Мир», 1968. 342 с.

Современная квантовая химия, т. 2. Сб. статей. Пер. с англ. Под ред. А. М. Бродского. М., «Мир», 1968. 318 с.

Гирин О. П., Бахшиев Н. Г. Влияние растворителя на положение и интенсивность полос в инфракрасных спектрах молекул.— «Успехи физич. наук», 1963, т. 79, с. 235—262.

Бахшиев Н. Г., Княжанский М. И., Минкин В. И., Осипов О. А., Сайдов Г. В. Экспериментальное определение дипольных моментов органических молекул в электронно-возбужденных состояниях.— «Успехи химии», 1969, т. 38, с. 1644—1673.

К разделу «Основные применения молекулярной спектроскопии»

Чулановский В. М. Введение в молекулярный спектральный анализ II изд. М.—Л., 1951, 416 с.

Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. Пер. с англ. Под ред. Н. А. Ирисовой. М., «Мир», 1964. 298 с.

Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955. 638 с.

Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Пентина. М., ИЛ, 1963. 590 с.

Дайер Дж. Приложения абсорбционной спектроскопии. Пер. с англ. М., «Химия», 1970. 164 с.

Рао Ч. Электронные спектры в химии. Пер. с англ. Под ред. Я. М. Варшавского. М., «Мир», 1964. 264 с.

Драго Р. Физические методы в неорганической химии. Пер. с англ. М., «Мир», 1967, 464 с.

Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. Пер. с англ. Под ред. Ю. Н. Шейнкера. М., «Мир», 1967. 279 с.

Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. Под ред. А. А. Мальцева. М., «Мир», 1965. 216 с.

Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Пентина. М., «Мир», 1966. 411 с.

Ионин Б. И., Ершов Б. А. ЯМР — спектроскопия в органической химии. Л., «Химия», 1967. 326 с.

Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М., «Наука», 1972. 459 с.

Казидына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., «Вышая школа», 1971. 264 с.

Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л., «Химия», 1973. 248 с.

Применение спектроскопии в химии. Сб. статей. Ред. В. Вест. Пер. с англ. Под ред. Я. М. Варшавского. М., ИЛ, 1959. 659 с.

Годнев И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., ГТИ, 1956. 419 с.

Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970. 560 с.

Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Ермакова. М., «Мир», 1970. 447 с.

Абрагам А., Блинш Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Пер. с англ. Под ред. С. А. Альшулера. М., «Мир», 1972. 651 с.

Бобович Я. С. Лазерная спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния слабо взаимодействующих молекул и ее приложения.—«Успехи физич. наук», 1972, т. 108, с. 401—428.

К разделу «Некоторые вопросы техники и методики молекулярной спектроскопии»

Гаррисон Дж., Лорд Р., Луфбуров Дж. Практическая спектроскопия. Пер. с англ. Под ред. Э. В. Шпольского. М., ИЛ, 1950. 650 с.
Сойер Р. Экспериментальная спектроскопия. Пер. с англ. М., МЛ, 1953, 365 с.

Топорец А. С. Монохроматоры. М., ГИТТЛ, 1955. 264 с.

Шишловский А. А. Прикладная физическая оптика. М., Физматгиз, 1961. 822 с.

Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. Пер. с нем. Под ред. М. М. Кусакова. М., «Мир», 1964. 286 с.

Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. Пер. с англ. М., ИЛ, 1961. 111 с.

Соколов А. А. Основы электроники. II изд. М., «Высшая школа», 1967. 160 с.

Тарасов К. И. Спектральные приборы Л., «Машиностроение», 1968. 387 с.

Нагибина И. М., Прокофьев В. К. Спектральные приборы и техника спектроскопии II изд. Л., «Машиностроение», 1967. 324 с.

Методы спектрального анализа. М., Изд-во Моск. ун-та, 1962. 509 с. Авт.: А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев, Л. В. Левшин, В. К. Прокофьев, А. Р. Стриганов.

Прикладная инфракрасная спектроскопия. Сб. статей. Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Пентина. М., «Мир», 1970. 376 с.

Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. М., «Наука», 1972. 375 с.

Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. Пер. с англ. Под ред. В. А. Никитина. М., «Мир», 1970. 335 с.

Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. Пер. с англ. Под ред. Л. Л. Декабуна. М., «Мир», 1970. 557 с.

Техника спектроскопии в дальней инфракрасной, субмиллиметровой и миллиметровой областях спектра. Сб. статей. Пер. с англ. Под ред. Т. М. Лифшица. М., «Мир», 1970. 399 с.

Александров А. Н., Никитин В. А. О выборе нормалей и методах градуировки призмённых инфракрасных спектрометров.—«Успехи физич. наук», 1955, т. 56, с. 3—53.

С. Г. Раутиан. Реальные спектральные приборы.—«Успехи физич. наук», 1958, т. 66, т. 475—517.

Дмитриевский О. Д., Непорент Б. С., Никитин В. А. Скоростная спектроскопия.—«Успехи физич. наук», 1958, т. 64, с. 447—492.

Бобович Я. С. Современные источники возбуждения спектров спонтанного комбинационного рассеяния.—«Журнал прикладной спектроскопии», 1972, т. 16, с. 557—574.

СИМВОЛЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

При изложении материала в настоящей книге неоднократно упоминается целый ряд физических понятий и величин, для обозначения которых используется большое число различных буквенных символов, сохраненных неизменными на протяжении всей книги. Ниже приведен перечень указанных символов, которые даны в алфавитной последовательности (сначала латинские, а затем греческие буквы). Некоторые из букв использованы для обозначения двух, а в отдельных случаях — нескольких разных величин, что обусловлено их распространенностью в научной литературе и соответствующими рекомендациями.

