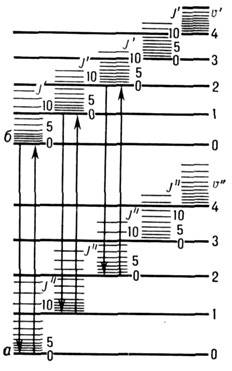
**Введение**

**Целью данной исследовательской работы является ознакомление с такими понятиями как мультиплетность спектров, молекулярные спектры и правила отбора. При этом все эти три понятия взаимосвязаны. Например без правил отбора невозможно понять почему вещества так или иначе поглощают или не поглощают свет, падающий на них, почему происходит расщепление спектральных линий при облучении. Помимо вышеупомянутых тем, затрагиваются так же и другие темы для того, чтоб объяснить физическую природу процессов, например, почему и как спин электрона влияет на мультиплетность спектров.**

**2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ**

Спектры поглощения, испускания или рассеяния, возникающие при квантовых переходах молекул из одного энергетического состояния в другое. Молекулярные спектры определяются составом молекулы, её структурой, характером химической связи связи и взаимодействием с внешними полями (и, следовательно, с окружающими её атомами и молекулами). Наиболее характерными получаются молекулярные спектры разреженных молекулярных газов, когда отсутствует уширение спектральных линий давлением: такой спектр состоит из узких линий с доплеровской шириной.

**

**Рис. 1. Схема уровней энергии двухатомной молекулы:** a **и** б **-электронные уровни; *v***'**и*****v***'' **- колебательные** **квантовые числа;** J' **и** J***''* - вращательные квантовые** **числа**.

В соответствии с тремя системами уровней энергии в молекуле - электронной, колебательной и вращательной (рис. 1), молекулярные спектры состоят из совокупности электронных, колебательных и вращательных спектров и лежат в широком диапазоне электромагнитных волн - от радиочастот до рентгеновской области спектра. Частоты переходов между вращательными уровнями энергии обычно попадают в микроволновую область (в шкале волновых чисел 0,03-30 см-1), частоты переходов между колебательными уровнями -в ИК-область (400-10 000 см-1), а частоты переходов между электронными уровнями - в видимую и УФ-области спектра. Это разделение условное, так как часто вращательные переходы попадают и в ИК-область, колебательные переходы - в видимую область, а электронные переходы - в ИК-область. Обычно электронные переходы сопровождаются и изменением колебательной энергии молекулы, а при колебательных переходах изменяется и вращательная энергия. Поэтому чаще всего электронный спектр представляет собой системы электронно-колебательных полос, причём при высоком разрешении спектральной аппаратуры обнаруживается их вращательная структура. Интенсивность линий и полос в молекулярных спектрах определяется вероятностью соответствующего квантового перехода. Наиболее интенсивные линии соответствуют переходу, разрешённому правилами отбора

**1) Электронные спектры**. Чисто электронные молекулярные спектры возникают при изменении электронной энергии молекул, если при этом не меняются колебательной и вращательной энергии. Электронные молекулярные спектры наблюдаются как в поглощении (спектры поглощения), так и в испускании (спектры люминесценции). При электронных переходах обычно изменяется электрический дипольный момент молекулы. Электрический дипольный переход между электронными состояниями молекулы типа симметрии *Г*' *и Г*'' разрешён, если прямое произведение *Г*' *X Г*'' содержит тип симметрии, по крайней мере одной из компонент вектора дипольного момента d. B спектрах поглощения обычно наблюдают переходы из основного (полносимметричного) электронного состояния в возбуждённые электронные состояния. Очевидно, что для осуществления такого перехода типы симметрии возбуждённого состояния и дипольного момента должны совпадать. Tак как электрический дипольный момент не зависит от спина, то при электронном переходе спин должен сохраняться, т. е. разрешены только переходы между состояниями с одинаковой мультиплетностью . Это правило, однако, нарушается для молекул с сильным спин-орбитальным взаимодействием, что приводит к интеркомбинационным квантовым переходам. В результате таких переходов возникают, например , спектры фосфоресценции, которые соответствуют переходам из возбуждённого триплетного состояния в основное синглетное состояние.

Молекулы в различных электронных состояниях часто имеют разную геометрическую симметрию. В таких случаях условие *Г*' *X Г*'' *Г*d должно выполняться для точечной группы низкосимметричной конфигурации. Однако при использовании перестановочно-инверсионной (ПИ) группы такая проблема не возникает, т. к. ПИ группа для всех состояний может быть выбрана одинаковой.

Симметрия структурно-нежестких молекул описывается так называемой перестановочно-инверсионной группой, включающей группу перестановок тождеств. ядер и группу инверсии, состоящую из тождеств. операции и операции инверсии. Число элементов перестановочно-инверсионной группы обычно весьма велико, однако если в молекуле выделить жесткие фрагменты, например метильные группы, аминогруппы, то это число значительно сокращается*.*

Для линейных молекул симметрии Сху тип симметрии дипольного момента *Г*d = *S+*(dz ) + *P*(dx, dy), поэтому для них разрешены только переходы *S+→ S+*,*S-→ S- ,**P→* *P* и так далее с дипольным моментом перехода, направленным по оси молекулы, и переходы *S+→P , P → D* и т. д. с моментом перехода, направленным перпендикулярно оси молекулы.

Вероятность В электрического дипольного перехода с электронного уровня т на электронный уровень п, просуммированная по всем колебательно-вращательным уровням электронного уровня т, определяется формулой:

*Bmn= (8π3/3h2) 2* (1)

где *Mmn = ∫ ψen dψem dτe  = ‹ ψem │d│ ψen ›* (2)

―матричный элемент дипольного момента для перехода n → m, Ψеп и Ψem ― волновые функции электронов. Интегральный коэффициент поглощения, который можно измерить экспериментально, определяется выражением

*∫ν K ν dν = Nm Bmn hνnm = Nm νnm ││2* (3)

где Nm - число молекул в нач. состоянии m, vnm - частота перехода т→ п. Часто электронные переходы характеризуются силой осциллятора

*fnm = Bmn* (4)

