

539.196.5

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОСТЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ В ЭЛЕКТРОННОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ\*)

*Г. Герцберг*

### А. ВВЕДЕНИЕ

Я считаю большой честью для себя приглашение Совета Фарадеевского общества прочитать лекцию на двенадцатых чтениях, посвященных памяти Спайерса. Я чрезвычайно благодарен Совету за предоставленную мне возможность обсудить здесь вопросы, в течение многих лет интересующие меня и моих сотрудников.

Я отдаю себе отчет в том, что м-р Спайерс был человеком, сделавшим наибольший вклад в организацию совещаний, которыми в настоящее время Фарадеевское общество известно во всем мире. Последним совещанием, организованным м-ром Спайерсом перед своей смертью, было совещание по фотохимии в Оксфорде в 1925 г. Оно оказало большое влияние на дальнейшее развитие спектроскопии, так как дало нам принцип Франка — Кондона.

Первым совещанием Фарадеевского общества, на котором я присутствовал будучи еще молодым ученым, было Бристольское совещание в 1929 г. по молекулярной спектроскопии и строению молекул, происходившее в год проведения первой лекции, посвященной памяти Спайерса и сделанной сэром Оливером Лоджем. Я хорошо помню то большое впечатление, которое это совещание на меня произвело. Это совещание завершило собой период быстрого развития в нашем понимании электронных спектров двухатомных молекул. В то же время оно явилось началом периода быстрых успехов, которые были сделаны в изучении инфракрасных и рамановских спектров многоатомных молекул, их колебательной и вращательной структуры и, следовательно, их силовых полей и строения. В послевоенные годы развитие микроволновой спектроскопии позволило достичь больших успехов в изучении геометрической структуры, и эти вопросы заняли значительное место на Кембриджском совещании Фарадеевского общества в 1950 г.

Хотя до 1950 г. и было проведено много важных исследований по электронным спектрам многоатомных молекул и хотя некоторые основные вопросы теории были рассмотрены в 30-х годах, эти спектры не находились тогда еще в центре внимания. Лишь около 1950 г. начали в большей степени применять теорию и заниматься дальнейшим ее развитием.

Изучение электронных спектров является нашим единственным источником информации о структуре многоатомных молекул в их

\*) G. Herzberg, Determination of the Structure of Simple Polyatomic Molecules and Radicals in Electronically Excited States (Twelfth Spiers Memorial Lecture), Disc. Farad. Soc., No. 35, 7 (1963). Перевод В. А. Коряжкина.

возбужденных состояниях, что является предметом обсуждения на этом совещании. Для свободных радикалов электронные спектры представляют собой единственное средство получения информации даже об их основных состояниях, так как инфракрасные, рамановские и микроволновые спектры свободных радикалов пока еще не получены.

Прогресс в изучении электронных спектров многоатомных молекул был относительно медленным, потому что даже в настоящее время имеется много пробелов в наших теоретических знаниях, что задерживает развитие понимания структуры возбужденных состояний даже очень простых молекул. Помимо этого, прогресс задерживается сложностью наблюдаемых спектров, вызванной хорошо известными причинами, и, следовательно, большим количеством труда, необходимым для их анализа.

В этой лекции мне хотелось бы изложить некоторые результаты, которые были получены за последние 10—15 лет, и отметить некоторые трудности, с которыми пришлось столкнуться, как те, которые уже преодолены, так и те, которые еще ожидают своего разрешения в ходе дальнейшего развития теории.

#### Б. ПРОСТЫЕ (РАЗРЕШЕННЫЕ) ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В самом простейшем случае спектр поглощения многоатомной молекулы должен быть очень похожим на спектр двухатомной молекулы, за исключением его усложнения из-за наличия нескольких нормальных колебаний, а для нелинейных молекул спектр значительно более сложен по своей вращательной структуре. Как хорошо известно, при разрешенном электронном переходе возбуждаются почти исключительно полносимметричные колебания. Для неполносимметричных колебаний имеем правило отбора  $\Delta v_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ , но переходы с  $\Delta v_a = \pm 2, \pm 4 \dots$  чрезвычайно слабы, если при переходе из верхнего в нижнее состояние не наблюдается большого изменения частоты (в два или более раз). Если существует только одно полносимметричное колебание, как в линейных молекулах  $XH_2$ , то, как и в случае двухатомных молекул, в поглощении при низкой температуре можно ожидать появления только одной простой прогрессии полос. Если существует два (или более) полносимметричных колебания, то каждая полоса первой прогрессии (скажем, по  $v_1$ ) является началом новой прогрессии (по  $v_2$ ) и т. д. Это сразу же приводит к очень сложной картине спектра, если межъядерные расстояния изменяются очень сильно. Если же расстояния меняются мало, то в соответствии с принципом Франка — Кондона, полоса 0 — 0 значительно более интенсивна, чем все остальные. Такое положение часто встречается в ридбергских переходах, когда геометрия иона мало отличается от геометрии нейтральной молекулы. Наоборот, наблюдение ясно выраженной ридбергской серии полос позволяет сделать заключение, что геометрия молекулы в верхних состояниях (и, следовательно, у иона) очень похожа на геометрию основного состояния.

Вращательная структура в этих простых случаях очень похожа на структуру соответствующих инфракрасных полос, за исключением того, что между вращательными постоянными в верхнем и нижнем состояниях может быть большая разность. Под соответствующими инфракрасными полосами мы понимаем здесь полосы, для которых направление колебательного момента перехода в инфракрасном спектре является тем же самым, что и для электронного момента перехода в ультрафиолетовом спектре, так как именно направление изменения дипольного момента определяет вращательные правила отбора и, следовательно, структуру полос. Так, полосы  $\Sigma - \Sigma, \Pi - \Sigma, \dots$  электронных переходов

линейных молекул обладают той же самой структурой, что и колебательные полосы  $\Sigma - \Sigma$ ,  $\Pi - \Sigma, \dots$  в инфракрасной области; полосы  $A_1 - A_1$  и  $E - A_1$  электронных переходов  $C_{3v}$ -молекул будут иметь ту же структуру, что и параллельные и перпендикулярные инфракрасные полосы. Следует, однако, напомнить, что в электронных спектрах могут появляться типы полос, которые не могут встречаться в инфракрасных спектрах, потому что соответствующие колебания просто не существуют.

К сожалению, примеры таких простых спектров не очень многочисленны по следующим причинам: 1) во многих случаях геометрия молекулы в возбужденном состоянии отличается от геометрии в основном состоянии, 2) часто вносят осложнения электронно-колебательные взаимодействия, 3) весьма часто предиссоциация размывает вращательную структуру, а иногда даже и колебательную структуру электронных переходов, и 4) некоторые простые переходы лежат в области вакуумного ультрафиолета, в которой недостаточна разрешающая способность. Последнее, в частности, относится к ридбергским переходам, которые, по-видимому, принадлежат к простому типу, когда ион имеет ту же геометрическую структуру, что и нейтральная молекула. Тем не менее известно несколько примеров таких простых электронных переходов.

Почти все хорошо известные линейные молекулы, такие, как HCN,  $C_2H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CS_2$  и т. д., обладают первым и вторым возбужденными состояниями, в которых молекула нелинейна, и поэтому соответствующие спектры не являются простыми, а в наблюдаемых ридбергских сериях либо вращательная структура размыается предиссоциацией (как в случае первых ридбергских переходов HCN и  $C_2H_2$ ), либо достигнутая разрешающая способность является недостаточной (как в случае  $CO_2$  и  $CS_2$ ). Исключением является полоса поглощения  $C_2H_2$  (и  $C_2D_2$ ) в области 1250 Å, приводимая на рис. 1. Мы имеем здесь одиночную интенсивную полосу с простой тонкой структурой (имеющей одиночные  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветви). Так как нижнее состояние  $^1\Sigma^+g$ , то ясно, что верхним состоянием должно быть  $^1\Pi_u$ . Эта полоса является вторым членом одной из ридбергских серий Прайса. Другая очень похожая полоса со стороны более коротких длин волн без сомнения является полосой 1–0 с возбуждением полносимметричного C ≡ C-валентного колебания при том же электронном переходе. Даже в этом простом спектре появляются осложнения, как только рассматриваются горячие полосы (см. ниже).

Другим примером простого спектра линейной молекулы является переход  $^3\Sigma - ^3\Sigma$  у  $CH_2$ ,  $CHD$  и  $CD_2$  при 1415 Å. В каждом случае наблюдалась только одна интенсивная полоса. Линии очень широкие и трудно различимые в случае  $CH_2$ , но в случае  $CHD$  и  $CD_2$  ясно видна типичная  $\Sigma - \Sigma$ -структура, а у  $CD_2$  наблюдается чередование интенсивности. В лекции на Бейкеровских чтениях<sup>1</sup> я показал, что, по всей вероятности, это триплетный переход; однако, несмотря на неоднократные попытки, триплетную структуру пока еще разрешить не удалось.

По-видимому, приведенные два примера являются единственными простыми, хорошо разрешенными электронными переходами, известными в настоящее время.

Не лучшее положение и в случае молекул типа (истинного) симметричного волчка. Имеется несколько простых спектров, тонкая структура которых не разрешена. По-видимому, только в двух или в трех случаях спектры имеют разрешенную тонкую структуру. На рис. 2 приводится один из таких спектров — параллельная полоса  $CD_3$  при 1410 Å, в которой наблюдаются простые  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветви. К-структура разрешена лишь частично.

Имеется некоторое число молекул типа асимметричного волчка, для которых были найдены «простые» спектры. По-видимому, с почти полностью симметричным случаем мы встречаемся, изучая спектр радикала HNCN, недавно наблюдавшийся Уорсопом и мною<sup>2</sup>. Он состоит из одиночной типичной перпендикулярной полосы при 3440 Å, совершенно схожей с обычной перпендикулярной ИК полосой молекулы

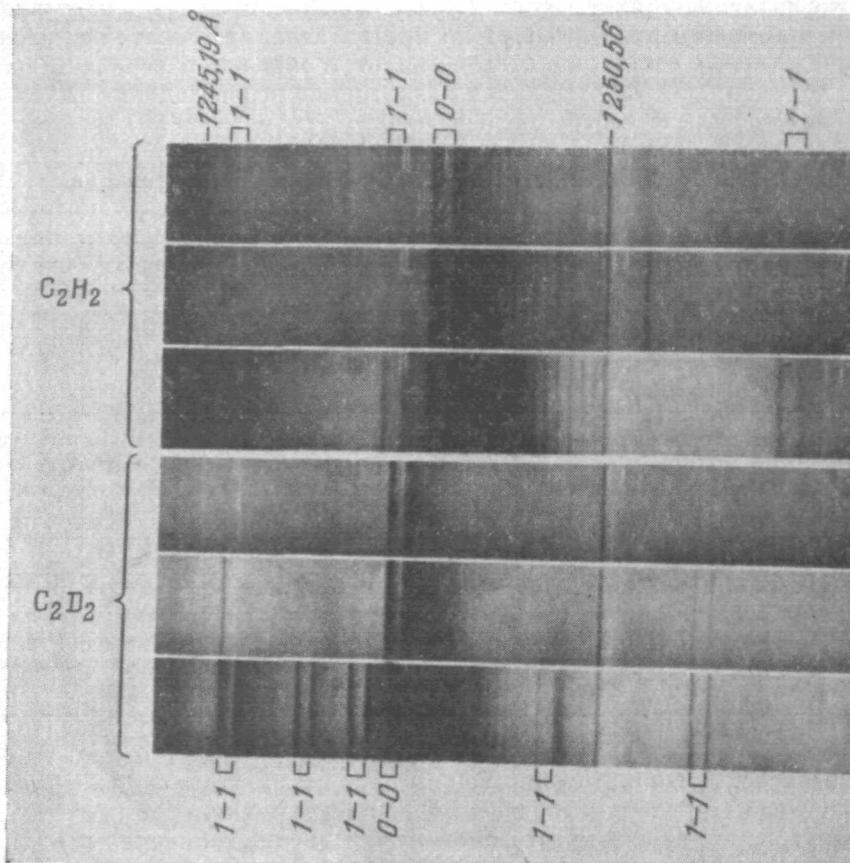


Рис. 1. Спектр поглощения  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  около 1250 Å, полученный в 4-м порядке трехметровой решетки.

Для каждой молекулы приведено по три спектрограммы при различных давлениях (0,001, 0,003 и 0,010 мм при длине пути 1 м).