- A_{ij} — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения;
- $A(\nu)$ — спектральная плотность коэффициента Эйнштейна для спонтанного излучения;
- $A(\lambda)$ — аппаратная функция монохроматора;
- $\mathcal{A}$ — интеграл абсорбции (абсолютная интенсивность);
- a — постоянная Морзе;
- a_0 — амплитуда колебаний осциллятора;
- a_0 — амплитуда колебаний двухатомной молекулы;
- a_{ij} — вероятность поглощения;
- B_{ij} — коэффициент Эйнштейна для поглощения или вынужденного излучения;
- $B(\nu)$ — спектральная плотность коэффициента Эйнштейна для поглощения или вынужденного излучения;
- $B_{вр}$ — вращательная постоянная молекулы;
- C_i — вероятность перехода, обусловленного столкновениями;
- $C_{i\lambda}$ — коэффициенты преобразования для перехода от естественных колебательных координат к нормальным;
- $C_j(T)$ — нормировочные множители;
- c — скорость света в вакууме;
- c_M — концентрация поглощающего вещества;
- D — линейная дисперсия монохроматора (раздел V);
- D — энергия диссоциации молекулы;
- D — оптическая плотность образца (натуральная);
- D_{10} — оптическая плотность образца (десятичная);
- d — вероятность безызлучательного перехода;
- d_1 — диаметр объектива коллиматора;
- E_i — энергия молекулы в i стационарном состоянии;
- E_A — сродство к электрону акцептора;
- $\mathcal{E}$ — напряженность электрического поля световой волны;
- ΔE — разность энергий двух стационарных состояний;
- δE — ширина энергетического уровня;
- e — основание натуральных логарифмов;

- e — заряд осциллятора;
- $F_i, F(r)$ — поле межмолекулярных сил;
- $F(v)$ — поток электромагнитной радиации;
- f_{ij} — вероятность излучения;
- $f_{изл}$ — сила осциллятора для излучения;
- $f_{полг}$ — сила осциллятора для поглощения;
- $f(U_{вр})$ — функция распределения высот барьеров, препятствующих вращению молекулы в жидкости;
- f_1 — фокусное расстояние объектива коллиматора;
- g_i — статистический вес (степень вырождения) энергетического уровня;
- g' — спектроскопический фактор расщепления;
- $H, \mathbf{H}$ — напряженность магнитного поля;
- $\hat{H}$ — гамильтониан;
- ΔH — изменение энтальпии;
- h — линейная ширина щели монохроматора (раздел V);
- h — постоянная Планка;
- I — момент инерции молекулы (раздел II);
- I — полный спин ядра (спиновое квантовое число);
- $\mathcal{J}_D$ — потенциал ионизации донора;
- J — интенсивность светового потока (разделы I и V);
- J — квантовое число полного момента количества движения;
- J — момент количества движения;
- j — вращательное квантовое число;
- K — коэффициент поглощения (натуральный);
- K_M — молекулярный коэффициент поглощения (натуральный);
- K_{M10} — молекулярный коэффициент поглощения (десятичный);
- K_{10} — коэффициент поглощения (десятичный);
- k — постоянная Больцмана;
- k — постоянная квазиупругой силы (силовая постоянная);
- L — орбитальный момент количества движения;
- l — толщина поглощающего слоя (кюветы, интерферометра и т. д.);
- M — приведенная масса молекулы;
- m — масса осциллятора;
- m_e — масса электрона;
- m_M — масса молекулы;
- m_N — масса ядра;
- m_J, m_S, m_I — магнитные квантовые числа;
- N — число поглощающих молекул в единице объема;
- N_i — населенность i энергетического состояния;
- n — показатель преломления вещества;
- p — импульс отдачи;
- p_0 — амплитуда электрического дипольного момента классического осциллятора;
- $p(r)$ — функция дипольного момента осциллятора (двухатомной молекулы);
- Q_i — нормальные колебательные координаты молекулы;
- eQ — квадрупольный момент ядра;
- q_i — естественные колебательные координаты молекулы;
- R — коэффициент отражения;
- r — межъядерное расстояние двухатомной молекулы;
- r — смещение заряда при колебаниях;
- r_e — равновесное межъядерное расстояние;
- S — светосила монохроматора (раздел V);
- S — спиновое квантовое число;
- $S(v)$ — вектор Умова—Пойнтинга;
- S — спиновый момент количества движения;
- s — спин электрона;
- s — спектральная ширина щели монохроматора (раздел V);

- T — коэффициент пропускания образца (разделы I и V);
 T — абсолютная температура;
 T_1 — температура, полученная из универсального соотношения между спектрами поглощения и излучения;
 t — время;
 $U_{\text{вр}}$ — барьер, препятствующий вращению молекулы в жидкости;
 $U(r)$ — функция (кривая) потенциальной энергии;
 u — объемная спектральная плотность радиации;
 V, dV^y — объем, элемент объема;
 v — колебательное квантовое число;
 v — скорость движения молекулы или источника света (разделы I и II);
 v — скорость света в конденсированной среде (раздел III);
 v — скорость сканирования спектра (раздел V);
 $W_{\text{изл}}$ — энергия излучения (мощность излучения);
 $W_{\text{погл}}$ — поглощенная энергия (мощность поглощения);
 x — координаты электронов, ядер;
 dx — толщина слоя вещества;
 Z — статистическая сумма;
 Z_1 — первое координационное число в жидкости;
 z — выделенное направление;
 α — апертура монохроматора (раздел V);
 α — средняя поляризуемость молекулы;
 $\alpha(r)$ — функция поляризуемости молекулы;
 β — степень заполнения сольватной оболочки молекулами полярного компонента бинарного растворителя;
 β_T — изотермическая сжимаемость жидкости;
 γ — квантовый выход свечения;
 γ, γ_0 — постоянные затухания осциллятора;
 γ_λ — спектральная чувствительность прибора;
 δ — фаза колебания;
 ε — коэффициент экстинкции (натуральный);
 ε_{10} — коэффициент экстинкции (десятичный);
 $\Theta(v)$ — корректирующий множитель, учитывающий дисперсию эффективного поля световой волны в конденсированной среде;
 κ — показатель поглощения вещества;
 Λ — квантовое число проекции орбитального момента количества движения на ось двухатомной молекулы;
 λ — длина световой волны;
 μ_{ii} — диагональные элементы матрицы электрического дипольного момента молекулы;
 μ_{ij} — недиагональные элементы матрицы электрического дипольного момента молекулы (дипольные моменты перехода);
 $\mu(x)$ — оператор дипольного момента молекулы;
 μ' — магнитный момент частицы;
 μ_B — магнетон Бора;
 $\mu(r)$ — функция дипольного момента молекулы;
 ν — частота световых колебаний (волновое число);
 $\delta\nu$ — ширина спектральной полосы;
 ρ — число колебательных степеней свободы;
 ρ_i — функция распределения молекул по уровням энергии;
 $\rho(E)$ — функция распределения молекул по уровням для непрерывных значений энергии;
 ρ_y — объемная спектральная плотность излучения абсолютно черного тела;
 σ — поперечное сечение молекулы, определяющее эффективность столкновений (раздел I);
 σ — химический сдвиг в спектрах ЯМР;
 τ — длительность возбужденного состояния молекулы;