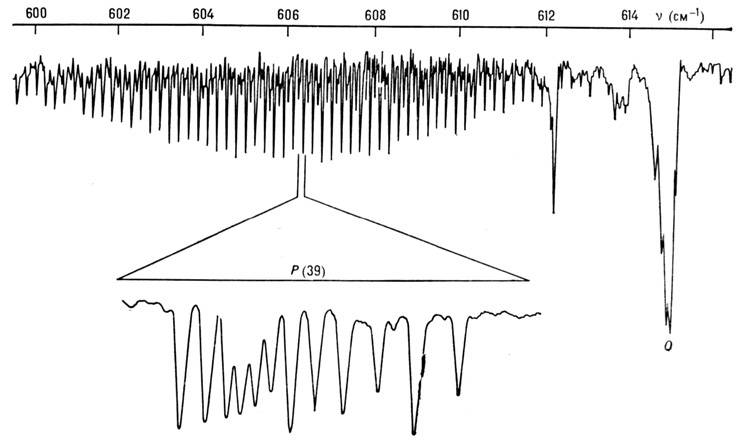
где е и те - заряд и масса электрона соответственно. Для интенсивных переходов fnm ~1. Из (1) - (4) определяется среднее время жизни возбуждённого состояния:

*τn*=

Эти формулы справедливы также и для колебательного и вращательного переходов (в этом случае следует переопределить матричные элементы дипольного момента). Для разрешённых электронных переходов обычно коэффициенты поглощения на несколько порядков больше, чем для колебательного и вращательного переходов. Иногда коэффициент поглощения достигает величины ~103-104 см-1 атм-1, т. е. электронные полосы наблюдаются при очень низких давлениях (~10-3- 10-4 мм рт. ст.) и малых толщинах (~10-100 см) слоя вещества. [1, c. 201]

**2) Колебательные спектры** наблюдаются при изменении колебательной энергии (электронная и вращательная энергии при этом не должны меняться). Нормальные колебания молекул обычно представляют как набор невзаимодействующих гармонических осцилляторов. Если ограничиться только линейными членами разложения дипольного момента d (в случае спектров поглощения) или поляризуемости *a* (в случае комбинационного рассеяния) по нормальным координатам Q**k**, то разрешёнными колебательными переходами считаются только переходы с изменением одного из квантовых чисел *ν* **k** на единицу. Таким переходам соответствуют основные колебательные полосы, они в колебательных спектрах наиболее интенсивны.

Основные колебательные полосы линейной многоатомной молекулы, соответствующие переходам из основного колебательного состояния, могут быть двух типов: параллельные полосы, соответствующие переходам с дипольным моментом перехода, направленным по оси молекулы, и перпендикулярные полосы, отвечающие переходам с дипольным моментом перехода, перпендикулярным оси молекулы. Спектр основных полос поглощения молекулы типа симметричного волчка также состоит из параллельных и перпендикулярных полос, но вращательная структура этих полос более сложная. Разрешённые колебательные полосы обозначают v***k***. Интенсивность полосы v***k*** зависит от квадрата производной (дd/дQк)2 или (д*a/*дQ***k****)2*. Если полоса соответствует переходу из возбуждённого состояния на более высокое, то её называют горячей.



***Рис. 2. ИК-полоса поглощения* v*4 молекулы SF6, полученная на Фурье-спектрометре с разрешением 0,04 см-1; нише показана тонкая структура линии* Р*(39), измеренная на диодном лазерном спектрометре с разрешением 10-4 см-1.***

При учёте ангармонизма колебаний и нелинейных членов в разложениях d и *a* по Q**k** становятся вероятными и переходы, запрещённые правилом отбора по *u****k***. Переходы с изменением одного из чисел *v****k*** на 2, 3, 4 и т. д. называются обертонными (*Δv****k*** *=2* - первый обертон, *Δv****k*** *=3* - второй обертон и т. д.). Если при переходе изменяются два или более из чисел *u****k***, то такой переход наз. комбинационным или суммарным (если все *u*к увеличиваются) и разностным (если некоторые из *u****k*** уменьшаются). Обертонные полосы обозначаются *2*v**k***, 3*v**k**, ..., суммарные полосы v**k** + v**l***,* 2v**k** + vl и т. д., а разностные полосы v**k** - vl , 2v**k** - vl и так далее. Интенсивности полос *2u****k****,* v**k** + vl и v**k** - vl зависят от первых и вторых производных d по Q**k** (или *a* по Q**k**) и кубических коэффициентов ангармонизма потенциальной энергии; интенсивности более высоких переходов зависят от коэффициент более высоких степеней разложения d (или a) и потенциальной энергии по Q**k**.

Для молекул, не имеющих элементов симметрии, разрешены все колебательные переходы как при поглощении энергии возбуждения, так и при комбинационном рассеянии света. Для молекул, имеющих центр инверсии (напр., CO2, C2H4 и др.), переходы, разрешённые в поглощении, запрещены для комбинационном. рассеяния, и наоборот (альтернативный запрет). Переход между колебательными. уровнями энергии типов симметрии *Г1 и Г2* разрешён в поглощении, если прямое произведение *Г1 X Г2*содержит тип симметрии дипольного момента, и разрешён в комбинационном рассеянии, если произведение *Г1 X Г2* содержит тип симметрии тензора поляризуемости. Это правило отбора приближённое, т. к. оно не учитывает взаимодействия колебательные движения с электронным и вращательными движениями. Учёт этих взаимодействий приводит к возникновению полос, запрещённых согласно чисто колебательными правилам отбора. [1, c. 202]

**3) Вращательные спектры** формируются при квантовых переходах между вращательными уровнями энергии молекулы. Их наблюдают обычно в поглощении методами микроволновой спектроскопии, реже в испускании и комбинационном рассеянии. Для двухатомной и линейной многоатомной молекул вращательные спектры, обусловленные дипольными электрическими переходами (изменение вращательного квантового числа DJ = b1), состоят из линий с частотами

*ν = 2B(J+1) - 4DJ(J+1)3*

(В - вращательная, DJ - центробежная постоянные, DJ << B). Вращательный спектр состоит из почти эквидистантных линий, интервал между которыми примерно равен *2B*. Вращательный спектр молекул типа симметричного волчка также прост, в соответствии с правилами отбора для таких молекул *∆*J *= 0, , ∆*K = *0*, он состоит из линий с частотами