симметричного волчка. Частично разрешенные  $Q$ -ветви подполос почти точно эквидистанты (в дейтерированной молекуле расстояния вдвое меньше), а  $P$ - и  $R$ -ветви довольно хорошо разрешены и легко анализируются. Довольно большие удвоения  $K$ -типа в подполосах с  $K' = 1$  или  $K'' = 1$  говорят о том, что молекула в действительности является асимметричным волчком и что момент перехода перпендикулярен к плоскости молекулы. Три тяжелых атома расположены почти на одной прямой, а атом Н (или D) лежит вне этой линии под углом 116,5° в нижнем и 120,6° в верхнем состоянии. Расстояние N — N равно соответственно 2,471 и 2,444 Å.

Другим спектром этого типа является спектр HNO в красной области, впервые изученный Дэлби<sup>3</sup>, а позже и более детально — Рэмзи

со своими сотрудниками<sup>4</sup>. Подполосы отчетливо разрешены в каждой полосе, а удвоение  $K$ -типа видно до  $K=3$ , что говорит о значительно меньшей симметричности волчка, чем в случае HNCN. Геометрическая структура молекулы в двух электронных состояниях показана на рис. 3. Кроме полосы  $0 - 0$ , были найдены другие колебательные переходы, которые позволили определить все три колебательные частоты как в верхнем, так

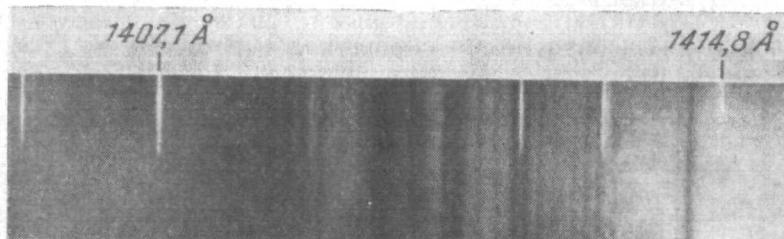


Рис. 2. Полоса поглощения  $\text{CD}_3$  около  $1410 \text{ \AA}$ .

и в нижнем состоянии. Из вращательной структуры полос следует, что в электронном отношении переход относится к типу  $A'' - A'$  (или  $A' - A''$ ), т. е. момент перехода перпендикулярен плоскости молекулы.

Сходный простой электронный переход вызывает появление системы полос в близком ультрафиолете у проционового альдегида, проанализированной Брандом, Кэлломоном и Уотсоном<sup>5</sup>, о чём было сообщено на

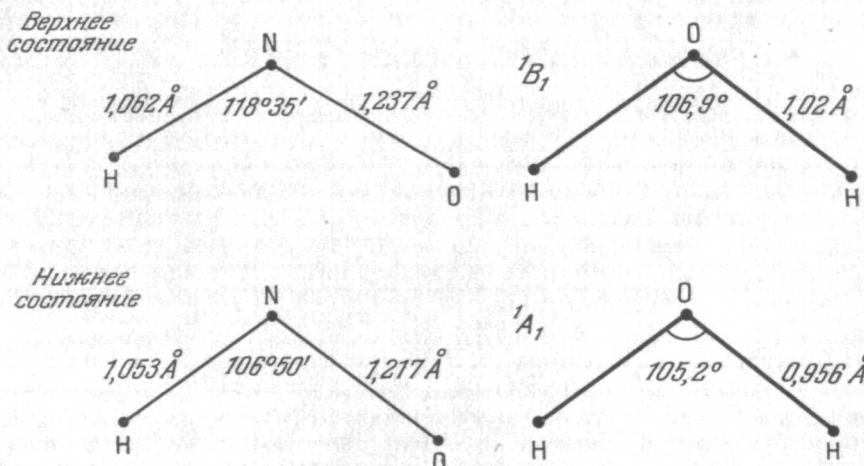


Рис. 3. Геометрическое строение  $\text{HNO}$  в двух известных электронных состояниях.

Рис. 4. Геометрическое строение  $\text{H}_2\text{O}$  в состоянии  ${}^1B_1$  (верхнем для полосы  $1240 \text{ \AA}$ ).

Для сравнения приведено строение молекулы в основном состоянии.

этом собрании. Однако возникают усложнения из-за присутствия запрещенных компонент дипольного момента. Спектр  $\text{NO}_2$  около  $2400 \text{ \AA}$ , недавно детально проанализированный Ритчи, Уолшем и Уорсопом<sup>6</sup>, также относится к этой группе. Однако полосы  $\text{NO}_2$  в видимой области, которые должны были бы соответствовать простому электронному переходу, несмотря на многочисленные попытки, до сих пор не поддавались анализу,

хотя они расположены в очень удобной спектральной области и не испытывают уширения из-за предиссоциации, по крайней мере выше 4000 Å.

Наконец, к «простому» спектру сильно асимметричного волчка относится полоса 1240 Å  $\text{H}_2\text{O}$  и подобная полоса  $\text{D}_2\text{O}$ , недавно проанализированная Джонсоном<sup>7</sup>. Хотя в спектре  $\text{H}_2\text{O}$  линии с высокими  $J$  сильно уширены из-за предиссоциации, оказалось возможным провести однозначный анализ, так как были известны вращательные уровни основного состояния. Результаты приведены на рис. 4. Как можно ожидать из факта наибольшей интенсивности 0 — 0-полосы, в возбужденном состоянии по сравнению с основным состоянием происходит лишь небольшое изменение угла и длины связи O — H. В электронном отношении переход относится к типу  $^1B_1 \rightarrow ^1A_1$  (т. е. момент перехода перпендикулярен плоскости молекулы) — типу, который не наблюдается в инфракрасной области.

### В. УСЛОЖНЕНИЯ СПЕКТРА, ОВУСЛОВЛЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЕМ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛЫ

По-видимому, наиболее важные и часто встречающиеся усложнения в электронных спектрах возникают в тех случаях, когда молекула обладает симметрией в возбужденном состоянии, отличной от симметрии в основном состоянии (или в нижнем состоянии). В известном смысле это обычное и наиболее легко учитываемое усложнение, если установлено, что имеет место такое изменение симметрии. Однако это часто бывает связано с определенными трудностями.

Изменение конфигурации может быть установлено изучением либо колебательной структуры, либо вращательной, либо и той и другой вместе.

#### а) Колебательная структура

Если равновесные расположения ядер в двух электронных состояниях данной молекулы обладают различной симметрией, то колебательные правила отбора, относящиеся к переходу между этими двумя состояниями, определяются только теми элементами симметрии, которые являются общими для обоих равновесных положений. Следовательно, эти правила отбора накладывают меньше ограничений, чем в случае, когда симметрия не меняется. К полносимметричным должны быть отнесены все те колебания, которые симметричны по отношению к общим элементам симметрии, и они могут поэтому сильно возбуждаться при переходе. Так, при переходе молекулы  $\text{XY}_2$  из состояния, в котором она линейна (и симметрична), в состояние, в котором она изогнута, имеется два полносимметричных колебания, т. е. могут появиться две интенсивные прогрессии (а не одна). В частности, деформационное колебание, ограниченное в линейно-линейном переходе правилом  $\Delta v_2 = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$  (наиболее интенсивное при  $\Delta v_2 = 0$ ), будет теперь проявляться в виде длинной прогрессии с последовательными значениями  $\Delta v_2$  и с максимумом интенсивности при волновом числе, соответствующем начальной конформации.

Этим путем Малликен<sup>8</sup> исследовал первый случай изменения конфигурации по полосам  $\text{CS}_2$ , расположенным в близком ультрафиолете. По этим же соображениям впервые возникли подозрения о нелинейности  $\text{HCN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  в первых возбужденных состояниях. Однако делать такие заключения только из колебательной структуры представляется несколько опасным, так как при этом предполагается знание типа колебания, соответствующего наблюдаемой прогрессии. Часто бывает трудно произвести такое соотнесение с полной уверенностью.

Аналогично, если нелинейная молекула является плоской в одном состоянии, но не плоской в другом, при переходе между такими двумя состояниями будут наблюдаться длинные прогрессии внешнеплоскостного колебания. Такие прогрессии очень отчетливы в двух первых ультрафиолетовых системах поглощения  $\text{NH}_3$ , одна из которых состоит из параллельных полос, а другая из перпендикулярных. Этот факт говорит, по-видимому, о том, что молекула  $\text{NH}_3$  плоская в верхних состояниях этих полос. Совершенно противоположная ситуация имеет место в случае  $\text{CH}_3$ , где молекула плоская как в своем основном, так и в большинстве своих возбужденных состояний. Для нее поэтому в каждом электронном переходе наблюдается только одна четкая полоса.

Конечно, мы должны учитывать возможность того, что наблюдаемая длинная прогрессия может быть прогрессией полносимметричного колебания, частота которого сильно изменилась при переходе из одного электронного состояния в другое. Однако для плоско-неплоских переходов имеется очень простой и определенный путь для установления характера колебания, если в не-плоском состоянии имеется заметное инверсионное удвоение. В этом случае, как показано на рис. 5, с данным колебательным уровнем в плоской конфигурации может комбинироваться только одна компонента инверсионного дублета. Для последовательных колебательных уровней плоского состояния это будет попеременно то верхняя, то нижняя компонента. Поэтому в прогрессии, соответствующей внешнеплоскостному деформационному колебанию в плоском состоянии, возникает «колебание структуры» \*). Таким путем Уолш и Уорсон<sup>9</sup> впервые установили, что первое возбужденное состояние  $\text{NH}_3$  является плоским. В этом случае инверсионное удвоение в колебательно-невозбужденном основном состоянии слишком мало, чтобы быть обнаруженным в ультрафиолетовом спектре, однако в горячих полосах, обусловленных состоянием, где возбуждены только деформационные колебания, отчетливо виден этот случай «колебания структуры», так как инверсионное удвоение в этом состоянии составляет около  $30 \text{ см}^{-1}$ .

Примером плоской молекулы, которая обладает неплоской равновесной конфигурацией в своем первом возбужденном состоянии, является молекула  $\text{H}_2\text{CO}$ . «Горячие» полосы спектра поглощения этой молекулы в близкой ультрафиолетовой области оставались загадкой, пока Уолш<sup>10</sup> и Бранд<sup>11</sup> не выяснили, что молекула неплоская в возбужденном состоянии и что «горячие» полосы связаны с переходом на другую компоненту инверсионного дублета (отличную от той, переходы на которую обуславливают главные полосы).

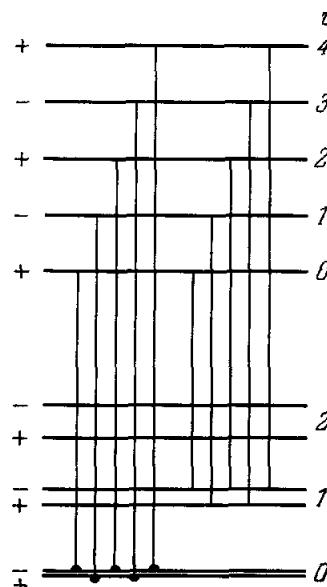


Рис. 5. Колебательные уровни энергии для плоско-неплоского перехода.

\*) Английский термин «staggering» переведен здесь как «колебание структуры», так как советский читатель уже встречался с подобным переводом [Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949, стр. 204]. Видимо, более точно этот термин можно перевести как «перемещение» (полос — в данном случае). (Прим. перев.)

### б) Вращательная структура

Очень точная информация об изменении конфигурации молекулы при электронном переходе может быть получена из детального изучения вращательной структуры. Рассмотрим снова электронный переход линейной молекулы из ее основного состояния в возбужденное состояние, в котором молекула изогнута. Обычно в этом возбужденном состоянии молекула обладает весьма небольшим моментом инерции;

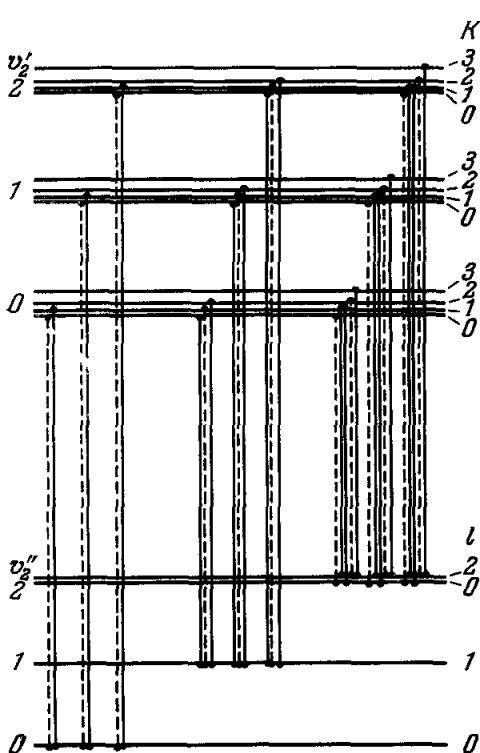


Рис. 6. Колебательные и вращательные ( $K$ ) уровни при изогнуто-линейном переходе. Пунктирные вертикальные линии обозначают переходы с  $\Delta K = 0$ , сплошные вертикальные линии — переходы с  $\Delta K = \pm 1$ .