$\tau_{\text{п}}$ — среднее время переориентации молекулы в жидкости;
 $\tau_{\text{ст}}$ — среднее время между столкновениями молекул;
 τ' — постоянная времени приемно-усилительного устройства;
 $\Phi, \phi(r)$ — потенциал межмолекулярного взаимодействия;
 φ — состав бинарного растворителя;
 ψ_i, Ψ_j — волновые функции стационарных состояний молекулы;
 Ω — угловая скорость вращения молекулы;
 ω — циклическая частота колебания.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аксиальная симметрия. См. Симметрия аксиальная
 Альтернативный запрет. См. Правила отбора, альтернативный запрет
 Ангармонический осциллятор. См. Осциллятор ангармонический
 Ангармоничные колебания. См. Колебания ангармоничные
 Антисимметричные колебания. См. Колебания антисимметричные
 Антисимметрия волновых функций. См. Волновые функции антисимметричные
 Апертура монохроматора. См. Монохроматор, апертура — осветителя 138
 Аппаратная функция монохроматора. См. Монохроматор, аппаратная функция
 Ассоциат 106, 107, 122
 Ассоциация 106, 107

 Безызлучательные переходы. См. Переходы квантовые безызлучательные
 Бера закон 11, 124
 Больцмана распределение 14, 161
 Бора магнетон 84, 85
 — постулаты 5—7
 — условие частот 7, 39, 43
 Бугера закон 11, 124, 159

 Валентные колебания. См. Колебания валентные
 Вандерваальсовские межмолекулярные взаимодействия. См. Межмолекулярное взаимодействие вандерваальсовские
 Вековое уравнение 55
 Вероятность квантового перехода безызлучательного 67, 75
 — вынужденного излучения 18, 19, 36
 — поглощения 17, 18, 32—36
 — рассеяния 8, 59
 — спонтанного излучения 18, 19, 22—24
 Вигнера правило 72
 Виды движения в молекуле 37—40, 41, 45, 59, 65, 79, 85
Внутримолекулярные взаимодействия
 динамические (колебаний) 53, 55
 — — донорно-акцепторные 79, 116, 117
 — — кинематические (колебаний) 53, 55
 — — различных видов движения 37, 40
 — — различных связей 52—54, 116—118
 — — спин-орбитальные 72
 — — спин-спиновые 82, 84, 85
 Водородная связь. См. Межмолекулярные взаимодействия, водородная связь
Возбуждение молекул оптическое 8, 14, 68, 74
 — — тепловое 14, 160
 — — химическое 74
 — — электронным ударом 67
 Волновое число 10
Волновые функции антисимметричные 24, 66, 71
 — —, зависящие от времени 21, 22
 — — колебательные 72, 73
 — —, независящие от времени 22
 — — симметричные 24, 66, 71
 — — электронные 71, 72
 Воспроизводимость результатов измерений 142
 Вращательная постоянная 43
 Вращательное квантовое число. См. Квантовое число вращательное
 Вращение молекул в газовой фазе 41—45
 — — в жидкой фазе 127—129

Время жизни возбужденного состояния 22—24, 75, 76, 99
Выврождение энергетических уровней. См. Энергетические уровни молекул вырожденные

Гамильтониан 91, 92

Гармоническая частота. См. Частота гармоническая

Гармонические колебания. См. Колебания гармонические

Гармонический осциллятор. См. Осциллятор гармонический

Генерация стимулированного излучения 36, 77

Градиент электрического поля в месте нахождения ядра 88

Градуировка спектрометров. См. Методика спектроскопии, градуировка спектрометров

Деполаризации степень 63

Деформационные колебания. См. Колебания деформационные

Димеризация 106, 125

Диполь электрический 15, 20, 56, 102—104, 120, 123

Дипольный момент молекулы в возбужденном состоянии 15, 102, 103, 120, 121

— — — в основном состоянии 15, 102, 121

— — — индуцированный 20, 21, 60

Диспергирующие элементы 134, 135, 157, 164

Дисперсионные межмолекулярные взаимодействия. См. Межмолекулярные взаимодействия дисперсионные

Дисперсия линейная (угловая) монохроматора. См. Монохроматор, дисперсия линейная (угловая)

Диссоциация молекул 47—49, 67, 118, 119

Дифракционная решетка. См. Диспергирующие элементы

Длительность возбужденного состояния (свечения). См. Время жизни возбужденного состояния