*ν = 2B(J+1) - 4DJ(J+1)3 - 2DJK(J+1)K2*

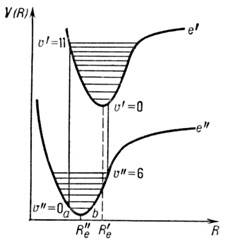
В отличие от спектров линейных молекул каждая J-линия в этом случае имеет так называемую K-структуру, соответствующую последнему члену в (6). Например, для NH3 DJK = -45 МГц и с высокочастотной стороны каждой J-линии наблюдаются K-линии, отстоящие от линии *с* K=*0* на *90(*J *+ 1)*K*2* МГц. Правило отбора ∆K=*О* нарушается при учёте колебательно-вращательного взаимодействия, ангармонизма и нежёсткости молекулы. Вращательные спектры молекул типа асимметричного волчка более сложны, так как изменения чисел Ка , Kc при квантовых переходах не ограничены правилами отбора. В отличие от молекул типа симметричного волчка, у которых единственная компонента дипольного момента направлена по оси симметрии, у молекул типа асимметричного волчка все 3 компоненты дипольного момента могут быть отличными от нуля. Переходы, осуществляемые при взаимодействии da , db , dc по главным осям инерции а, b, с с электрическим вектором поля излучения, называются переходами типа *"*a*", "*b*", "*с*"* соответственно. Эти переходы удовлетворяют след. правилам отбора по числам Ка, Кс (при условии Ка = Кс = J или J + 1): для переходов типа *"*а*" ∆*Kа *= 0, 2, 4, ...; ∆*Кc = *1,* *3, 5,* ...; для переходов типа *"*с*"* *∆*Ka *= 1, 3, 5, ...;* ∆Кc = *0, 2, 4*,...; для переходов типа *"* b*" ∆*Ka *= 1, 3, ...; ∆*Kc *= 1, 3, ...,* а также общим для всех переходов правилам *∆*J *=0, 1*. Эти правила отбора получаются только для жёсткого асимметричного волчка в результате применения D2-симметрии; для реальной нежёсткой молекулы они нарушаются. Для классификации вращательных переходов и соответствующих вращательных спектральных линий используются два способа. В первом указываются значения J, Ка , Кс обоих уровней, причём значения этих чисел для нижнего уровня всегда записываются справа. Например, *110 - 111* означает, что J' = 1, К'а = 1, K'c=0 для верхнего и J'' = 1, К''а = 1, К''с =1 для нижнего уровня. Этот способ обозначений обычно используется для молекул типа асимметричных волчков. Для молекул типа асимметричного волчка переходы с *∆*J = *-1, 0, +1* обозначаются латинскими буквами P, Q, R соответственно, а значения J и K указываются в скобках, направленный вращательный переход P (2,1) (в комбинационном рассеянии разрешены также переходы с *∆*J = *-2* и *+2*, которые обозначаются буквами О и S). При *∆*K > *0* значение *∆*K указывают (индексом слева вверху) буквами о, р, q, r, s для *∆*K = = *-2, -1, 0, +1, +2* соответственно.

Во вращательных спектрах обычно наблюдаются сотни и даже тысячи линий, из частот которых с высокой точностью (до 1 КГц) определяются величины вращательных и центробежных констант молекул, которые используются при построении потенциальных поверхностей молекул. В случае нежёстких молекул, имеющих несколько равновесных конфигураций, наблюдаются туннельные расщепления вращательных линий, по которым определяются высота и форма барьеров на потенциальной поверхности. [1, c.202]

**4) Колебательная структура электронных спектров**.

Поверхности потенциальной энергии и соответствующие им системы колебательных уровней различных электронных состояний могут существенно отличаться друг от друга, поэтому колебательная структура электронных переходов подчиняется довольно сложным правилам отбора и электронно-колебательный спектр сильно отличается от чисто колебательного. Тем не менее основные особенности колебательной структуры поддаются не только качественному , но и количественному анализу. Теоретической основой этого анализа является принцип Франка-Кондона, позволяющий предсказывать распределение интенсивностей полос колебательной структуры.

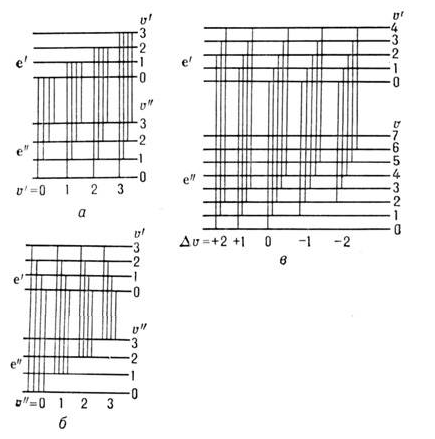
Рассмотрим переход между двумя электронными состояниями е' и е'' двухатомной молекулы, потенциал функции V(h) которых смещены друг относительно друга (рис. 3).



**Рис. 3. Схема электронных (**е' **и** е''**)и колебательных уровней энергии двухатомной молекулы и образование электронно-колебательных полос (**R''e , R'e **)в соответствии с принципом Франка - Кондона.**

Согласно принципу Франка - Кондона, при колебательном движении атомные ядра замедляются около поворотных точек (точки а и b на кривой е''), а между поворотными точками движутся значительно быстрее. Электронный переход происходит столь быстро, что за время перехода ядра остаются в тех же поворотных точках, и поэтому наиболее вероятный путь перехода должен быть вертикальным, при этом колебательное квантовое число может изменяться, вообще говоря, на любую величину.

Электронно-колебательная система полос двухатомной молекулы состоит из прогрессий и секвенций. Если все молекулы находятся в основном электронно-колебательном состоянии (е'' = *0*, *v*'' = *0*), то в спектре поглощения могут наблюдаться переходы из этого состояния на все возбуждённые состояния e'*v*''. Совокупность этих полос называется (v'' = 0)-прогрессией (рис. 4, а, б). Аналогично переходы из состояния сu'' *- 1* на все верхние состояния образуют (v'' *= 1)-*прогрессию и т. д. В то же время переходы из верх. состояния e'*v*'' на все нижние состояния (испускание) называют u''-прогрессиями. В гармоническом приближении для обоих состояний эти прогрессии состоят из равноотстоящих полос с частотами v0 + ω'v' (для u'-прогрессии) и v0 + ω''*v*'' (для *v''*-прогрессии). Если частоты колебания ω в верхнем, (ω*'*) и нижнем (ω*''*) состояниях отличаются не сильно, то переходы с одинаковым значением *∆v* = *v*' *- v*'' дают близкорасположенные полосы, которые составляют секвенцию (рис. 4, в).