$\text{HCN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  (см. выше). На первый взгляд полосы совершенно такие же, как при линейно-линейном переходе. Имеется, однако, одно различие. Так как молекула в верхнем состоянии в действительности является асимметричным волчком, будет наблюдаться большое удвоение  $K$ -типа, величина его в общем случае значительно больше, чем  $\Lambda$ -удвоение электронного уровня в линейной молекуле. Более того, величина удвоения будет для дейтерированных молекул больше, чем для обычных, тогда как электронное  $\Lambda$ -удвоение не будет зависеть от изотопного замещения. В спектрах  $\text{HCN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  действительно было найдено такое большое  $K$ -удвоение, которое существенно увеличивается при замещении водорода на дейтерий. На рис. 7 показано удвоение, наблюдавшееся в одном из колебательных уровней  $\alpha$ -состояний  $\text{HCN}$  и  $\text{DCN}$ .

Если даже  $J$ -структура разрешена недостаточно для того, чтобы определить величину  $K$ -удвоения, или если не могут быть исследованы изотопные молекулы, является все же возможным получить вполне определен-

другими словами, она является молекулой типа почти симметричного волчка, у которой приближенно определено вращательное квантовое число  $K$ . Мы получаем грубую вращательную структуру, соответствующую различным значениям  $K$ , и более тонкую структуру, соответствующую различным значениям  $J$  для каждого данного  $K$  и  $\Delta K$ . Так как в основном состоянии квантовое число  $l$  (аналог числа  $K$ ) равно нулю и так как должно соблюдаться правило отбора  $\Delta K = 0, \pm 1$ , с самого низкого уровня основного состояния мы сможем перейти только на уровни верхнего состояния с  $K=0$  и  $K=1$ , как это показано на рис. 6.

Рассмотрим сначала случай  $\Delta K = \pm 1$ , что имеет место, когда момент перехода находится под прямым углом к плоскости молекулы в верхнем состоянии. Тогда с самого нижнего колебательного уровня основного состояния могут быть достигнуты только уровни верхнего состояния с  $K=1$ , и мы получим прогрессию главных полос типа  $\Pi - \Sigma$ . Такие прогрессии наблюдались, например, в первых системах поглощения молекул

ную информацию о наличии или отсутствии изменения конфигурации, если исследовать группу структуру «горячих» полос. Если линейная молекула колеблется в своем основном состоянии с возбуждением одного кванта деформационного колебания, мы имеем  $l = 1$  и поэтому, полагая по-прежнему  $\Delta K = \pm 1$ , попадаем в верхнем состоянии на уровнях  $K = 0$  и  $2$  (рис. 6). Другими словами, «горячая полоса» состоит из двух подполос, одной — типа  $\Sigma - \Pi$  и другой — типа  $\Delta - \Pi$ . Расстояние между этими подполосами равно  $4$  ( $A' - B'$ ) и может быть относительно большим в зависимости от величины угла деформации в возбужденном состоянии. Во всяком случае будет наблюдаться двойная прогрессия «горячих» полос (а не одиночная прогрессия), соответствующая каждой прогрессии главных полос. Более того, так как верхние состояния «горячих» полос имеют значения  $K$  отличные от значений для главных полос ( $K = 1$ ), будет наблюдаться комбинационный дефект между расстояниями «горячих» полос от соответствующих главных полос и между инфракрасными и рамановскими частотами, соответствующими деформационному колебанию (см. рис. 6). Оба эти явления — двойные серии «горячих» полос и комбинационный дефект — были найдены в первых ультрафиолетовых системах поглощения HCN и  $C_2H_2$ . И наоборот, эти наблюдения показывают, даже без рассмотрения  $J$ -структур, что момент перехода перпендикулярен плоскости (изогнутой) молекулы, т. е. что это переход  ${}^1A'' - {}^1\Sigma^+$  для HCN и  $A_u - {}^1\Sigma_g^+$  для  $C_2H_2$ .

Аналогичная ситуация возникает, когда момент перехода параллелен оси молекулы, т. е. когда  $\Delta K = 0$ . Это имеет место в случае полос CS<sub>2</sub> в близкой ультрафиолетовой области. Здесь имеется только одиночная прогрессия «горячих» полос для данного нижнего колебательного уровня, которая относится к типам  $\Pi - \Pi$ ,  $\Delta - \Delta$  и т. д., в зависимости от значения  $l$  для нижнего состояния. К-удвоение в верхнем состоянии обнаруживается по наличию двух кантов в каждой из этих «горячих» полос, и снова будет иметь место комбинационный дефект между колебательными интервалами, полученными из расстояний «горячих» полос от соответствующих главных полос, с одной стороны, и колебательными интервалами, полученными из инфракрасных спектров или спектров комбинационного рассеяния, с другой стороны.

В плоской молекуле момент перехода может быть только либо параллелен, либо перпендикулярен плоскости молекулы. Если он перпендикулярен плоскости и если ось волчка лежит в плоскости, то возникает чисто перпендикулярная полоса. Однако если момент перехода лежит в плоскости, то в общем случае (для несимметричной молекулы) он будет иметь как параллельную, так и перпендикулярную оси волчка компоненты, что приведет к гибридной полосе. Это наблюдается в системе HCN при  $1500 \text{ \AA}$ , приведенной на рис. 8. Здесь каждая главная полоса имеет две подполосы, соответствующие  $K = 0$  и  $1$  для верхнего состояния

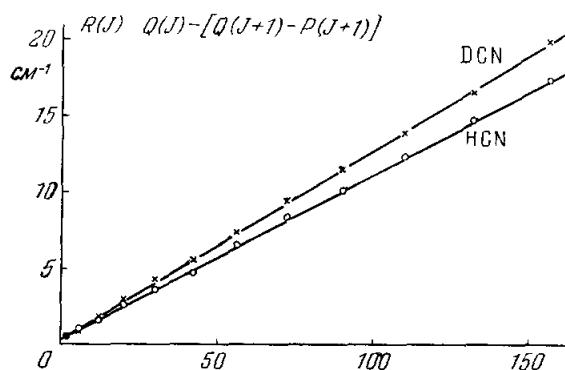


Рис. 7. Зависимость от  $J(J+1)$  комбинационных дефектов в полосах  $(020)^1 - 00^0$  HCN и DCN. Комбинационный дефект для данного  $J$  представляет собой сумму удвоений  $K$ -типа уровней  $J$  и  $J+1$ .

(см. на рис. 6), у одной имеется только один кант, у другой — два канта. В «горячих» полосах, где в нижнем состоянии возбуждается один квант деформационного колебания, теперь имеется три подполосы, соответствующие  $K = 0, 1, 2$ , т. е. имеются подполосы типа  $\Sigma - \Pi$ ,  $\Pi - \Pi$  и  $\Delta - \Pi$ . В этом случае, даже если  $J$ -структура и не разрешена из-за предиссоциации,  $K$ -структура, и в особенности тройная природа прогрессии «горячих» полос, однозначно указывает на то, что молекула нелинейна в возбужденном состоянии и что электронный переход относится к типу  ${}^1A' - {}^1\Sigma^+$ .

Если молекула изогнута в нижнем состоянии, но линейна в возбужденном состоянии, мы снова получим прогрессию деформационного колебания. Однако в этом случае каждая из полос состоит из нескольких подполос, соответствующих различным значениям  $K$ , но с ограничением, обусловленным тем фактом, что в верхнем состоянии четные колебательные

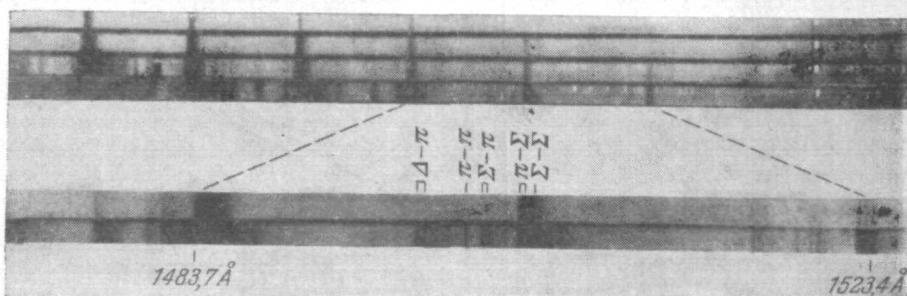


Рис. 8.  $\gamma$ -Х-система HCN по Герцбергу и Иниесу (не опубликовано).

Внизу в увеличенном виде приведена область между первыми тремя главными полосами.  
Видна структура подполос.

уровни деформационного колебания имеют только четные значения  $l$ , тогда как нечетные колебательные уровни имеют только нечетные значения  $l$ . Так, например, для  $\Delta K = \pm 1$  первая подполоса последовательных членов прогрессии будет попеременно типа  $\Sigma - \Pi$  и  $\Pi - \Sigma$ . Такое чередование наблюдалось у  $\text{HCO}$ ,  $\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_2$ , что подтверждает, что молекулы линейны в верхних и нелинейны в нижних состояниях соответствующих систем полос.

В молекулах  $XY_3$  изменение конфигурации от плоской к неплоской может быть однозначно установлено, если достаточно разрешена вращательная структура, так что может быть установлено присутствие или отсутствие чередования интенсивности в подполосах с  $K = 0$ . Как хорошо известно, у плоских молекул  $XY_3$  имеется чередование статистических весов уровней с  $K = 0$  невырожденного состояния для четных и нечетных  $J$ . Это чередование наблюдается с отношением  $1 : 0$ , если у атомов сорта Y ядерный спин  $I = 0$ , отношение равно  $0 : 1$  для  $I = \frac{1}{2}$  и  $10 : 1$  для  $I = 1$ . Отношения заменяются на обратные, если электронно-колебательная волновая функция антисимметрична относительно плоскости молекулы. С другой стороны, чередования весов не будет, если молекула неплоская, или, выражаясь иначе, всегда имеются две системы уровней с противоположным чередованием (в соответствии с симметричной и антисимметричной электронно-колебательной волновой функцией), почти совпадающие друг с другом. Небольшое расстояние между ними называется инверсионным удвоением. Следствием чередования статистических весов для плоской конформации является чередование интенсивности (или чередующееся отсутствие линий для  $I = 0$  и  $\frac{1}{2}$ )

в подполосах  $K = 0$  параллельной полосы как при плоско-плоском, так и при плоско-неплоском переходе \*).

Однако для плоско-плоского перехода чередование интенсивностей одинаково во всех полосах прогрессии ( $\Delta v_a = 0, 2, 4, \dots$ ), тогда как для плоско-неплоского перехода чередование интенсивностей изменяет знак в прогрессии внеплоскостного деформационного колебания ( $\Delta v_a = -0, 1, 2, 3$ ): для четных  $v_a$  слабыми являются линии (или они отсутствуют) с четными  $J$ , а для нечетных  $v_a$  — линии с нечетными  $J$  или, наоборот, являются слабыми или отсутствующими для четных  $v_a$  линии с нечетными  $J$ , а для нечетных  $v_a$  линии с четными  $J$  — в зависимости от типа симметрии электронного состояния с плоской равновесной конформацией (и от статистики ядер).

Такое изменение чередования интенсивности было найдено Дугласом<sup>12</sup> в полосах  $ND_3$  около 2000 Å. Это подтверждает вывод, сделанный Уолшем и Уорсопом<sup>9</sup> из колебательного анализа, что в верхнем состоянии молекула плоская. В случае  $CD_3$  наличие чередования интенсивности в подполосе с  $K = 0$  параллельной полосы говорит о том, что по крайней мере в одном из участвующих в переходе состояний молекула должна быть плоской, а так как прогрессия внеплоскостного деформационного колебания здесь не наблюдалась, было сделано заключение, что молекула плоская в обоих состояниях. К сожалению, здесь не удалось установить отсутствие изменения чередования интенсивности.