Допплера эффект 29, 87

Единицы измерения в спектроскопии 10—12

Естественная ширина спектральных полос. См. Уширение спектральных полос, ширина (полуширина)

Естественные колебательные координаты. См. Колебательные координаты естественные

Затухание осциллятора. См. Осциллятор затухающий

Зеемана явление 5

Зеркальной симметрии правило 76

Идентификация химических соединений. См. Применение спектроскопии для идентификации химических соединений

Излучение (испускание) света антистоксовое 76

— — — вынужденное 18, 36, 77

— — — интенсивность. См. Интенсивность излучения

— — — равновесное 14, 160, 161

— — — резонансное 85, 86

— — — спонтанное 18, 20, 22—24, 74—76

— — — стоксовое 76

— — — тепловое 14, 160, 161

Изобестическая точка 124, 125

Импульс отдачи 86, 87

— фотона 86

Инвариантность 24

Инверсная населенность уровней. См.

Населенность энергетических уровней инверсная

Индукционные межмолекулярные взаимодействия. См. Межмолекулярные взаимодействия индукционные

Интеграл поглощения (абсорбции) 34 — перекрывания 72, 105

Интегральная интенсивность. См. Интенсивность интегральная

Интенсивность излучения 21, 31, 32, 36

— комбинационного рассеяния 62—65 — поглощения 31—36, 55—57, 72, 77—79

— спектральной полосы 25—36, 62—65, 98—100

— — — интегральная 34—36

Источники излучения 163

Квадрупольный момент 88

Квазипругая постоянная 20, 46, 52—54

Квантование момента количества движения 16, 42, 80

— проекции механического (магнитного) момента 16, 65, 80, 85

— энергии 38—40, 47—49, 66, 81, 85

Квантовое число вращательное 42—45

— — — колебательное 47—50

— — — магнитное 16, 81, 85

— — — момента количества движения 16, 65—67

— — — проекции механического момента 16, 65

— — — орбитальное 65

— — — спиновое 65, 66, 72, 81, 84, 85

Квантовые законы 6—8, 15, 16, 37—40, 42—44, 47—50, 65—67, 81, 85
 — постулаты 5—7
 Квантовый выход свечения 75, 76
 Кинетическая энергия. См. Энергия кинетическая
 Колебания ангармоничные 48, 49
 — антисимметричные 58, 59
 — валентные 57—59
 — вырожденные 58
 — гармонические 46, 47
 — деформационные 57—59
 — молекулы 45—65
 — невырожденные 58, 59
 — нормальные 53—55
 — осциллятора 20, 47
 — полносимметричные 58
 — симметричные 58, 59
 — характеристические 113, 114
 Колебательная энергия. См. Энергия колебательная
 Колебательное квантовое число. См. Квантовое число колебательное
 Колебательные координаты естественные 52, 114
 — нормальные 53, 54, 114
 Колебательные спектры. См. Спектры колебательные
 Комбинационное рассеяние света антистоксовое 8, 9, 61—63
 — — —, интенсивность. См. Интенсивность рассеяния
 — — —, стоксовское 8, 9, 61—63
 — — —, явление 9, 59—61
 Контур спектральных полос 25—31, 108—110
 Координационные числа в жидкости 109, 113
 Коэффициент отражения. См. Отражение света
 — поглощения. См. Единицы измерения в спектроскопии
 — Эйнштейна. См. Эйнштейна коэффициент
 — экстинкции. См. Единицы измерения и спектроскопии
 Кравца интеграл поглощения. См. Интеграл поглощения (абсорбции)
 Кривая потенциальной энергии. См. Функция потенциальной энергии