**Рис. 4. Электронно-колебательные переходы, при которых образуются прогрессии (**а, б**) и секвенции** ( в**) электронных полос.** Секвенция (лат. sequentia — «последовательность»)

Обычно частоты (или волновые числа) электронно-колебательных. полос заносят в таблицу Деландра, которая строится таким образом: строки нумеруют значениями *v*', а столбцы - значениями *v*''; полосы по строке образуют *v*'-прогрессию, а полосы по столбцу - *v*''-npoгрессию. Если объединить клетки этой таблицы, содержащие наиболее интенсивные полосы кривой, то получается некоторая парабола, симметричная относительно главной диагонали таблицы; она называется параболой Кондона. Чем шире парабола Кондона, тем больше отличаются друг от друга потенциальные функции верхних и нижних электронных состояний.

В случае многоатомных молекул при электронном переходе одновременно изменяются квантовые числа нескольких колебаний. Поэтому полосы относят к многомерным прогрессиям и секвенциям, так как теперь для каждого колебания возможны серии прогрессий, соответствующие различным значениям квантовых чисел остальных колебаний.

В случае симметричных многоатомных молекул принцип Франка - Кондона ограничивает возможные переходы между колебательными уровнями энергии верхнего и нижнего электронных состояний. Согласно этому принципу, не только электронный переход е' → е'' должен быть разрешённым, но и так называемый фактор Франка - Кондона должен быть инвариантным относительно всех операций группы симметрии молекулы, то есть колебательные уровни *v*' и v'' должны относиться к одному и тому же типу симметрии. В частности, если все молекулы находятся в основном полносимметричном вибронном состоянии, то в спектре поглощения должны наблюдаться только прогрессии полос полносимметричных колебаний, а полосы всех остальных колебаний будут запрещёнными. Для антисимметричных колебаний *v****k*** типа A2, B1, А'' и т. д. уровни с чётным u**k** полносимметричны, а уровни с нечётным u**k** антисимметричны. Поэтому если переход осуществляется с некоторого уровня такого колебания, то будут разрешены только полосы секвенций с чётным *∆v****k*** *(*∆v***k*** = *0, 2, 4, ...).*

Эти правила, справедливые только в приближении Франка - Кондона, нарушаются, и многие из запрещённых переходов можно наблюдать. Главная причина нарушения принципа Франка - Кондона - электронно-колебательные взаимодействия, в результате которых приближение Борна - Оппенгеймера становится неприменимым. Кроме того, электронный дипольный момент перехода в этом случае зависит от нормальных координат. Эти обстоятельства приводят к тому, что правило отбора по типам симметрии вибронных уровней становится менее жёстким, а именно: дипольный переход между вибронными состояниями типов симметрии *Г*'еv и *Г*''еv разрешён, если прямое произведение *Г*'е*u X Г*''е*u* содержит тип симметрии по крайней мере одной из компонент электрического дипольного момента:

*Г'ev X Г''ev⊂Гd*

Это правило можно переформулировать: произведение волновых функций начального и конечного состояний *ψ\*u' ψu''* может быть неполно-симметричным по отношению к тем операциям симметрии, относительно которых неполно-симметрично произведение *ψ* e'*\*,* d *ψ* e''. Другими словами, запрещённый электронный или вибронный переход может стать активным, если типы симметрии *ψ \*u' yu''* и *ψ \**e'd *ψ* е'' совпадают.

В электронных спектрах молекул часто наблюдаются запрещённые электронно-колебательные полосы. Например, электронный переход B2u - A1g в молекуле бензола (точечная группа симметрии D6h), запрещённый по чисто электронному правилу отбора *Г'e X Г''e⊂Гd* , может происходить в соответствии с более точным правилом (8), если возбуждены колебания типов *B1*gиE*2*g*,* так как *y\**e'dz *y*е'' *и y\**e' dx,y *y*е'' относятся к типам симметрии B*1*g и E2g соответственно. Действительно, в спектре поглощения бензола наблюдается довольно сильная система полос около 2600 3041-23.jpgс колебательной структурой, характерной для перехода B2u - A 1g . [1, c.203]

**5) Вращательная структура колебательных спектров**. В газовой фазе при комнатной температуре вращательные уровни энергии молекул заселены в соответствии с распределением Больцмана. Поэтому изменение колебательной энергии сопровождается изменением вращательной энергии. Полосы поглощения двухатомных молекул состоят из двух ветвей, соответствующих переходам с ∆J = +*1*, ΔJ = *- 1*; (ΔJ = 0*)* запрещена.

Колебательные переходы высокосимметричных молекул часто запрещены по чисто колебательными правилам отбора, но их вращательная структура разрешается вследствие эффектов колебательно-вращательного взаимодействия. Например, в ИК-спектре поглощения метана (CH4) из четырёх основных полос v1(A1), v2(E), v3 и v4(F2) в соответствии с колебательными правилами отбора разрешены только полосы v3 и v4. Кориолисово взаимодействие колебания v2 с колебаниями v3 и v4 приводит к активизации полосы v2, а эффекты колебательно-вращательного взаимодействия более высокого порядка активизируют и полосу v1, хотя чисто колебательные полосы v1 и v2 (J = 0) остаются запрещёнными.

Вращательную структуру колебательных полос обычно исследуют методами Фурье спектроскопии, лазерной спектроскопии, двойного ИК - MB-резонанса и др.; эти методы обеспечивают спектральное разрешение ~10-3 см-1 и лучше и позволяют полностью (для лёгких молекул) или частично разрешить структуру полос. Каждая полоса наблюдается в виде сотен и даже тысяч вращательных линий. Существуют эффективные теоретические методы для моделирования такого большого массива линий. Из частот переходов определяются величины молекулярных параметров, которые затем используются при построении потенциальной поверхности и при расчёте частот линий в других участках спектра.