В случае перпендикулярных полос (переходы  $E - A$ ) положение аналогичное, за исключением того, что чередование интенсивности теперь происходит в подполосе  $K' = 1 \leftarrow K'' = 0$ . Для плоско-неплоского перехода, в отличие от плоско-плоского перехода, снова будет иметь место изменение в знаке чередования интенсивности в прогрессии по внеплоскостному деформационному колебанию. В то же самое время знак комбинационного дефекта между  $P$ -,  $R$ - и  $Q$ -ветвями будет периодически изменяться, если  $l$ -удвоение в  $E$ -состоянии не является пренебрежимо малым. Как периодическое изменение в знаке чередования интенсивности, так и изменение в знаке комбинационного дефекта были обнаружены Дугласом и Холласом<sup>13</sup> в полосах  $NH_3$  около 1600 Å.

Я не буду рассматривать здесь вопрос, почему в определенных случаях имеет место изменение конфигурации, а в других нет. Как хорошо известно, диаграммы Уолша, на которых энергии различных орбиталей откладываются в зависимости от угла или другой подходящей переменной, оказались очень полезными для понимания этих изменений. Уолш<sup>14</sup> смог с их помощью сделать целый ряд предсказаний, которые были позже поразительным образом подтверждены, например, в случае  $HCO$ ,  $NH_2$  и др. Коулсон и Нейльсон<sup>15</sup> сообщают нам более подробно об этих корреляционных диаграммах.

#### Г. ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ В ВЫРОЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Очень важное усложнение в электронных спектрах многоатомных молекул обусловлено тем фактом, что в многоатомных молекулах, в отличие от двухатомных, взаимодействие колебательного и электронного движений может привести к расщеплениям электронных вырожденных состояний. Это происходит потому, что в (симметричных) многоатомных

\* ) Даже в случае неплоско-неплоского перехода будет иметь место чередование интенсивности, если инверсионное удвоение разрешено хотя бы в одном из двух состояний. Однако в этом случае всегда будут наблюдаться две тесно расположенные полосы с противоположным чередованием интенсивности.

молекулах (в отличие от двухатомных молекул) имеются неполносимметричные колебания, которые переводят молекулы в несимметричные конформации, в которых уже больше нет причины к вырождению (в общем случае нет оси симметрии порядка выше второго).

### а) Линейные молекулы

В линейных молекулах вырожденные электронные состояния относятся к типу  $\Pi$ ,  $\Delta$ , ... точно так же, как в случае двухатомных молекул. Вспомним некоторые методы, посредством которых можно установить, является ли данное электронное состояние двухатомной молекулы вырожденным или нет и к какому типу оно относится. Во всех этих методах тщательно изучается вращательная структура наблюдаемых полос.

1) Из правил отбора, которым следуют наблюдаемые ветви  $\Delta J = \pm 1$  или  $\Delta J = 0, \pm 1$  (или для мультиплетных состояний в случае «б» Гунда  $\Delta N = \pm 1, 0$ ), можно сразу же сделать вывод, является ли данное (или оба) из комбинирующих состояний вырожденным (т. е. не  $\Sigma$ -состоянием). Если отсутствует  $Q$ -ветвь, то переход должен быть типа  $\Sigma - \Sigma$ , если имеется интенсивная  $Q$ -ветвь, он должен быть типа  $\Sigma - \Pi$ ,  $\Pi - \Sigma$ ,  $\Pi - \Delta$ , ..., и если имеется слабая  $Q$ -ветвь, то он должен быть типа  $\Pi - \Pi$ ,  $\Delta - \Delta$ , ... Часто даже при неполном разрешении можно решить вопрос, присутствует ли  $Q$ -ветвь и, следовательно, является ли вырожденным одно (или оба) из двух состояний. Так, в ранее упоминавшемся случае полосы  $C_2H_2$  около  $1250 \text{ \AA}$  (см. рис. 1) наблюдение интенсивной  $Q$ -ветви, помимо  $P$ - и  $R$ -ветвей, сразу же указывает на то, что верхнее электронное состояние является  $^1\Pi_u$  (так как мы знаем, что основным состоянием является  $^1\Sigma_g^+$ ).

2) Отличить переходы  $\Sigma - \Pi$  от переходов  $\Pi - \Sigma$  или  $\Pi - \Delta$ , ... можно посредством определения отсутствующих линий вблизи начала полосы, ибо  $J \geq \Lambda$ . Однако этот метод является в случае линейных многоатомных молекул еще менее практическим, чем в случае двухатомных молекул, так как область вблизи начала полосы весьма часто бывает недостаточно разрешена.

3) Взаимодействие вращения с электронным движением в вырожденном состоянии приводит к расщеплению ( $\Lambda$ -удвоение), которое изменяется пропорционально  $J$  ( $J + 1$ ) для  $\Pi$ -состояний и пропорционально  $J^2$  ( $J + 1)^2$  для  $\Delta$ -состояний \*). Вообще оно для  $\Delta$ -состояний бывает значительно меньшим. Таким образом, оказывается возможным различать  $\Pi$ -,  $\Delta$ -, ... - состояния, а также определить, является ли в данном переходе вырожденным верхнее или нижнее состояние. В полосе  $C_2H_2$  около  $1250 \text{ \AA}$   $\Lambda$ -удвоение было обнаружено по комбинационному дефекту между  $P$ -,  $R$ - и  $Q$ -ветвями (возрастающему пропорционально  $J$  ( $J + 1$ )); оно подтверждает, что верхним состоянием является  $\Pi$ -состояние.

4) Если результатирующий электронный спин  $S$  отличен от нуля, то спин-орбитальное взаимодействие вызовет расщепление  $\Pi$ -,  $\Delta$ -, ... - состояний даже при отсутствии вращения. За исключением самых легких молекул ( $H_2$ ,  $He_2$ , ...) это расщепление легко обнаруживается. С другой стороны, для  $\Sigma$ -состояний расщепление значительно меньше, так как оно зависит главным образом от взаимодействия

\*) Имеются в виду синглетные состояния. В общем случае зависимость  $\Lambda$ -удвоения от  $J$  дается выражением  $(J + \Omega)!/(J - \Omega)!$ , где  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ ,  $\Sigma$  — проекция вектора суммарного спина электронов  $S$  на ось молекулы (см., например: Van Vleck, Phys. Rev. 33, 467 (1929). (Прим. перев.)

вия спина с вращением молекулы. (В случае  $^3\Sigma$  состояний спин-спиновое взаимодействие может дать дополнительный член, не зависящий от вращения.)

Все эти методы применимы к многоатомным молекулам, так же как и к двухатомным. Однако для многоатомных молекул существует еще один метод, связанный с электронно-колебательным взаимодействием.

5) Как уже упоминалось, из-за электронно-колебательного взаимодействия возбуждение деформационного колебания вызывает расщепление, впервые осужденное Теллером<sup>16</sup> и Реннером<sup>17</sup> и называемое ниже расщеплением Теллера — Реннера. Наличие такого

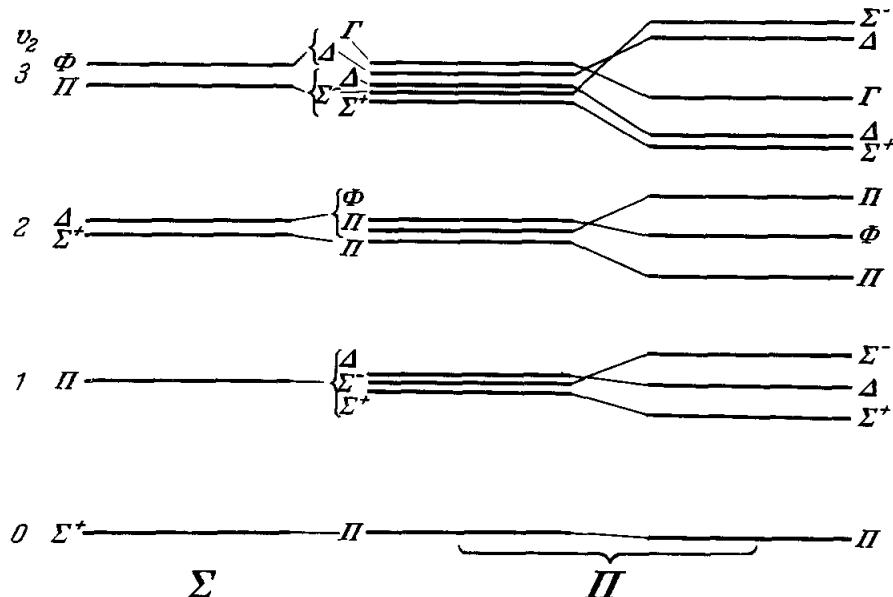


Рис. 9. Колебательные уровни деформационного колебания в  $\Sigma$ - и  $\Pi$ -состо-  
яниях линейной молекулы.

Справа показано расщепление Реннера — Теллера для  $\epsilon = 0,2$ .

расщепления может быть использовано для того, чтобы установить вырожденность данного электронного состояния линейной молекулы, даже если не разрешена вращательная структура. С другой стороны, это расщепление ведет к значительному усложнению спектра.

Легко видеть, что должно происходить расщепление всех колебательных уровней вырожденного электронного состояния, за исключением тех уровней, у которых не возбуждено ни одно из деформационных колебаний. Если, например, в  $\Pi$ -электронном состоянии линейной молекулы  $XY_2$  деформационное колебание  $v_2$  возбуждено однократно, то имеется колебательный угловой момент  $l = 1$  относительно оси, который складывается с электронным угловым моментом  $\Lambda = 1$ . Это можно учесть, комбинируя векторы угловых моментов либо параллельно, либо антипараллельно, что приводит к электронно-колебательному  $\Delta$ -состоянию (из  $\leftarrow\rightleftharpoons$  и  $\rightarrow\rightleftharpoons$ ) и к двум электронно-колебательным состояниям  $\Sigma^+$ ,  $\Sigma^-$  (из  $\leftarrow\rightleftharpoons$  и  $\leftarrow\leftarrow$ ). На рис. 9 (в центре) приводятся числа и типы состояний, возникающие из первых колебательных уровней деформационных колебаний в  $\Pi$ -электронных состояниях линейных молекул  $XY_2$  и  $X_2Y_2$ .

Чтобы предсказать относительные расстояния между различными компонентами уровней, необходимо рассмотреть потенциальную энергию

системы в зависимости от угла деформации. Это впервые было сделано Реннером<sup>17</sup> для  $\Pi$ -состояний молекул  $XY_2$ . Ясно, что с увеличением угла будет увеличиваться расщепление потенциальной функции, как это показано на рис. 10, а). Действительно, в первом приближении мы получаем две параболические потенциальные кривые с совпадающими минимумами. Однако энергетические уровни системы не являются просто уровнями двух независимых гармонических осцилляторов.

На рис. 9 в правой части приведены теоретические энергетические уровни в случае малого расщепления Реннера — Теллера. На рис. 11 показано теоретическое изменение энергии  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$  электронно-колебательных уровней с ростом электронно-колебательного взаимодействия. Можно видеть, что если в случае малого взаимодействия уровни расположены симметрично относительно положений нулевого приближения, при большом взаимодействии они располагаются совершенно несимметрично, настолько, что в конце концов становится неясным, к какому нулевому приближению принадлежит данный электронно-колебательный уровень.

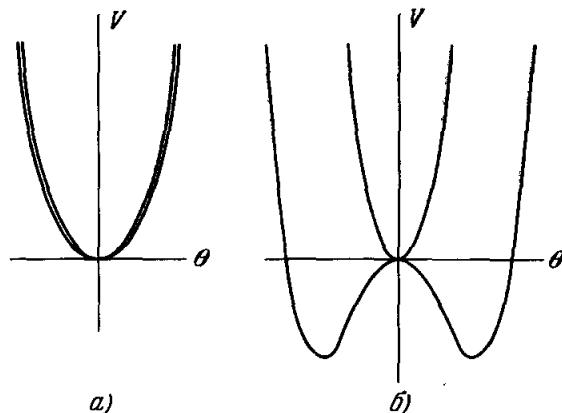


Рис. 10. Потенциальные функции в  $\Pi$ -состоянии линейной молекулы для слабого и сильного электронно-колебательного взаимодействия.

По оси абсцисс отложен угол деформации.

носительно положений нулевого приближения, при большом взаимодействии они располагаются совершенно несимметрично, настолько, что в конце концов становится неясным, к какому нулевому приближению принадлежит данный электронно-колебательный уровень.