Лазер 36, 163

Люминесценция 74—77

Магнитное квантовое число. См. Квантовое число магнитное

Магнитный момент 80, 81, 84, 85

Магнитный резонанс — протонный (ПМР) 82, 83

— — — электронный (ЭПР) 84, 85

— — — ядерный (ЯМР) 79—83

Максвелла—Больцмана закон 29, 43

Матричный элемент 15, 21, 22

Масса приведенная 42, 46, 47, 52—54

Межмолекулярные взаимодействия ван-дер-Ваальсовские 100, 102—105

— — —, водородная связь 101, 106—108

— — — дисперсионные 100, 105

— — — донорно-акцепторные 101, 106, 120, 123

— — — индукционные 100

— — —, механизмы проявления в спектрах 89—93, 96—110, 126—132

— — — ориентационные 100, 102, 103

— — — специфические 79, 100, 101, 106—108

— — — универсальные 100, 101, 103—106, 128

Мессбауэра эффект 85—88

Методика спектроскопии, градуировка спектрометров 152, 153

— — —, определение коэффициента поглощения 151

— — —, определение толщины кювет 148—150

— — —, приготовление образцов 148, 149

Механика колебаний молекул 55, 103

Молекулы двухатомные 41—44, 46—51, 59—63, 65—71, 127

— линейные 15, 45, 51, 58, 71

— многоатомные 44, 45, 51—59, 71—79

— нелинейные 15, 51, 58

— полусложные 74

— простые 74

— с гомеополарной связью 64, 65

— с ионной связью 57, 64

— сложные 74

Момент дипольный. См. Дипольный момент молекулы

— инерции 42—45, 50, 123

— квадрупольный. См. Квадрупольный момент

— количества движения 16, 25, 65, 80

— магнитный. См. Магнитный момент

— перехода 15, 21, 22

Монохроматор, апертура 137, 138

—, аппаратная функция 143, 144

—, дисперсия линейная (угловая) 136, 164

—, относительное отверстие 137

—, призмный 134, 135

—, разрешающая способность 136, 137

—, светосила 137, 158

— с дифракционной решеткой 134, 135

—, спектральная ширина щели 136, 147

—, устройство 134—136

Морзе формула 48
 — постоянная 48
 Мощность излучения спектральная 32
 — поглощения спектральная 32
 Мультиплетность 65—67, 72, 74
 Нарушение универсального соотношения. См. Универсальное соотношение между спектрами поглощения и излучения
 Нарушенное полное внутреннее отражение. См. Отражение света
Населенность (заселенность) энергетических уровней инверсная 36
 — — — — — неравновесная 13, 14
 — — — — — равновесная 13, 14, 161
 Нормальные энергетические состояния. См. Энергетические уровни молекул нормальные (основные)
 Нормальные колебания. См. Колебания нормальные
 — колебательные координаты. См. Колебательные координаты нормальные
 Обертоны 49, 50
 Оператор дипольного момента 21, 92
 — энергии. См. Гамильтониан
 Операции симметрии. См. Симметрия, операции
 Оптимальное значение оптической плотности. См. Спектрометрия при оптимальных условиях
 — скорости сканирования. См. Спектрометрия при оптимальных условиях
 — спектральной ширины щели. См. Спектрометрия при оптимальных условиях
 Оптическая плотность. См. Единицы измерения в спектроскопии
 Оптические материалы 163, 164
 Оптическое возбуждение. См. Возбуждение молекул оптическое
 Ориентационные межмолекулярные взаимодействия. См. Межмолекулярные взаимодействия ориентационные
 Оси симметрии. См. Симметрия, поворотные оси
 Основная частота. См. Частота основная (фундаментальная)
 Основное энергетическое состояние. См. Энергетические уровни молекул нормальные (основные)
 Основной тон 50
Осциллятор ангармонический 48—50
 — гармонический
 — квантовый 47—49
 — классический 20, 21, 28, 35, 46, 56, 60, 61

Отнесение спектральных полос 40, 111—115
 Относительное отверстие монохроматора. См. Монохроматор, относительное отверстие
 Отношение сигнал/шум. См. Спектрометрия при оптимальных условиях
 Отражение света 153, 154
 Отрицательное поглощение. См. Поглощение света отрицательное
 Перенос заряда внутримолекулярный 79
 — — межмолекулярный 79, 120
Переходы квантовые безызлучательные 6, 7, 67, 75
 — — радиационные (оптические) 6, 7, 39, 43, 66, 74, 78, 101—105
 — — с переносом заряда 79, 120
 Планка формула 18, 160, 161
 Плоскости симметрии. См. Симметрия, плоскости
 Поворотные оси. См. Симметрия, поворотные оси
Поглощение света, интенсивность. Интенсивность поглощения
 — — отрицательное 36
 — — резонансное 86, 87
 Показатель преломления 94—100, 153, 154
 — поглощения 153, 154
Поле световой волны (световое поле) в газовой фазе 20, 33
 — — — в конденсированной среде 91—93, 95
 — — —, напряженность 20, 60, 92
 — — — среднее 92, 95
 — — — эффективное (локальное) 91, 92
 Полносимметричное колебание. См. Колебания полносимметричные
 Полуширина спектральной полосы. См. Уширение спектральных полос, ширина (полуширина)
Поляризуемость молекулы в возбужденном состоянии 121, 122
 — — в основном состоянии 60, 91, 121
 Потенциал ионизации. См. Энергия ионизации (потенциал)
 — межмолекулярного взаимодействия. См. Энергия межмолекулярного взаимодействия (потенциал)
 Потенциальная кривая. См. Функция потенциальной энергии
 — энергия. См. Энергия потенциальная
 Потенциальный барьер 108, 127—129
 Поток радиации 11, 33, 95, 159
Правила отбора, альтернативный запрет 59, 63

— по вращательному квантовому числу 43, 51
 — по закону квантования момента количества движения и его проекций 25, 66, 81, 85
 — по колебательному квантовому числу 48, 49
 — по симметрии 24, 59
 Приемники радиации 163
 Приемно-усилительная система спектрометра. См. Спектрометр, приемно-усилительная система
 Призма. См. Диспергирующие элементы
 Призмный монохроматор. См. Монохроматор призмный
 Применение спектроскопии — для идентификации химических соединений 88, 111, 124
 — для изучения молекулярного строения и свойств конденсированных веществ 126—132
 — для исследования природы химической связи и межмолекулярных сил 103—108, 116—118, 128
 — для определения структуры и свойств молекул и комплексов 111—115, 118—123
 — для целей качественного и количественного анализа 124—126
 Принцип неопределенности 26
 — соответствия 20, 21, 23
 Пропускание. См. Единицы измерения в спектроскопии
 Протонный магнитный резонанс. См. Магнитный резонанс протонный
 Равновесная конфигурация ядер 52, 58, 159
 Равновесное межъядерное расстояние 41, 42, 46—48, 66—71, 104
 — распределение молекул по уровням. См. Населенность (заселенность) энергетических уровней равновесная
 Радиационные переходы. См. Переходы квантовые радиационные (оптические)
 Разрешающая способность монохроматора. См. Монохроматор, разрешающая способность
 Распределение электронной плотности 15, 79, 113
 Рассеяние света комбинационное. См. Комбинационное рассеяние света
 — неупругое 9, 59, 60
 — релеевское 8, 9, 61
 — упругое 8, 61
 Расщепление спектральных полос 13, 83—85

Регистрирующее устройство спектрометра. См. Спектрометр, регистрирующее устройство
 Рекомендуемые условия регистрации спектров. См. Спектрометрия при оптимальных условиях
 Релаксация межмолекулярная 75, 108, 130—132, 156, 157
 — спин-спиновая 81, 82
 — спин-решеточная 81, 82
 Ротатор (волчок) асимметричный 44, 45
 — симметричный 41—44
 — сферический 44, 45