Интенсивность отдельных линий полосы и интегральная интенсивность всей полосы несут информацию о строении молекул и используются в молекулярном спектральном анализе. Относительная интенсивность линий используется обычно для идентификации линий. Интегральная интенсивность основной полосы зависит главным образом от первой производной дипольного момента молекулы по данной нормальной координате. Интегральные интенсивности обертонов и составных полос зависят от более высоких производных дипольного момента по нормальным координатам и от коэффициента энгармонизма. Кроме того, интенсивности отдельных линий вследствие эффектов колебательно-вращательного взаимодействия зависят от определенных комбинаций дипольного момента и его производных. Поэтому измеряемые величины интенсивности линий и полос дают ценную информацию о функции дипольного момента.

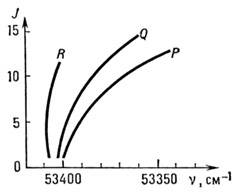
Помимо дипольных переходов иногда удаётся наблюдать также переходы, обусловленные изменением квадрупольного момента молекулы. Так, дипольные колебательно-вращательные спектры гомоядерных двухатомных молекул строго запрещены, но они имеют квадрупольный момент, при изменении которого возникают квадрупольные спектры. Такие спектры наблюдались для молекул H2, D2, O2 и др. [1, c.204]

**6) Вращательная структура электронных спектров**.

Согласно принципу Франка - Кондона, при разрешённом электронном переходе тип симметрии колебательного уровня энергии не изменяется, вращательная структура вибронной полосы определяется главным образом типом электронного перехода. В частности, вращательная структура электронного перехода *1S→ 1S* двухатомной или линейной многоатомной молекулы состоит, как и в случае чисто колебательного спектра, из P- и R-ветвей, соответствующих вращательным переходам с *Δ*J *= -1* и *+1* соответственно. В случае переходов *2S → 2 S , 3 S → 3 S* и т. д. Jзаменяется на N. Если при этом спин-орбитальное взаимодействие невелико, а дублетное, триплетное и т. д. расщепления отсутствуют, то вращательная структура этих переходов будет такая же, как и перехода *1S → 1S*. Все эти переходы связаны с проекцией электрического дипольного момента на ось *z* и не имеют Q-ветви, т. к. К = *L = 0*. Переходы же с изменением *L* (*П→S , D→П)* и так далее) связаны с проекциями dx и dy (перпендикулярные переходы) и имеют интенсивные Q-ветви. Эффекты *L -*удвоения, спинового расщепления и др. проявляются в спектре и приводят к расщеплению P-, Q- и R-ветвей на подветви.

Tак как величины молекулярных констант (B, DJ и т. д.) в различных электронных состояниях могут сильно отличаться друг от друга, структура P-, Q-, R-ветвей электронных полос может сильно отличаться от структуры этих ветвей в чисто колебательных полосах. Именно этим обусловлена более сильная сходимость линий и образование кантов (резких краёв) полос в электронных спектрах, при B' < B'' образуется ВЧ-кант R-ветви (красное оттенение полосы), а при B' > B'' образуется НЧ-кант Р-ветви (фиолетовое оттенение полосы). Образование кантов лучше всего иллюстрируется диаграммой Фортра, т. е. зависимостью J от частоты перехода (рис 5), которая оказывается полезной для идентификации отд. линий.

Анализ вращательной структуры вибронных полос нелинейных многоатомных молекул намного сложнее. Практически для каждого типа полос нужно вводить свою модель взаимодействий. Отметим, что если данный вибронный переход запрещён в соответствии с вибронным правилом (7), он может тем не менее наблюдаться за счёт электронно-вращательного взаимодействия. Кроме того, в электронных спектрах молекул часто наблюдаются также и электрические квадрупольные и магнитные дипольные переходы.



**Рис. 5. Диаграмма Фортра для полосы 020-010 электронного перехода S - П молекулы HCN; точка схождения кривых на оси v называется кантом полосы**. [1, c. 204]

**3. ПРАВИЛА ОТБОРА**

ПРАВИЛА ОТБОРА - устанавливают допустимые квантовые переходы между уровнями энергии квантовой системы (атома, молекулы, кристалла, атомного ядра, элементарной частицы) при наложении на неё внешних возмущений. Если состояния системы характеризуются с помощью квантовых чисел, то правила отбора определяют их возможные изменения при квантовых переходах рассматриваемого типа. Математически правила отбора определяют отличные от нуля матричные элементы гамильтониана возмущённой системы в базисе собственных функций невозмущённой системы и являются следствием инвариантности гамильтониана (или лагранжиана) относительно преобразований группы симметрии системы и соответствующих законов сохранения. В частности, правила отбора для электрических дипольных переходов в атоме или молекуле определяют ненулевые матричные элементы оператора взаимодействия дипольного момента системы *m* с электрическим вектором *Е* электромагнитного поля в базисе собственный функций гамильтониана невозмущённой системы, а так как *Е* не зависит от внутренних параметров системы, правила отбора определяют ненулевые матричные элементы дипольного момента системы. Правила отбора вводят и в случае приближённого описания системы; при этом они устанавливают, для каких переходов матричные элементы точного гамильтониана в базисе приближённых волновых функций отличны от нуля.   
Различают строгие и приближённые правила отбора. Квантовый переход называется запрещённым, если нарушается хотя бы одно правило отбора. Строгие правила отбора обусловлены симметрией системы и строгими законами сохранения и налагают абсолютные запреты на квантовые переходы. Приближённые правила отбора характеризуют переходы между уровнями энергии, которые описываются приближёнными законами сохранения. Квантовое число полного углового момента атома *(J)* или молекулы *(F)* является точным, так как полный угловой момент является инвариантом группы вращения, поэтому правила отбора для *J* (или *F*) - строгие. В случае электрических дипольных переходов возможны изменения квантовых чисел: *∆J = J - J'= 0, 1* *в ∆М = М - М' = 0, ±1* (где J, J' - квантовые числа полного момента атома в начальном и конечном состояниях, М, М' - квантовые числа проекций полных моментов на к--л. ось). Для электрических квадрупольных переходов

*∆J=0, ±1, ±2 (J+J'≥2) , ∆M=0, ±1, ±2.*

В случае, когда не учитываются слабые взаимодействия, правила отбора по чётности состояний (+ ↔ - для электрических дипольных переходов, + ↔ + и - ↔ - для электрических квадрупольных переходов и т. д.) также являются строгими. Правила отбора нарушаются в сильных внешних полях за счёт поляризуемости атома или молекулы или при многофотонном поглощении.  
Для атома существуют и другие строгие правила отбора. Для электрических переходов различной мультипольности *χ* изменение орбитального квантового числа

*∆l = 0, ± 1, ..., ± χ (l + l' + χ* - чётное число; *l и l'* - орбитальные квантовые числа атомного электрона в начальном и конечном состояниях), для магнитных переходов *∆l = 0, ± 1,..., ± (χ - 1)* (*l + l' + χ -* нечётное число).