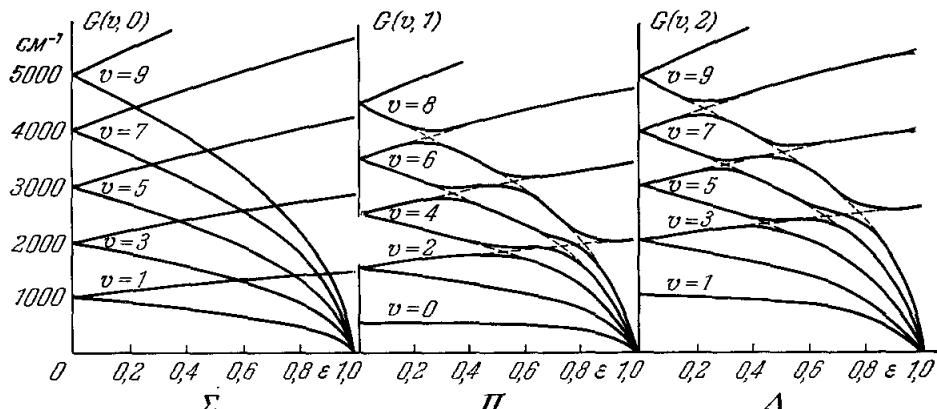


Рис. 11. Энергия  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$  электронно-колебательных уровней в  $\Pi$ -электронном состоянии линейной молекулы в зависимости от параметра Реннера  $\epsilon$ .

В электронном переходе  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ , наблюдаемом при низкой температуре, нельзя ожидать отчетливого расщепления Реннера — Теллера, так как переходы с  $\Delta v_a \neq 0$  обычно очень слабы (если не происходит очень большого изменения частоты неполносимметричного колебания). Однако в горячих полосах это расщепление сразу же становится заметным. На рис. 12 приведена диаграмма энергетических уровней с указанием полос  $0-0$ ,  $1-1$  и  $2-2$  электронного перехода  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ . Из рисунка видно,

что переход 1—1 состоит из трех полос, переход 2—2— из пяти. До настоящего времени еще не делалось никаких определенных предсказаний об относительной интенсивности этих полос. Группа полос  $C_3$  при  $4050 \text{ \AA}$  связана с переходом  $^1\Pi - ^1\Sigma$  и, как показано в статье Госсе, Лагерквиста, Розена и моей<sup>18</sup>, в ней можно обнаружить некоторые из таких полос, относящиеся к колебательным переходам 1—1 и 2—2. В качестве другого примера такого расщепления горячих полос можно рассматривать переход  $^1\Pi - ^1\Sigma$  в  $C_2H_2$  ( $C_2D_2$ ), обсуждавшийся ранее. Так как здесь имеются два деформационных колебания с низкой частотой, можно ожидать появления двух триад полос 1—1. На рис. 1 видны три горячие полосы в случае  $C_2H_2$  и пять полос в случае  $C_2D_2$ . В настоящее время невозможно произвести дальнейшее более подробное соотнесение, так как нет никаких теоретических указаний ни об относительных размерах расщеплений  $v_4$  и  $v_5$  в 1—1-полосах, ни об относительных интенсивностях. К сожалению, эти горячие полосы разрешены недостаточно, чтобы можно было отличить переход  $\Delta - \Pi$  от  $\Sigma^+ - \Pi$  на основе их вращательной структуры.

Первый случай, когда наблюдается небольшое расщепление Реннера—Теллера, был обнаружен Диксоном<sup>19</sup> для перехода  $^2\Sigma - ^2\Pi$  молекулы NCO около  $4400 \text{ \AA}$ . Были найдены все три компоненты полосы 1—1, т. е.  $^2\Pi - ^2\Sigma^+$ ,  $^2\Pi - ^2\Delta$  и  $^2\Pi - ^2\Sigma^-$ . Величина расщепления Реннера—Теллера в этом случае составляет приблизительно  $100 \text{ см}^{-1}$  для деформационной частоты  $533 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдается еще одно усложнение

спектра — из-за спинового расщепления; однако, с другой стороны, это расщепление помогает отличить переходы  $^2\Pi - ^2\Sigma$  от переходов  $^3\Pi - ^2\Delta$ . Хоуген<sup>20</sup> вывел теоретические формулы для величины дублетного расщепления различных электронно-колебательных уровней. Наиболее удивительным результатом является то, что электронно-колебательные уровни  $^2\Sigma^+$  и  $^2\Sigma^-$  электронного состояния  $^2\Pi$  имеют очень большую постоянную расщепления  $\gamma$ , того же порядка, что и значение  $B$ . Наблюдавшееся значение постоянной расщепления очень хорошо согласуется с вычисленным по формулам Хоугена на основании наблюдавшегося значения параметра Реннера.

В случае NCO интересной является полоса 1—0 деформационного колебания. Эта полоса относится к типу  $\Pi - \Pi$ , который при электронном переходе  $^2\Sigma - ^2\Pi$  с перпендикулярным моментом перехода должен был бы быть строго запрещен. Появление этой полосы в NCO не может быть объяснено взаимодействием Реннера—Теллера, но должно быть обусловлено тем, что вблизи верхнего состояния  $^2\Sigma^+$  этого перехода имеется электронное состояние  $^2\Pi$ , так что полоса 1—0 перехода  $^2\Sigma - ^2\Pi$  появляется за счет интенсивности перехода  $^2\Pi - ^2\Pi$ .

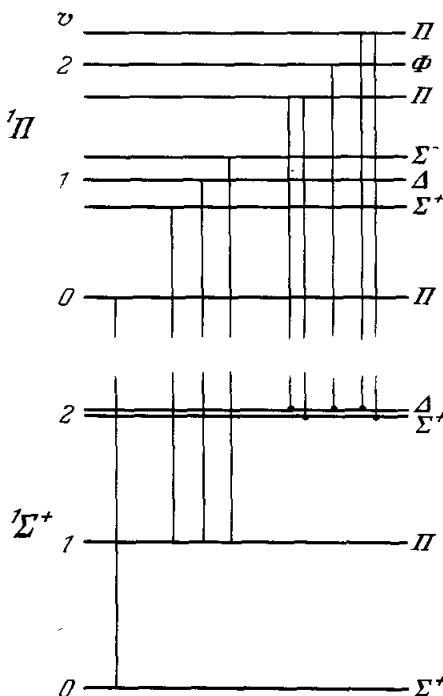


Рис. 12. Схема энергетических уровней для «горячих» полос по  $v_2$  линейной трехатомной молекулы.

Другой пример расщепления Реннера — Теллера при переходе  $^2\Sigma - ^2\Pi$  был обнаружен Джонсом<sup>21</sup> в  $\text{VO}_2$ . Кроме того, у этой молекулы наблюдаются совершенно аналогичные эффекты в  $^2\Pi - ^2\Pi$ -электронном переходе. В этом случае также имеет место очень хорошее согласие между наблюдаемыми дублетными расщеплениями и теорией Хоугена. Интересной особенностью  $^2\Pi - ^2\Pi$ -перехода является то, что происходят электронно-колебательные переходы типа  $^2\Sigma - ^2\Sigma$  и, возможно, что за счет большого спинового расщепления в этих  $^2\Sigma$ -состояниях происходят переходы как  $^2\Sigma^+ - ^2\Sigma^+$ , так и  $^2\Sigma^- - ^2\Sigma^-$ . Положительный и отрицательный характер состояний  $^2\Sigma$  теряет свой смысл, когда расщепление велико. Состояния  $^2\Sigma$  ведут себя тогда скорее как состояния  $^{1/2} \ast$ ).

Хоуген<sup>22</sup> рассмотрел также расщепление Реннера — Теллера при триплетных переходах. Возможно, что система полос  $^2, 23$  при  $3286 \text{ \AA}$ , предположительно относимая к  $\text{NCN}$ , представляет собой такой переход, но это еще предстоит установить (см. также<sup>48</sup>. — *Перев.*).

Когда взаимодействие Реннера — Теллера становится очень сильным, минимум нижней из двух потенциальных кривых уже не может больше находиться при  $\Theta = 0$ , а должен располагаться у какого-то другого значения угла деформации. Другими словами, мы имеем расщепление вырожденного электронного состояния линейной молекулы на одно состояние с линейной равновесной конфигурацией и на другое состояние с изогнутой равновесной конфигурацией. Такое положение было впервые обнаружено Дресслером и Рэмзи<sup>24</sup> в  $\text{NH}_2$  и совсем недавно установлено для случая синглетной системы  $\text{CH}_2$  (Герцберг и Джонс<sup>25</sup>). Потенциальные функции для такого случая качественно изображены на рис. 10, б. Колебательные уровни энергии состояния с линейной равновесной конфигурацией отличаются от уровней невырожденного состояния. Поул и Лонг-Хиггинс<sup>26</sup> произвели расчеты влияния электронно-колебательного взаимодействия на колебательные уровни. Было установлено, что для наблюдаемых уровней в  $\text{NH}_2$  имеется очень хорошее согласие. Основной эффект заключается в большом расщеплении уровней с данным  $v_2$ , но с различными значениями  $l$ .

### б) Нелинейные молекулы

Вырождение электронных состояний нелинейных молекул может быть обнаружено по таким же признакам, как в случае линейных молекул.

1) В данном случае определяющим является правило отбора для  $K$ . Оно устанавливает, относится ли определенный переход к параллельному или перпендикулярному типу, т. е. относится ли переход к типу  $A - A$ ,  $B - A$ ,  $B - B$  или  $E - A$ ,  $E - B$  (или, возможно,  $E - E$ ). Если в наблюдаемой полосе отчетливо соблюдается правило отбора  $\Delta K = \pm 1$  и если основное состояние молекулы относится к типу  $A$ , то мы сразу же определяем, что возбужденное состояние должно быть типа  $E$ . С другой стороны, если наблюдается случай  $\Delta K = 0$  и если основное состояние относится к типу  $A$ , то мы сразу же получаем, что возбужденное состояние должно быть невырожденным, т. е. принадлежать к типу  $A$  или  $B$ . Хотя это правило и представляется очень простым, возможно появление осложнений (см. п. 2), которые по крайней мере при недостаточном разрешении могут придать перпендикулярной полосе внешний вид параллельной полосы и наоборот.

$\ast$ ) То есть как состояния с  $P = \Lambda + l + \Sigma = 1/2$  ( $\Lambda = -l$ ). (Прим. перев.)

2) Вращение молекулы вокруг оси фигуры вызывает из-за кориолисова взаимодействия первого порядка расщепление электронного вырожденного состояния, возрастающее с ростом  $K$ , подобно расщеплению вырожденных колебательных уровней, наблюдаемому в инфракрасной области. Величина этого расщепления дается выражениями  $4\zeta_e AK$  или  $4\zeta_e CK$  для вытянутого или сплющенного волчка соответственно. Если наблюдается расщепление такого вида, то из него непосредственно следует вырожденность электронного состояния. Параметр Кориолиса  $\zeta_e$  может иметь значения от  $-1$  до  $+1$ . Часто это значение близко к  $+1$ . В этом случае уровни с  $K + 1$  одной компоненты расщепления расположены близко к уровням с  $K - 1$  другой компоненты, а так как по правилу отбора для перпендикулярной полосы уровни с  $K + 1$  комбинируются с уровнями нижнего состояния, давая  $P$ -ветви (по  $K$ ), а уровни с  $K - 1$  дают  $R$ -ветви, в результате полоса может иметь вид параллельной полосы.

3) Если полный спин не равен нулю, то мы можем ожидать большого мультиплетного расщепления в вырожденных электронных состояниях. Это будет обсуждено несколько более подробно в следующем разделе.

4) Взаимодействие колебательного и электронного движений приведет к расщеплению высших колебательных уровней при вырожденных колебаниях. Наблюдение такого расщепления является однозначным доказательством вырожденности данного электронного состояния и наличия таких электронно-колебательных взаимодействий, даже если не разрешена вращательная структура.

Ян и Теллер<sup>27</sup> показали, что для вырожденного электронного состояния всегда имеется по крайней мере одна нормальная координата, от которой потенциальная энергия зависит линейно вблизи симметричной конфигурации. Следствием этого является то, что симметричная конфигурация неустойчива; потенциальный минимум, если он вообще существует, имеет место для несимметричного расположения ядер. В качестве примера на рис. 13 приведена качественная диаграмма потенциальной функции в молекуле с осью симметрии третьего порядка. Например, в случае движения ядра  $J$  в молекуле  $\text{CH}_3J$  имеется три потенциальных минимума, симметрично расположенных относительно оси симметрии, но на самой оси потенциального минимума нет. Потенциальная функция все еще обладает симметрией  $C_{3v}$ , однако какое-либо равновесное расположение ядер этой симметрией не обладает.