Светосила монохроматора. См. Монохроматор, светосила
 Связь между коэффициентами Эйнштейна. См. Эйнштейна коэффициенты, связь между коэффициентами
 Связь между спектроскопическими макро- и микросвойствами вещества. См. Эйнштейна коэффициенты, связь между спектроскопическими макро- и микросвойствами вещества
 Сила осциллятора 35, 36, 78, 79, 98—100, 118
 Силовая постоянная. См. Квазиупругая постоянная
 Симметрия аксиальная 65
 — волновых функций 24, 71
 — колебаний 58
 — молекул 159, 160
 —, операции 24, 66, 71, 159, 160
 —, плоскости 160
 —, поворотные оси 160
 — равновесной конфигурации 159
 —, центр 160
 —, элементы 159, 160
 Синглетное состояние. См. Энергетические уровни молекул синглетные
 Сканирование спектра. См. Спектрометр, сканирование спектра
 Скорость сканирования. См. Спектрометр, скорость сканирования
 Снятие вырождения 13, 80, 81, 84, 85
 Сольватохромия (сольватифлюорохромия) 89, 90, 101—106, 120—122, 127—132
 Спектроскопная мощность излучения. См. Мощность излучения спектроскопная
 Спектральная мощность поглощения. См. Мощность поглощения спектральная
 Спектральная плотность радиации 18, 19, 33—35, 95
 Спектральная чувствительность приемника радиации 136, 163
 — — спектрометра 138

- Спектральные области 9, 10
 Спектрограф 133, 134
 Спектрометр двухлучевой 140, 141
 — магнитного резонанса 141
 — однолучевой 139, 140
 —, оптическая часть (монокроматор) 134—138, 143
 —, основные узлы 134
 —, приемно-усилительная система 138, 139, 145
 —, регистрирующее устройство 134
 — с интерференционной селективной амплитудной модуляцией (СИСАМ) 158
 —, сканирование спектра 145
 —, скорость сканирования 145—147
 —, фурье 158
 Спектрометрия интерференционная 157, 158
 — лазерная 65, 156, 157
 — по нарушенному полному внутреннему отражению 154, 155
 — по отражению 153, 154
 — по пропусканию 11, 12, 140, 141, 155
 — при оптимальных условиях 142—148
 — скоростная 156
 Спектроскопия лазерная 36, 77, 156, 157
 — межмолекулярных взаимодействий 89—110
 — молекул 37—88
 — оптическая 10
 — радиочастотная 9
 — рентгеновская 10
 —, γ -спектроскопия 10
 — ядерная 85—88
 Спектры вращательные 41—45
 — излучения 8, 27, 67, 74—77
 — инфракрасные 45—59
 — квазилинейчатые 74, 133
 — колебательные 45—65
 — магнитного резонанса 79—85
 — линейчатые 74, 133
 — мессбауэровские 85—88
 — поглощения 8, 39, 43, 47—50, 68—71
 — рассеяния 8, 9, 59—65
 — сплошные 73, 74
 — структурные 70, 73, 74
 — ультрафиолетовые 65—79
 — электронные 65—79, 90, 97, 105
 — ядерного квадрупольного резонанса 88
 Спин электрона 13, 65—67, 72, 74, 84
 — ядра 80, 81, 88
 Статистическая сумма 125, 126
 Стационарные состояния 6, 7, 15, 16
 Степень вырождения (статистический вес) 12, 13, 16, 58, 65—67, 81, 84, 85
 Стокса закон 76
 Структурно-спектроскопическая задача. См. Применение спектроскопии для определения структуры и свойств молекул и комплексов
 Теория взаимодействия света с молекулами в газовой фазе 25—79
 — — — в конденсированной среде 79—110, 126—132
 — — — квантовая 19—24, 65—67, 81, 84, 85
 — — — классическая 19—24, 35, 56, 60, 61
 Техника спектроскопии, фотографические методы 133, 134
 —, фотоэлектрические методы 134—141
 Точность измерений 142
 Триплетное состояние. См. Энергетические уровни молекул триплетные
 Умова—Пойтинга вектор 33, 95
 Универсальное соотношение между спектрами поглощения и излучения 76, 77
 Усиление света 36
 Уширение спектральных полос (линий) в газовой фазе 25—31, 161, 162
 — — — в жидкой фазе 106—110
 — — — доплеровское 29—30
 — — — естественное 25—28
 — — — поворотно-релаксационное 108
 — — — ударное 30, 31
 — — — флуктуационное 108—110
 — — —, ширина (полуширина) 26—31, 108—110
 Флешфотолиз 155, 156
 Форма нормального колебания 53—55, 113
 Фотодиссоциация молекул 48—50, 67, 69, 118
 Функция дипольного момента 56, 61, 103, 104
 — поляризуемости 60, 103, 104
 — потенциальной энергии 40, 41, 47, 68—71, 103—105
 Фурье преобразования 161, 162
 Фурье-спектрометр. См. Спектрометр, фурье
 Фурье-спектроскопия. См. Спектрометрия интерференционная
 Характеристические колебания. См. Колебания характеристические — частоты. См. Частота характеристическая

Характеристичность спектров по интенсивности 114, 115
— по частоте 115
Химический сдвиг 83
Хромофорные группы 115

Центр симметрии. См. Симметрия, центр

Частота гармоническая 47—50
— колебания 45—65, 89, 104
— основная (фундаментальная) 49, 50
— перехода квантового 7, 38, 43, 50, 61, 70, 81, 85
— спектральной полосы 39, 61, 73, 82, 97, 109
— характеристическая 113—115
Четырехуровневая схема энергетических состояний 101—103

Ширина спектральной полосы. См. Уширение спектральных полос (линий), ширина (полуширина)
Шкала электромагнитных волн 10
Штарка эффект 5