Для электрических дипольных переходов *Δl = ±1*, т. е. такие переходы возможны между конфигурациями различной чётности (правило Лапорта), а для электрических квадрупольных переходов *Δl = 0, ±2* (за исключением переходов *ns→ n's*). Правила отбора для проекции полного момента важны для определения поляризации спектральных линии испускания.   
В атомах, где осуществляется приближённый тип связи, квантовые переходы подчиняются приближённым правилом отбора. Так, в случае LS-связи кроме перечисленных должны выполняться следующие правила отбора:

для электрических переходов

*∆L = 0 , ±1,..., ± χ , L +L' ≥ χ , ∆S = 0*

для магнитных переходов

*∆L = 0 , ±1,..., ± (χ - 1) , L +L' ≥ (χ - 1)*

*∆S = 0 , ±1,..., ± (χ - 1) , S +S' ≥ (χ - 1)*

В случае электрических дипольных переходов *∆L = 0 , ±1* (исключая переходы *S - S'*) *∆S = 0*. Для электрических квадрупольных переходов *∆L = 0 , ±1, ±2 (L +L' ≥ 2)* т. е. переходы между двумя *S*-уровнями *(L = U = 0)* и между *S-* и *Р*-уровнями (*L = 0, L' = 1*) запрещены. О. п. по спину S и S' одно и то же для всех электрических переходов различной мультиплетности; оно разрешает переходы лишь между уровнями одинаковой мультиплетности. Вероятность магнитного дипольного перехода в *α2= (137)-2* раз меньше вероятности электрического дипольного перехода той же частоты.   
Правила отбора имеют место и для переходов между состояниями в атомных системах с другими типами связей (*LK-, jК-, jj*-связи и др.). Нарушение правил отбора обусловлено магнитным взаимодействием, главным образом спин-орбитальным взаимодействием.

В молекулах чисто вращательные переходы подчиняются правилом отбора для изменения проекции полного углового момента (характеризуется квантовым числом К)на выделенную ось симметрии молекулы. Так, для молекул типа жёсткого симметричного волчка *∆К = 0* в поглощении. Однако центробежное искажение и эффекты колебательно-вращательного взаимодействия (вибронного взаимодействия) существенно ослабляют это правило отбора. В частности, в спектрах молекул симметрии *C3v* в основном состоянии разрешаются переходы с *∆К =±3, ±6* и т. д. (вероятность переходов с *∆К =±6* на 4 порядка меньше, чем переходов с ∆К =*±*3), а в вырожденных вибронных состояниях возможны и переходы с *∆К =±1, ±2* и так далее. Для молекул типа асимметричного правила отбора по *∆К* теряют смысл.   
Для чисто колебательных переходов как в поглощении (и испускании), так и при комбинационном рассеянии света гармонические квантовые числа *v* и *l* могут изменяться на *±*1 (основные полосы), но при учёте механического и электронно-оптического ангармонизма колебаний молекулы становятся разрешёнными и переходы с высокими значениями *v* и *l* (обертоны, суммарные и разностные полосы).

В общем случае многоатомной молекулы электронные уровни энергии могут классифицироваться только по типу симметрии соответствующей точечной или перестановочно-инверсионной группы и по спину. Переход между электронными уровнями энергии типов симметрии *Г1 и Г2* разрешён, если прямое произведение *Г1 х Г2* содержит тип симметрии дипольного (или квадрупольного) момента молекулы. Т. к. электрический дипольный момент молекулы не зависит от спина, при электрическом дипольном переходе спин электрона не изменяется . Однако, как и в атоме, спин-орбитальное взаимодействие снимает этот запрет. В частности, переходы из первого возбуждённого триплетного состояния в основное приводят к возникновению фосфоресценции. При наличии вибронного взаимодействия правила отбора можно определить только для переходов между вибронными состояниями.   
Дипольные электронные переходы в линейных молекулах подчиняются правилам отбора *∆L = 0, ±1*  (*L* - квантовое число проекции полного орбитального момента на ось молекулы). Если при электронном переходе молекула изгибается (линейно-изогнутые переходы), то могут возникать вращательные переходы с *ΔК > 0*.

**4. Мультиплетно**с**ть спек**т**ров и спин электрона**

Мультиплетность рассчитывается по формуле

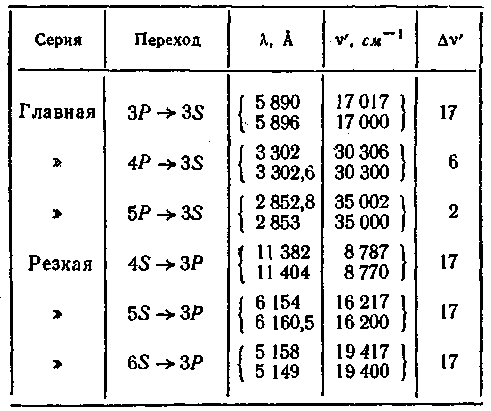
*M=*

где *N* — число электронов в молекуле или атоме, *s* —спиновое квантовое число каждого электрона [6].

Исследование спектров щелочных металлов при помощи приборов с большой разрешающей силой показало, что каждая линия этих спектров является двойной (дублет). Так, например, характерная для натрия желтая линия *3P→3S* состоит из двух линий с длинами волн 5890 А и 5896 А. То же относится и к другим линиям главной серии, а также к линиям других серий.

Расщепление спектральных линий, очевидно, обусловлено расщеплением энергетических уровней. Поскольку расщепление линий главной серии nP→3S различно ,а для линий резкой серии *nS→3P* одно и то же(см. табл. 1), приходится предположить, что уровни S являются одиночными (синглетами), а уровни *Р* — двойными (дублетными). Дальнейший анализ спектра натрия показал, что уровни *D* и *F* также являются двойными.