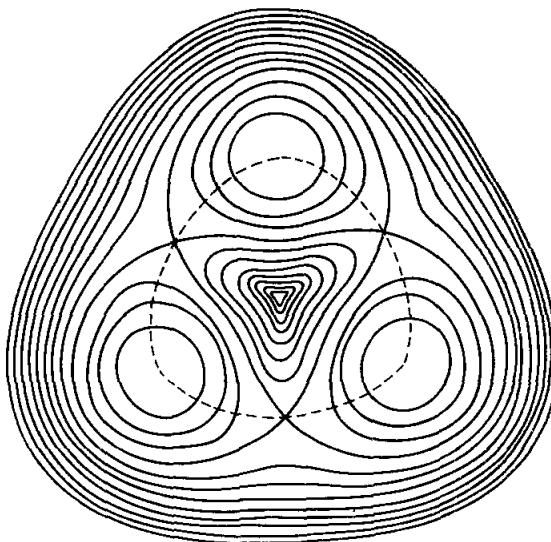


Рис. 13. Эквишотициальные линии потенциальной поверхности молекулы типа  $C_{3v}$  при возмущении Яна — Теллера.

Вопрос о том, каковы должны быть уровни энергии такой потенциальной функции с искажениями Яна — Теллера (динамический эффект Яна — Теллера), подробно рассматривался Лонге-Хиггинсом, Эпиком, Прайсом и Заком<sup>28</sup>, Моффитом и Лиrom<sup>29</sup> и Моффитом и Торсоном<sup>30</sup>. С помощью прямого произведения можно качественно определить число и типы электронно-колебательных состояний в данном вырожденном электронном состоянии. Для простого случая это показано на рис. 14 (в центре). Если в вырожденном электронном состоянии возбуждается первый уровень вырожденного колебания, то

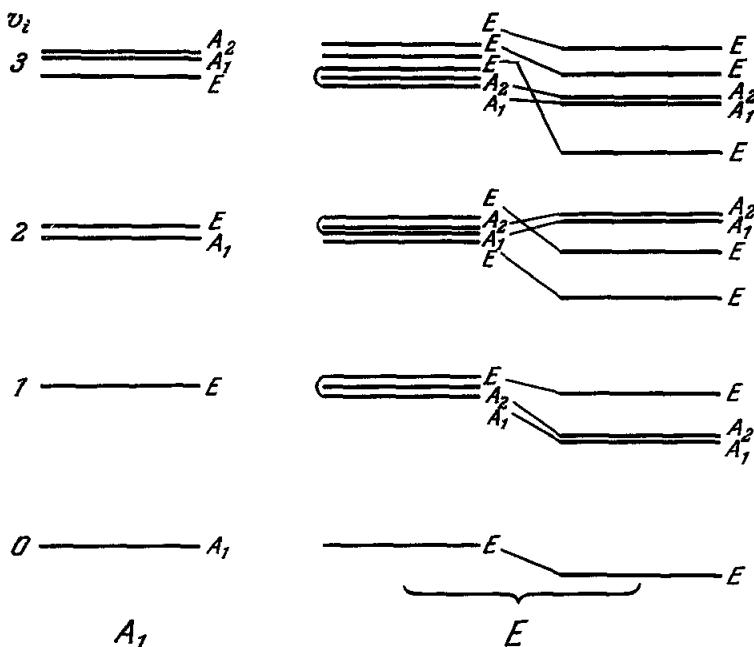


Рис. 14. Колебательные уровни вырожденного колебания в электронных состояниях  $A_1$  и  $E$  молекулы типа  $C_{3v}$ . Справа показано расщепление Яна — Теллера для  $D = 0,1$ .

мы получим три электронно-колебательных уровня типа  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E$  и большее число уровней для более высоких возбуждений этого колебания (см. рис. 14). Расщепление на три уровня  $A_1$ ,  $A_2$  и  $E$  мы называем расщеплением Яна — Теллера. (Без электронно-колебательного взаимодействия уровни совпадали бы.) Следует отметить, что самый низкий колебательный уровень вырожденного электронного состояния не расщеплен. Он остается вырожденным. Расщепление других уровней возрастает (однако весьма сложным образом) с увеличением глубины «потенциального рва», расположенного вокруг центрального пика потенциальной функции. С правой стороны на рис. 14 изображены уровни для случая  $D = 0,1$ , где  $D\omega_2$  — глубина потенциального рва. На рис. 15 производится сравнение уровней при  $D = 0,5$  и  $D = 0,1$ . Расстояния между уровнями на этом рисунке изображены в соответствии со значением квантового числа  $j$  Лонге-Хиггинса<sup>31</sup>, которое принимает значения  $l \pm 1/2$ , где  $l = v$ ,  $v = 2, \dots, 1$  или  $0$ . В приближении, рассмотренном Лонге-Хиггинсом с сотр.<sup>28</sup>, принимается упрощенная потенциальная функция, обладающая вращательной симметрией относительно оси, т. е. пренебрегается минимумами. Поэтому уровни  $A_1$  и  $A_2$  не рас-

щеплены. В реальной молекуле, где нельзя пренебречь минимумами, расстояние между  $A_1$  и  $A_2$ , по-видимому, велико (Хоуген<sup>32</sup>).

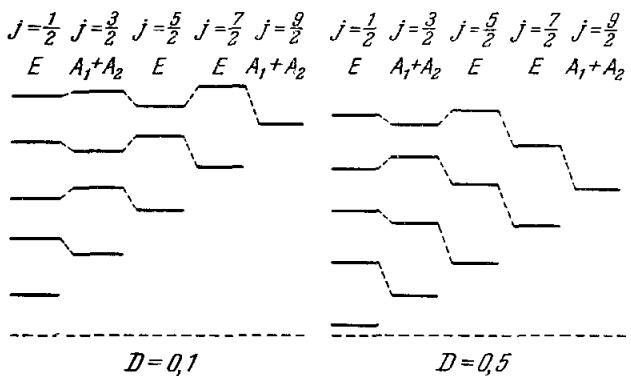


Рис. 15. Электронно-колебательные уровни для  $D = 0,1$  и  $D = 0,5$  в  $E$ -электронном состоянии молекулы  $C_{3v}$ .

Экспериментальных доказательств электронно-колебательного взаимодействия и расщепления Яна — Теллера в нелинейных многоатомных молекулах пока еще очень мало. Они могут быть получены одним из следующих четырех путей.

а) При разрешенном электронном переходе полосы 1—0 и 0—1 вырожденного деформационного колебания являются запрещенными (Герцберг и Теллер<sup>16</sup>). При переходе  $A_1 - A_1$  они могут появиться только за счет запрещенного перпендикулярного дипольного компонента и поэтому будут наблюдаться только в том случае, если одновременно будет иметь место близкий переход  $E - A_1$ , у которого они могут позаимствовать интенсивность. Однако в электронном переходе  $E - A_1$  имеются электронно-колебательные компоненты  $E - A_1$  или  $E - E$  переходов 1—0 или 0—1 соответственно (рис. 16), которые могут происходить с интенсивностью, зависящей от величины электронно-колебательного взаимодействия (без заимствования интенсивности у другого электронного перехода). Действительно, Чайлд<sup>33</sup> показал, что отношение интенсивностей  $I(1-0)/I(0-0) = D$ , где  $D$  — введенный ранее параметр Яна — Теллера. Таким образом, в принципе этот параметр может быть определен экспериментально и, следовательно, может быть установлено наличие нестабильности Яна — Теллера. Трудность заключается, конечно,

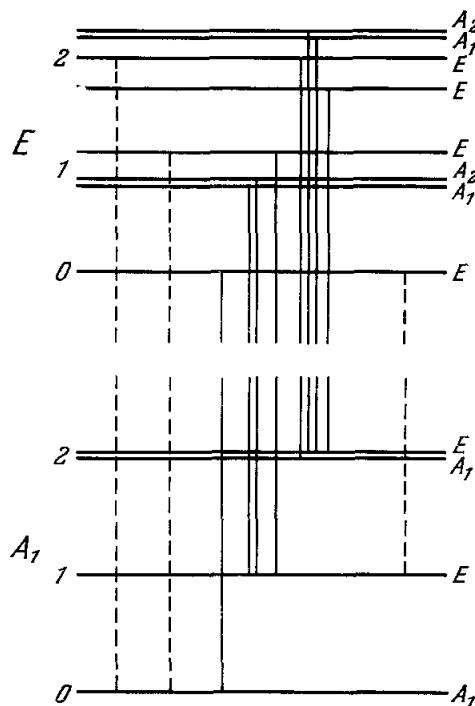


Рис. 16. Схема энергетических уровней при электронно-колебательных переходах для  $E - A_1$ -электронного перехода молекулы типа  $C_{3v}$ .

в правильной идентификации полосы 1—0. Полосу 0—1 идентифицировать легче, так как частота деформационного колебания нижнего состояния может быть известна из инфракрасных спектров.

б) Идентификация полос 1—0 и 0—1 и, следовательно, обнаружение взаимодействия Яна — Теллера может быть произведено с большей определенностью, если может быть разрешена  $K$ -структура этих полос. Расстояние между  $Q$ -ветвями в перпендикулярной полосе (как в инфракрасном, так и в ультрафиолетовом спектре) определяется выражением  $2 [A (1 - \zeta_{\text{эфф}}) - B]$ , если можно пренебречь изменениями  $A$  и  $B$  при переходе от верхнего к нижнему состоянию. Маллиken и Теллер<sup>34</sup> впервые показали, что в электронно-колебательной  $E$ -компоненте ( $v = 1$ ) вырожденного электронного состояния эффективное значение параметра Кориолиса равно

$$\zeta_{\text{эфф}} = -(\zeta_e - \zeta_v).$$

Таким образом, если  $\zeta_e$  близко к 1, а  $\zeta_v$  положительно, расстояние между  $Q$ -ветвями в полосе 1—0 будет более чем в два раза большим, чем без расщепления Кориолиса (когда оно равно  $2(A - B)$ ). В случае же полосы 0—0 (и других полос, когда возбуждаются только полносимметричные колебания), для которой  $\zeta_{\text{эфф}} = \zeta_e = 1$  и для которой, следовательно, это расстояние очень мало ( $-2B$ ), полоса становится похожей на параллельную полосу. Подобно полосе 1—0 ведет себя и полоса 0—1. Таким путем Маллиken и Теллер смогли объяснить давно известные аномальные расстояния (между ветвями) в некоторых слабых полосах первой дискретной системы поглощения  $\text{CH}_3\text{J}$  (Шайбе, Повенц и Линстрём<sup>35</sup>). В то же время они установили, что главные полосы, похожие по виду на параллельные, в действительности являются перпендикулярными полосами ( $\zeta_e \approx 1$ ), т. е. что верхнее электронное состояние является  $E$ -состоянием. Присутствие 1—0-полос (как для  $v_5$ , так и для  $v_6$ ) вместе с аномальными расстояниями между ветвями ясно указывает на наличие в этом  $E$ -состоянии взаимодействия Яна — Теллера. Очень похожая ситуация была недавно обнаружена в соответствующей системе поглощения  $\text{CF}_3\text{J}$ . На рис. 17, *a* приведена одна из слабых полос, в которой наблюдается характерное чередование интенсивностей и аномально большое расстояние между ветвями. Это подтверждает, что верхнее состояние является  $E$ -электронным состоянием и что имеется взаимодействие Яна — Теллера.

в) Как упоминалось ранее, вращательные уровни с  $K = 1$  в вырожденном электронно-колебательном состоянии расщеплены на две группы из-за кориолисова взаимодействия<sup>36</sup>. Одна из этих групп состоит из дважды вырожденных вращательных уровней, другая группа — из пар  $A_1, A_2$  уровней, чередующихся с парами  $A_2, A_1$  для четных и нечетных значений  $J$ . Чайлд<sup>37</sup> показал, что эти пары расщеплены в вырожденном электронном состоянии из-за электронно-колебательного взаимодействия (Яна — Теллера).