Эйнштейна коэффициент для вынужденного излучения 18, 19, 36, 94
— для поглощения 18, 19, 21, 31, 36, 94, 98
— для спонтанного излучения 18, 19, 21, 27, 94, 99
—, связь между коэффициентами 19, 94, 161
—, связь между спектроскопическими макро- и микросвойствами вещества 95—100
Экранирования постоянная 82, 83, 108
Электронный парамагнитный резонанс. См. Магнитный резонанс электронный (парамагнитный)

Электрооптика колебаний молекул 55—57, 103

Электрооптические параметры 56, 57, 62—64, 104

Элементы симметрии. См. Симметрия, элементы

Энергетические уровни молекул вырожденные 12, 65—67, 74

— невырожденные 12, 66, 74

— неустойчивые 40, 41, 67

— нормальные (основные) 6

— равновесные 102, 103

— синглетные 65—67, 74

— триплетные 65—67, 74, 156

— устойчивые 40, 41, 67

— франк-кондоновские 102, 103

Энергия взаимодействия движений в молекуле 37, 40, 41, 52, 53

— вращательная 37—39, 41—44

— диссоциации 41, 47—50, 67, 70, 91, 92, 118, 119

— ионизации (потенциал) 79, 91, 92, 120

— кинетическая 42, 52—54

— колебательная 37—40, 45—55, 68—77

— межмолекулярного взаимодействия (потенциал) 91—94, 102—106, 126

— потенциальная 40, 45—48, 52—54, 67—73, 104

— сродства к электрону 79, 120

— электронная 37—39, 65—79, 105

Эффективное поле световой волны. См. Поле световой волны эффективное (локальное)

Эффективный заряд 56, 57, 104

Ядерная спектроскопия. См. Спектроскопия ядерная

Ядерный квадрупольный резонанс 88

— магнитные резонанс. См. Магнитный резонанс ядерный

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
РАЗДЕЛ I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СПЕКТРОСКОПИИ	5
Глава 1. Предмет «Молекулярная спектроскопия»	—
§ 1.1. Краткий исторический очерк развития спектроскопии (5).	
§ 1.2. Стационарные состояния, уровни энергии и переходы между ними (6).	
§ 1.3. Спектры поглощения, излучения и рассеяния (8).	
§ 1.4. Разделы спектроскопии, спектроскопические единицы измерения (9).	
Глава 2. Основные характеристики энергетических уровней и молекулярных систем	12
§ 2.1. Невырожденные и вырожденные уровни энергии (12).	
§ 2.2. Населенность энергетических уровней (13).	
§ 2.3. Физико-химические свойства молекул в различных стационарных состояниях (15).	
§ 2.4. Квантование моментов количества движения и их проекций (16).	
Глава 3. Вероятности переходов между уровнями энергии и правила отбора	17
§ 3.1. Вероятности поглощения и излучения. Спонтанные и вынужденные переходы (17).	
§ 3.2. Связь между коэффициентами Эйнштейна для случая изолированных молекул и дискретных уровней (18).	
§ 3.3. Классическая и квантовая теории поглощения и излучения (19).	
§ 3.4. Длительность возбужденного состояния (22).	
§ 3.5. Физический смысл правил отбора для электрических дипольных переходов (24).	
Глава 4. Форма, положение и интенсивность полос в молекулярных спектрах	25
§ 4.1. Естественная ширина уровней энергии. Контуры спектральных линий и полос (25).	
§ 4.2. Факторы, обуславливающие уширение спектральных линий и полос в газовой фазе (29).	
§ 4.3. Спектральные плотности коэффициентов Эйнштейна. Мощности поглощения и испускания (31).	
§ 4.4. Связь между коэффициентом поглощения и спектральной плотностью коэффициента Эйнштейна для случая изолированных молекул (32).	
§ 4.5. Интегральная интенсивность спектральных полос. Сила осциллятора (34).	
§ 4.6. Отрицательный коэффициент поглощения. Явления усиления и генерации света веществом (36).	

РАЗДЕЛ II. ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ МОЛЕКУЛ	37
Глава 5. Виды движения в молекуле и типы молекулярных спектров	—
§ 5.1. Разделение энергии молекулы на части и основные типы спектров (37). § 5.2. Природа вращательных, колебательных и электронных спектров (38). § 5.3. Зависимость электронной энергии от расстояния между ядрами. Кривые потенциальной энергии (40).	
Глава 6. Вращательное движение и вращательные спектры молекул	41
§ 6.1. Вращательные спектры двухатомных молекул (41). § 6.2. Вращательные спектры многоатомных молекул (44).	
Глава 7. Колебательное движение и инфракрасные колебательные спектры молекул	45
§ 7.1. Колебания двухатомных молекул. Спектры гармонического и ангармонического осцилляторов (45). § 7.2. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул (50). § 7.3. Колебания многоатомных молекул. Понятие о нормальных колебаниях (51). § 7.4. Механика и электрооптика колебаний. Интенсивности инфракрасных полос (55). § 7.5. Классификация нормальных колебаний по форме и симметрии (57).	
Глава 8. Спектры комбинационного рассеяния	59
§ 8.1. Физика явления комбинационного рассеяния. Спектры двухатомных молекул (59). § 8.2. Стоксовские и антистоксовские спектры комбинационного рассеяния (62). § 8.3. Спектры комбинационного рассеяния многоатомных молекул (63). § 8.4. Сравнительные характеристики спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения (64).	
Глава 9. Электронные спектры поглощения и излучения молекул	65
§ 9.1. Электронные состояния и спектры двухатомных молекул (65). § 9.2. Принцип Франка — Кондона для внутримолекулярных процессов (68). § 9.3. Электронные спектры поглощения многоатомных молекул (71). § 9.4. Люминесценция, флуоресценция, фосфоресценция. Стимулированное излучение (74). § 9.5. Классификация электронных переходов в молекулах (77).	
Глава 10. Спектры магнитного резонанса	79
§ 10.1. Физика явления магнитного резонанса (79). § 10.2. Спектры ядерного магнитного резонанса. Понятие о химическом сдвиге (81). § 10.3. Спектры электронного парамагнитного резонанса (84).	
Глава 11. Мессбауэровские спектры и спектры ядерного квадрупольного резонанса	85
§ 11.1. Физика явления и условия наблюдения мессбауэровских спектров (85). § 11.2. Природа спектров ядерного квадрупольного резонанса (88).	
РАЗДЕЛ III. ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ	89
Глава 12. Молекулярные спектры и межмолекулярное взаимодействие	89
§ 12.1. Спектроскопические проявления межмолекулярных сил (89). § 12.2. О двух сторонах проявления межмолекулярных взаимодействий в спектрах молекул (90). § 12.3. Связь между коэффициентами Эйнштейна для конденсированной среды и широких уровней (94). § 12.4. Связь между коэффициентом поглощения и коэффициентом Эйнштейна в случае конденсированной среды (95). § 12.5. Общие выражения для силы осциллятора, абсолютной интенсивности и длительности возбужденного состояния (98).	