**Табл. 1.** Расщепление спектральных линий главной и резкой серий.



Структура спектра, отражающая расщепление линий на компоненты, называется тонкой структурой. Сложные линии, состоящие из нескольких компонент, получили название мультиплетов. Тонкая структура обнаруживается, кроме щелочных металлов, также и у других элементов, причем число компонент в мультиплете может быть равно двум (дублеты), трем (триплеты), четырем (квартеты), пяти (квинтеты) и т. д. В частном случае спектральные линии даже с учетом тонкой структуры могут быть одиночными (синглеты).

Для объяснения мультиплетной структуры спектров и аномального эффекта Зеемана Гаудсмит и Юленбек выдвинули в 1925 г. гипотезу о том, что электрон обладает собственным моментом импульса *µs*, не связанным с движением электрона в пространстве. Этот собственный момент был назван спином.

Первоначально предполагалось, что спин обусловлен вращением электрона вокруг своей оси. Согласно этим представлениям электрон уподоблялся волчку или веретену. Кстати, отсюда происходит и сам термин «спин»: по-английски spin означает «верчение». Однако очень скоро пришлось отказаться от подобных модельных представлений, в частности по следующей причине. Вращающийся заряженный шарик должен обладать магнитным моментом, причем отношение магнитного момента к механическому должно иметь значение :

*= -* [2, c.312]

Действительно, было установлено, что электрон, наряду с собственным механическим моментом, обладает также и собственным магнитным моментом. Однако ряд опытных фактов, в частности аномальный эффект Зеемана свидетельствует о том, что отношение собственных магнитного и механического моментов в два раза больше, чем для орбитальных моментов:

*= -* [2, c.548]

Таким образом, представление об электроне как о вращающемся шарике оказалось несостоятельным. Спин следует считать внутренним свойством, присущим электрону подобно тому, как ему присущи заряд и масса.

Предположение о спине электрона было подтверждено большим количеством опытных фактов и должно, считаться совершенно доказанным. Оказалось также, что наличие спина и все его свойства автоматически вытекают из установленного Дираком уравнения квантовой механики, удовлетворяющего требованиям теории относительности. Таким образом, выяснилось, что спин электрона является свойством одновременно квантовым и релятивистским. В настоящее время также установлено, что спином обладают и другие элементарные частицы: протоны, нейтроны, фотоны и др.

Величина собственного момента импульса электрона определяется по общим законам квантовой механики так называемым спиновым квантовым числом

*Ls =* [5]

В ряд формул, в частности в выражение для энергии, входят не сами моменты, а их проекции. Поэтому принято говорить, что собственный механический момент (спин) электрона равен половине, а собственный магнитный момент равен одному магнетону Бора.

Рассмотрим теперь на примере атома натрия, как существование спина электрона может объяснить мультиплетную структуру спектра. Момент атомного остатка равен нулю, момент атома натрия равен моменту оптического электрона. Момент же электрона будет слагаться из двух моментов: орбитального *Mi* обусловленного движением электрона в атоме, и спинового *Ms* не связанного с движением электрона в пространстве. Результирующая этих двух моментов дает полный момент импульса оптического электрона. Сложение орбитального и спинового моментов в полный момент осуществляется по тем же квантовым законам, по которым складываются орбитальные моменты разных электронов.

Составляющая механического момента по заданному направлению может принимать квантованные значения:

*Lsz = ms ħ, где ms= ± 1/2* [2, c.549]

Чтобы найти величину собственного магнитного момента электрона, умножим *Ms* на отношение μs к *Ms*

Проекция собственного магнитного момента электрона на заданное направление может иметь следующие значения:

pms = 2µBµB

Mj

*j -* внутренне квантовое число и может иметь значения

*j=l+s* и *│l-s│* [5]

где *l* и *s* соответственно азимутальное и спиновое квантовые числа. При *l =* 0 квантовое число *j* имеет только одно значение *j=s=1/2*. При *l*, отличном от нуля, возможны два значения*: j=l+1/2 и j=l-1/2* , которые соответствуют двум возможным взаимным ориентациям моментов *Mj* и *Ls —* «параллельной» и «антипараллельной».

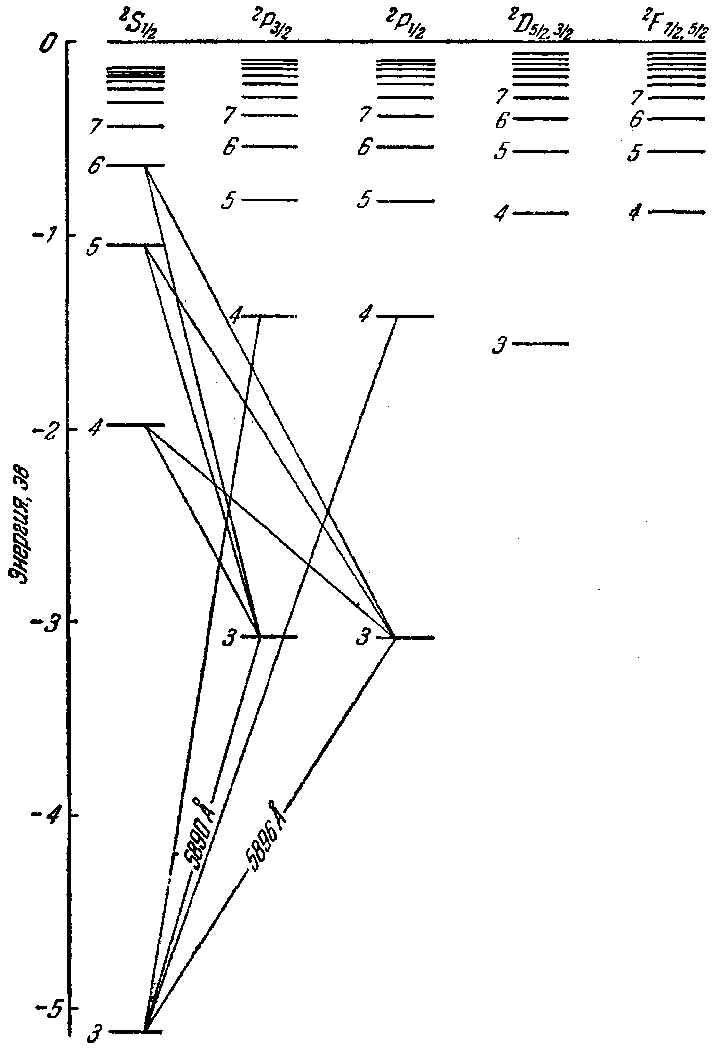
Теперь учтем, что с механическими моментами связаны магнитные моменты, которые взаимодействуют друг с другом подобно тому, как взаимодействуют два тока или две магнитные стрелки. Энергия этого взаимодействия (называемого спин-орбитальным взаимодействием) зависит от взаимной ориентации орбитального и собственного моментов. Следовательно, состояния с различными / должны обладать различной энергией.