Будем называть такое расщепление удвоением  $j$ -типа. Оно аналогично удвоению  $l$ -типа, возникающему в вырожденных колебательных уровнях невырожденных электронных состояний за счет кориолисова взаимодействия с невырожденным колебанием (Гаринг, Нильсен и Рао<sup>38</sup>). Однако если  $A_1A_2$ -удвоение велико в колебательных уровнях вырожденного электронного состояния, когда не возбуждены вырожденные колебания, можно быть совершенно уверенным, что это — удвоение  $j$ -типа, т. е. что имеется электронно-колебательное взаимодействие.

Дуглас и Холлас<sup>13</sup> наблюдали большое  $A_1A_2$ -удвоение в главной прогрессии полос  $\text{NH}_3$  около 1600 Å. Они показали, что полосы относятся к переходу  $E'' - A_1$ , в возбужденном состоянии молекула плоская. Глав-

ная прогрессия соответствует возбуждению внеплоскостного деформационного (невырожденного) колебания. Вырожденные колебания не возбуждаются. Поэтому вероятно, что в основном наблюдаемое расщепление обусловлено электронно-колебательным взаимодействием. Однако частично оно может быть также обусловлено кориолисовым взаимодействием с  $A_2''$ -электронным состоянием (см. Дуглас <sup>12</sup>).

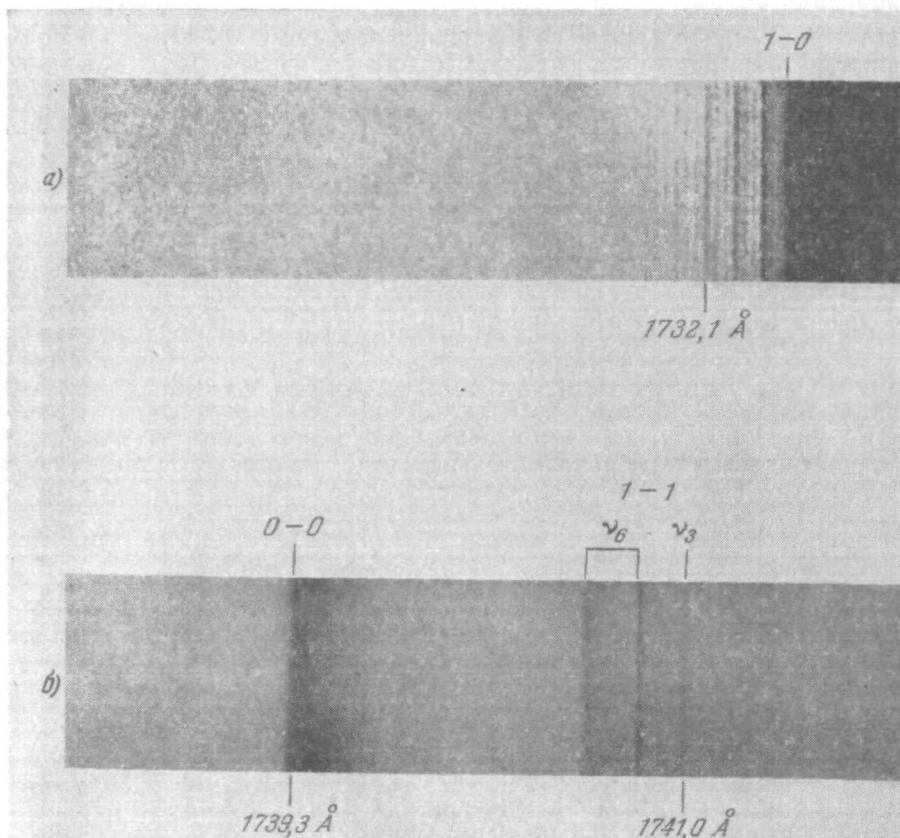


Рис. 17. Участки спектра поглощения  $\text{CF}_3\text{J}$  при высоком разрешении.  
Видно чередование интенсивности в 1—0-полосе (по  $\nu_6$ ) и вероятное расщепление Яна—Теллера в 1—1-полосе по  $\nu_6$ .

г) Наиболее убедительным подтверждением взаимодействия Яна — Теллера было бы, конечно, прямое определение расщепления Яна — Теллера путем непосредственного наблюдения переходов на различные электронно-колебательные подуровни данного колебательного уровня вырожденного электронного состояния. Из рис. 16 сразу видно, что это можно сделать только путем наблюдения горячих полос типа 1—1 (или 2—2) вырожденного колебания. Для перехода 1—0 возможно появление только одной компоненты ( $E - A$ ); для перехода 2—0 (хотя там в верхнем состоянии имеется два электронно-колебательных уровня типа  $E$ ) также возможен только один переход  $E - A$ , ибо другой запрещен правилом отбора для  $j$  ( $j' - l'' = \pm 1/2$ ). С другой стороны, для перехода 1—1 следует ожидать появления трех компонент перпендикулярного типа, а именно:  $E - E$ ,  $A_2 - E$  и  $A_1 - E$  (совершенно аналогично трем полосам

перехода 1—1 линейной молекулы при электронном переходе  $\Pi - \Sigma$ , см. рис. 12); для 2—2-перехода можно ожидать появления четырех полос. Насколько я знаю, в настоящее время только в одном случае отнесение двух компонент переходов 1—1 произведено со значительной вероятностью, а именно у  $\text{CF}_3\text{J}$ . Здесь самое низкое вырожденное колебание имеет частоту всего лишь  $265 \text{ см}^{-1}$ , поэтому соответствующие горячие полосы сравнительно интенсивны. Трудность заключается в том, что появляются также горячие полосы других колебаний. Но, по-видимому, очень вероятно, что помеченные на спектрограмме (рис. 17, б) две полосы являются такими компонентами. Подобные пары полос появляются и в других главных полосах. Расстояние между ними (около  $8 \text{ см}^{-1}$ ) согласуется с величиной параметра  $D$ , полученной из отношения интенсивностей полос 1—0 и 0—0. Однако при этом предполагается, что расщепление  $A_1$ ,  $A_2$  невелико. Может также быть, что две наблюдаемые полосы соответствуют переходам  $A_1 - E$  и  $A_2 - E$  и что переход  $E - E$  не наблюдается. К сожалению, как и в случае линейных молекул, пока еще нет теории относительных интенсивностей компонент этих полос. Этот недостаток еще более сильно ощущается при интерпретации группы переходов 2—2, где отчетливо наблюдается несколько компонент.

#### д. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ

Если результирующий спин электронного состояния отличен от нуля, то в спектре возникают дополнительные усложнения, связанные со спин-орбитальным взаимодействием.

##### а) Линейные молекулы

Влияние спин-орбитального взаимодействия довольно понятно для линейных молекул, так как для них можно в основном использовать результаты, полученные для двухатомных молекул. Сколько-нибудь детально до сих пор изучены только дублетные переходы. Например, в спектрах  $\text{NCO}$ ,  $\text{BO}_2$ ,  $\text{CO}_2^+$ , упоминавшихся ранее, наблюдаются довольно большие дублетные расщепления в  ${}^2\Pi$ -состояниях, которые описываются обычными формулами Хилла и Ван-Флека (если не возбуждаются деформационные колебания). Подобным образом в  ${}^2\Sigma$ -электронных состояниях дублетное расщепление увеличивается линейно с ростом вращательного квантового числа  $N$ . Как уже упоминалось, усложнения в спектрах из-за электронно-колебательного взаимодействия при возбуждении деформационных колебаний были теоретически изучены Хоугеном<sup>20</sup>. Полученные им формулы позволяют вполне удовлетворительно представить экспериментальные данные.

Триплетное состояние, а также состояния с более высокой мультиплетностью детально еще не изучались, так как достаточно тщательный анализ соответствующих спектров до сих пор не производился.

##### б) Нелинейные молекулы

Теоретические и экспериментальные сведения о мультиплетном расщеплении в немолиевых молекулах являются весьма ограниченными. Можно ожидать, что невырожденные электронные состояния ведут себя подобно  $\Sigma$ -состояниям линейных молекул, т. е. что мультиплетное расщепление мало или равно нулю при отсутствии вращения и очень медленно растет с увеличением вращения. Хендерсон<sup>39</sup> вывел общие формулы для этого расщепления. Дресслер и Рэмзи<sup>24</sup> наблюдали дублет-

ное расщепление в  $^2B_1$ -основном состоянии  $\text{NH}_2$ . На рис. 18 оно представлено в зависимости от  $J$  для различных значений  $K$ . На рисунке приводятся также теоретические кривые, рассчитанные в приближении симметричного волчка. Можно видеть, что совпадение не является очень хорошим. Диджорджио и Робинсон<sup>40</sup> исследовали триплетное расщепление в первом возбужденном ( $^3A_2$ ) состоянии  $\text{H}_2\text{CO}$ , в котором молекула неплоская. Мерер<sup>41</sup> рассматривает систему полос  $\text{SO}_2$  около 3800 Å как переход  $^3B_1 \rightarrow ^1A_1$  и определяет постоянные расщепления для  $^3B_1$ -состояния.

Как упоминалось ранее, в своем первом возбужденном состоянии молекула  $\text{CS}_2$  нелинейная. Дуглас<sup>42</sup> обнаружил зеемановское расщепление линий полос, которое может быть объяснено только в том случае, если предположить, что возбужденное состояние является триплетным ( $^3B_2$ ). Однако, несмотря на значительные усилия, Дугласу не удалось обнаружить какие-либо признаки триплетного расщепления без магнитного поля. Не ясно, как можно объяснить отсутствие наблюдавшегося триплетного расщепления в этом случае.

Мы с д-ром Верма недавно изучали спектры поглощения  $\text{HSiCl}$  и  $\text{HSiBr}$  около 4000 Å. Были получены хорошо разрешенные полосы, по которым видно, что как в верхнем, так и в нижнем состоянии молекула изогнута. Вращательная постоянная  $A$  значительно больше  $B$  и  $C$ , и, следовательно, молекула чрезвычайно близка к симметричному волчку. Очень отчетливы подполосы с  $\Delta K = 0, \pm 1$  и  $\pm 2$ . Одновременное появление подполос с  $\Delta K = \pm 1$  и  $\Delta K = 0$  можно было бы легко понять, если бы полосы были гибридными. Однако из  $J$ -структуры можно сделать весьма определенный вывод, что полосы относятся к чисто перпендикулярному типу с моментом перехода, направленным под прямым углом к плоскости молекулы и поэтому должны наблюдаться только подполосы с  $\Delta K = \pm 1$ . Еще большее удивление вызывает, на первый взгляд, появление подполос с  $\Delta K = \pm 2$ . Их нельзя объяснить небольшой асимметрией молекулы. Однако появление подполос как с  $\Delta K = 0$ , так и с  $\Delta K = \pm 2$  может быть объяснено, если предположить, что переход происходит между триплетным и синглетным состояниями.

Хорошо известно, что в двухатомных молекулах переходы  $^3\Delta \rightarrow ^1\Sigma$  могут происходить за счет спин-орбитальной связи, или, говоря более общо, в этом случае могут происходить триплет-синглетные переходы с  $\Delta L = \pm 2$ . В действительности такие переходы наблюдаются с интенсивностью того же порядка, что и триплет-синглетные переходы с  $\Delta L = \pm 1$  или 0. Квантовому числу  $L$  в случае симметричного волчка соответствует число  $K$ . Таким образом, мы пришли к предположению, что в триплет-синглетных переходах молекул типа симметричного волчка может быть  $\Delta K = \pm 2, \pm 1, 0$ , независимо от того, относится ли переход к параллельному или перпендику-

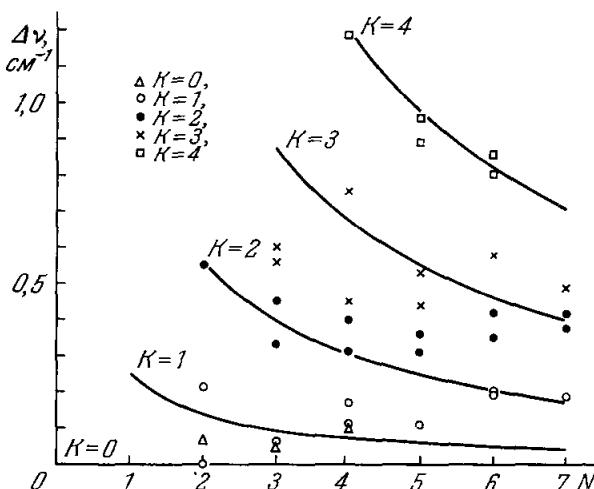


Рис. 18. Экспериментальное и вычисленное дублетные расщепления в  $^2B_1$ -основном состоянии  $\text{NH}_2$ .