Глава 13. Общие закономерности влияния межмолекулярных сил на спектроскопические свойства молекул	100
§ 13.1. Классификация основных видов межмолекулярных взаимодействий (100). § 13.2. Принцип Франка—Кондона для межмолекулярных процессов (101). § 13.3. Спектроскопия универсальных межмолекулярных взаимодействий (103). § 13.4. Спектроскопия водородной связи (106). § 13.5. Факторы, обуславливающие уширение колебательных полос в жидкой фазе вещества (108).	
РАЗДЕЛ IV. ОСНОВНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	111
Глава 14. Спектроскопическое изучение строения молекул и природы химической связи	—
§ 14.1. Методы решения структурно-спектроскопических задач (111). § 14.2. Понятие о характеристичности спектров и его использование (113). § 14.3. Спектры и природа химической связи (116).	
Глава 15. Спектроскопическое определение физико-химических параметров молекул	118
§ 15.1. Энергетические характеристики молекул (118). § 15.2. Электрические и оптические характеристики молекул (120). § 15.3. Структурные характеристики молекул и комплексов (122).	
Глава 16. Спектроскопическое изучение свойств и строения конденсированных веществ	124
§ 16.1. Применение спектроскопии для целей качественного и количественного анализа (124). § 16.2. Спектры и термодинамические свойства вещества (125). § 16.3. Изучение молекулярной динамики и природы межмолекулярных сил (126). § 16.4. Изучение молекулярного строения конденсированных веществ (129).	
РАЗДЕЛ V. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ И МЕТОДИКИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	133
Глава 17. Техника молекулярной спектроскопии	—
§ 17.1. Фотографические и фотоэлектрические методы регистрации спектров. Основные узлы современного фотоэлектрического спектрометра и их назначение (133). § 17.2. Монохроматор и его основные параметры (134). § 17.3. Характеристики приемно-усилительной системы (138). § 17.4. Принципы однолучевого и двухлучевого методов регистрации спектров поглощения (139). § 17.5. Особенности конструкции спектрометра магнитного резонанса (141).	
Глава 18. Виды искажений спектров фотоэлектрическим спектрометром и способы их уменьшения	142
§ 18.1. Воспроизводимость и точность спектрометра (142). § 18.2. Понятие об аппаратной функции монохроматора и систематических искажениях. Случайные искажения (143). § 18.3. Понятие о скорости сканирования и временных искажениях (145). § 18.4. Рекомендуемые условия, обеспечивающие оптимальную регистрацию спектров с помощью фотоэлектрического спектрометра (146).	
Глава 19. Методика молекулярной спектроскопии	148
§ 19.1. Объекты исследования и методика приготовления образцов (148). § 19.2. Некоторые способы определения толщины кювет и значений коэффициентов поглощения (150). § 19.3. Градуировка спектрометров по длинам волн, пропусканию и квантовой чувствительности (152).	

Глава 20. Новые и специальные методы молекулярной спектроскопии	153
§ 20.1. Спектроскопия по отражению. Спектроскопия по нарушенному полному внутреннему отражению (НПВО) (153). § 20.2. Флешфотоллиз. Скоростная спектрометрия. Лазерная спектроскопия (155). § 20.3. Новые принципы спектрометрии (157).	
<i>Приложение I. Вывод закона Бугера</i>	159
<i>Приложение II. Свойства симметрии молекул</i>	—
<i>Приложение III. Вывод формулы Планка по Эйнштейну</i>	160
<i>Приложение IV. О преобразованиях Фурье</i>	161
<i>Приложение V. Источники излучения, приемники радиации, оптические материалы, диспергирующие элементы</i>	163
Рекомендуемая литература	165
Символы и обозначения	168
Предметный указатель	172

Бахшиев Николай Григорьевич

Введение в молекулярную спектроскопию

Редактор *И. П. Муликовская*

Техн. редактор *Г. С. Орлова*

Корректоры: *С. К. Школьников,*
Г. Н. Гуляева

М-03601. Сдано в набор 23 XI 1973 г. Подписано
к печати 18 VI 1974 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆.
Бум. тип. № 3. Печ. л. 11,5. Уч.-изд. л. 12,10.
Бум. л. 5,75. Тираж 5830 экз. Заказ № 90.
Цена 62 коп.

Издательство ЛГУ им. А. А. Жданова
199164, Ленинград, Университетская наб., 7/9.

Ленинградская типография № 8
«Союзполиграфпрома» при Государственном
комитете Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
190000, г. Ленинград, Прачечный пер., д. 6.

Отпечатано ЦКФ ВМФ. Заказ 1733