Таким образом, каждый терм ряда *Р* (*l*=1) расщепляется на два, соответствующих *j=1/2 и j=3/2 ;*

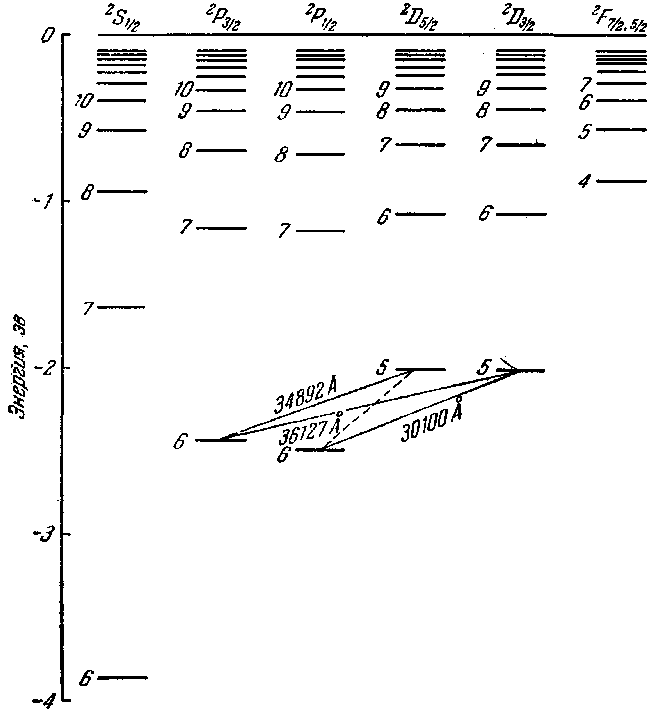
Каждому терму ряда S (*l* =0) соответствует только одно значение j = 1/2; поэтому термы ряда S не расщепляются.

Итак, каждый ряд термов, кроме 5, распадается на два ряда — структура термов оказывается дублетной (двойной).

С учетом тонкой структуры схема термов выглядит более сложно, о чем дают представление схемы уровней натрия (рис. 6) и цезия (рис. 7). Поскольку мультиплетное расщепление термов *D* и *F* для натрия очень мало, подуровни *D* и *F,* отличающиеся значениями *l*, изображены на схеме слитно. Мультиплетное расщепление у цезия значительно больше, чем у натрия. На схеме цезия видно, что тонкая структура диффузной серии состоит не из двух линий, а из трех.



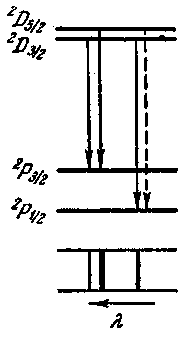
*Рис. 6*. Схемы уровней натрия



**Рис. 7**. Схема уровней цезия.

Возникновение этих линий пояснено дополнительно на рис. 8, Изображенный пунктиром переход 52D5/2 → 62P1/2 запрещен правилом отбора.

В нижней части схемы на рис. 8 показано, как выглядит сам мультиплет. Толщина линий на схеме примерно соответствует интенсивности спектральных линий. Совокупность получающихся линий выглядит как дублет, у которого одна из компонент в свою очередь оказывается двойной. Такая группа линий называется не триплетом, а сложным дублетом, так как она возникает в результате комбинации дублетных термов.



**Рис. 8**. Мультиплет.

Заметим в заключение, что в связи с существованием спина электрона естественно возникает вопрос о том, что и у водородного атома уровни должны быть двойными, а спектральные линии — дублетными. Тонкая структура водородного спектра действительно была обнаружена экспериментально. [5]

**Заключение**

В зависимости от того, между какими уровнями энергии происходят переходы с испусканием, поглощением или комбинационным рассеянием электромагнитного излучения - электронными, колебательным или вращательными, различают электронные, колебательные и вращательные молекулярные спектры. В статьях Электронные спектры, Колебательные, Вращательные приведены сведения о соответствующих состояниях молекул. Из молекулярных спектров получают информацию о межмолекулярных взаимодействиях в конденсированных фазах, структуре молекул и др. Спектры несут важную информацию о строении и свойствах молекул, характере химической связи связи, распределении электронной плотности и т.п.

Правила отбора - это ограничения и запрет на переходы между уровнями квантовомеханической системы с поглощением или излучением фотона, наложенные законами сохранения и симметрией. Правила отбора позволяют определить теоретически, как будут выглядеть спектры поглощения или испускания у определённых веществ. Так ж узнали, что правила отбора делятся на несколько типов: дипольные переходы, квадрупольные переходы, октупольные переходы и так далее. Это так называемые электрические переходы. Кроме того, существуют магнито-дипольные переходы, и, соответственно, магнито-квадрупольные переходы и так далее.

Мультиплетность - величина, характеризующая спин атома или молекулы.

Так как большинство электронов в молекулах спарено, то для большинства веществ в основном состоянии характерен нулевой суммарный спин, то есть *M* = 1 (*синглетное*) состояние

При возбуждении молекулы один из электронов переходит в возбужденное состояние, иными словами на более высокий энергетический уровень. При этом мультиплетность может либо не меняться, если не меняется взаимная ориентация спинов, либо меняется, когда взаимная ориентация спинов изменяется

Литература:

1. Научное издательство "Большая Российская Энциклопедия"., Физическая энциклопедия, Т.-4., 1996, 760 стр;

2. Детлаф А.А., Яворский Б.М.. Курс физики: Учеб. пособие для втузов.-М.:Высшк.шк.,1999,-718с.

3. Матвеев А. Н. Атомная физика: Учеб. пособие для студентов вузов.-М.: Высш. шк., 1989.-439 с: ил.

4. Сербо В. Г., Хриплович И. Б. Конспект лекций по квантовой механике. НГУ, 2008.

5. http://www.bsu.ru/

6. http://ru.wikipedia.org