лярному типу. Точно так же, как в двухатомных молекулах, спин-орбитальная связь смешивает состояния с различными  $\Lambda$  и  $S$  (например,  $^3\Delta$  с  $^1\Pi$ ), в молекулах типа симметричного волчка она смешивает состояния с различными  $K$  и  $S$  (например,  $K = 4$  с  $K = 3$ ,  $K = 3$  с  $K = 2$  и т. д.), и могут происходить переходы с необычными значениями  $\Delta K$ . Более подробное рассмотрение вопроса, произведенное Хоугеном<sup>43</sup>, подтвердило правильность приведенных качественных рассуждений. Следовательно, если мы предположим, что наблюдавшиеся системы полос HSiCl и HSiBr связаны с триплет-синглетными переходами, а именно  $^3A'' - ^1A'$ , то нам сразу же становится понятным, почему появляются подполосы с  $\Delta K = \pm 2$ , помимо подполос с  $\Delta K = \pm 1$ . Легко видеть, что в плоских  $C_{2v}$ -молекулах, таких, как  $\text{SO}_2$ , общие правила отбора ( $+ \leftrightarrow -, A \leftrightarrow B$ ) запрещают как четные, так и нечетные значения  $\Delta K$  для данного триплет-синглетного перехода. Полосы все же могут наблюдаться, однако параллельные полосы — только с  $\Delta K = 0, \pm 2$ , а перпендикулярные — только с  $\Delta K = \pm 1$ . Случай  $\Delta K = \pm 1$  находится в согласии с предположениями Мерера<sup>41</sup>, сделанными им при анализе системы полос  $\text{SO}_2$  при 3800 Å.

С другой стороны, в плоской молекуле точечной группы  $C_{2h}$ , если она является вытянутым волчком, переходы с  $\Delta K = 0, \pm 2$  и  $\Delta K = \pm 1$  разрешены симметрией триплет-синглетного перехода. Как мне кажется, примером могут служить полосы поглощения ацетилена в близкой ультрафиолетовой области, которые, как хорошо известно, связаны с переходом из основного состояния, в котором молекула линейна, в возбужденное состояние, в котором она обладает симметрией  $C_{2h}$ . Среди интенсивных полос, которые подчиняются правилу отбора  $\Delta K = \pm 1$ , как Ингольд и Кинг<sup>44</sup>, так и Иннес<sup>45</sup> обнаружили слабые переходы с  $\Delta K = 0$  и  $\pm 2$ , которые они не смогли объяснить. Действительно, эти переходы не могут быть объяснены на основе правил отбора, если предполагать, что имеет место синглет-синглетный переход. Присутствие переходов с  $\Delta K = 0, \pm 2$  должно рассматриваться как строгое доказательство того, что верхнее состояние является триплетным. Верно, что триплетное расщепление не наблюдалось, однако это верно также и для спектра поглощения  $\text{CS}_2$ , который связан с триплет-синглетным переходом, как это показал Дуглас на основе исследования эффекта Зеемана. Следует отметить, что если бы в возбужденном состоянии молекула  $\text{C}_2\text{H}_2$  обладала симметрией  $C_{2v}$ , при триплет-синглетном переходе могли бы наблюдаться только переходы с  $\Delta K = \pm 1$ , но не с  $\Delta K = 0, \pm 2$ .

Наконец, мне кажется, что наблюдение Иннесом и Гиддингсом<sup>46</sup> переходов с  $\Delta K = \pm 2$  одновременно и с  $\Delta K = 0$  в системе полос пиразина около 3700 Å говорит о том, что (в отличие от выводов, сделанных Иннесом и Гиддингсом) верхнее состояние является триплетным и что нет необходимости предполагать, что эта система обусловлена квадрупольным переходом. Как легко показать, в этом случае переходы с  $\Delta K = \pm 1$  запрещены правилами симметрии.

Для дальнейшего изучения всех этих случаев триплет-синглетных переходов было бы, конечно, очень полезно иметь более точные теоретические расчеты относительных интенсивностей различных ветвей.

### в) Сильное спин-орбитальное взаимодействие

Когда спин-орбитальное взаимодействие велико, будет происходить расщепление на несколько подсостояний. Для того чтобы классифицировать эти подсостояния, мы должны «перемножить» тип симметрии орбитальной функции с типом симметрии (состояние молекулы фиксировано) спиновой функции, что приводит нас в случае полуцелого спина к необхо-

димости использовать так называемые распространенные, или двойные, точечные группы \*). Например, в молекуле точечной группы  $C_{3v}$  спиновая функция при  $S = 1/2$  относится к представлению  $E_{1/2}$ , а спиновая функция при  $S = 1$  относится к  $A_2 + E$ . Следовательно, полная электронная волновая функция в  $^2A_1$ -электронном состоянии имеет характер  $E_{1/2}$ . В  $^2E$ -электронном состоянии мы имеем расщепление на два состояния  $E_{1/2}$  и  $E_{3/2}$ . С другой стороны, в  $^3A_1$ -электронном состоянии мы обнаруживаем расщепление на  $A_2$ - и  $E$ -состояния, а в  $^3E$ -состоянии — на четыре состояния:  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E$  и  $E$ . Эти результаты собраны в таблице.

В качестве иллюстрации рассмотрим основное состояние иона  $\text{CH}_3\text{J}^+$ . Так как здесь удален один электрон с  $e$ -орбитали, основным является состояние  $^2E$ , которое из-за сильного спин-орбитального взаимодействия расщепляется на два состояния  $E_{1/2}$  и  $E_{3/2}$  (что соответствует  $^2\Pi_{1/2}$  и  $^2\Pi_{3/2}$  в случае линейной молекулы). Из ультрафиолетового спектра мы знаем, что расщепление составляет около  $5000 \text{ см}^{-1}$  и оба состояния  $E_{1/2}$  и  $E_{3/2}$  должны рассматриваться как самостоятельные состояния. Подобная ситуация возникает и у иона  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}^+$ , только в этом случае из-за более низкой симметрии ( $C_s$ ) две компоненты состояния имеют одинаковый тип симметрии, а именно  $E_{1/2}$ .

Если мы электрон  $nse_1$  (его можно также обозначить, как это делается в двойных группах  $nse_{1/2}$ ) присоединим к иону  $\text{CH}_3\text{J}^+$  в основном состоянии  $E_{1/2}$ , то результирующие состояния нейтральной молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$  мы получим, образуя прямое произведение  $E_{1/2} \times E_{1/2}$ , что дает  $A_1 + A_2 + E$ . Другими словами, будут иметься ридбергские серии состояний упомянутых типов. Если же, с другой стороны, мы объединим  $nse_1$  с  $E_{3/2}$ -компонентой иона  $\text{CH}_3\text{J}^+$ , то из прямого произведения мы получим по два  $E$ -состояния для каждого значения  $n$ , т. е. две ридбергские серии состояний типа  $E$ .

По другому можно подойти к вопросу, рассматривая непосредственно конфигурацию  $e^3$  ( $nse_1$ ) нейтральной молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$ . Сразу же видно, что это приводит к двум состояниям  $^1E$  и  $^3E$ . Так как спиновая функция обладает симметрией  $A_2 + E$ , состояние  $^3E$  в случае сильной спин-орбитальной связи расщепляется на  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E$  и  $E$ , а состояние  $^1E$  становится просто  $E$ . Таким образом, видно, что мы получим те же самые пять состояний, которые мы получали, исходя из двух состояний иона  $\text{CH}_3\text{J}^+$ . (В случае линейной молекулы только что упомянутые пять состояний соответствуют  $^3\Pi_{0+}$ ,  $^3\Pi_{0-}$ ,  $^1\Pi_1$ ,  $^3\Pi_2$  и  $^1\Pi_1$ .) Первые дискретные возбужденные состояния  $\text{CH}_3\text{J}$  очень хорошо совпадают с предсказанными теоретически. Два состояния, обозначаемые  $B$  и  $C$ , находящиеся друг от друга на расстоянии около  $5000 \text{ см}^{-1}$ , уже давно известны; они всегда считались относящимися к двум границам серий. В недавно проведенном Дунном и мною повторном исследовании ультрафиолетового спектра поглощения  $\text{CH}_3\text{J}$  было установлено, что существует еще третье электронное состояние,

Классификация спиновой и полной волновых функций в молекулах  $C_{3v}$

	$S$	Спиновая функция	Полная функция
$^1A_1$	0	$A_1$	$A_1$
$^2A_1$	1	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
$^3A_1$	1	$A_2 + E$	$A_2 + E$
$^1E$	0	$A_1$	$E$
$^2E$	1	$E_{1/2}$	$E_{1/2} + E_{3/2}$
$^3E$	1	$A_2 + E$	$E + A_1 + A_2 + E$

\* ) Обозначения вырожденных типов симметрии в этих распространенных точечных группах пока еще не являются общепринятыми. Здесь мы будем пользоваться обозначениями, сходными с обозначениями Яна <sup>47</sup>, которые будут использоваться в томе 3 книги «Молекулярные спектры и строение молекул».

перекрывающее состояние  $B$ . С помощью наблюденных значений  $\zeta$  это третье состояние может быть с определенностью идентифицировано как третье ожидаемое  $E$ -состояние, которое соответствует  $^3\Pi_2$ -компоненте в случае линейной молекулы. Таким образом, все три  $E$ -состояния, возникающие из конфигурации  $e^3$  ( $n\sigma_1$ ), были обнаружены в ожидаемой относительной последовательности. На диаграмме энергетических уровней

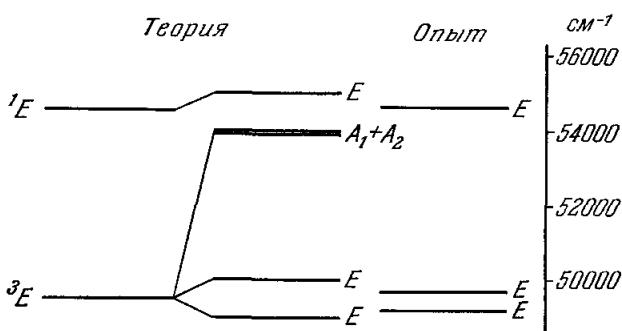


Рис. 19. Теоретические и наблюдаемые возбужденные состояния в  $\text{CH}_3\text{J}$ .

рис. 19 показаны предсказанные и наблюдавшиеся состояния. Переход из основного состояния в состояние  $A_2$  является, конечно, запрещенным; переход в состояние  $A_1$  является, по-видимому, смешанным с состоянием  $C$ , но до сих пор не был обнаружен.

#### Е. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой лекции мы смогли коснуться только небольшой части той работы, которая была проделана в области электронных спектров многоатомных молекул, а также лишь некоторых сведений о возбужденных электронных состояниях, полученных из этих спектров. Другие докладчики на этом совещании обратят свое внимание на некоторые другие важные положения. Из программы Совещания видно, что много различных проблем подвергается активному изучению и что вся эта область знания успешно развивается. Это позволяет надеяться, что в будущем мы будем больше знать об исследуемых явлениях и лучше их понимать.

В заключение мне хотелось бы резюмировать некоторые обсуждавшиеся вопросы и перечислить те пункты, по которым в настоящее время наши теоретические знания являются недостаточными и по которым дальнейшее развитие теории сможет оказать большую помощь в интерпретации наблюдаемых электронных спектров.

1) Мы не знаем, какие относительные интенсивности должны ожидаться при  $\Pi - \Sigma$ - или  $E - A$ -электронном переходе для компонент перехода 1—1 в случае вырожденного колебания.

2) Мы ничего не знаем об относительных величинах расщепления Реннера — Теллера для двух деформационных колебаний в линейных молекулах типа  $\text{X}_2\text{Y}_2$  (например, в ацетилене).

3) Мы очень мало знаем о расщеплении на компонентные уровни  $A_1$  и  $A_2$  в группах уровней, возникающих при взаимодействии Яна — Теллера в случае вырожденных электронных состояний нелинейных молекул.

4) Мы не знаем, какими должны быть относительные интенсивности для различных ридбергских серий молекулы. Знание этого оказалось бы большую помощь при соотнесении наблюдаемых серий.

5) Мы не понимаем большой разницы в интенсивностях при различных триплет-синглетных переходах (ср.  $\text{HSiCl}$  и  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ ), а также небольшое значение наблюдаемых триплетных (или дублетных) расщеплений.

6) Мы не имеем надежной теории относительных интенсивностей различных ветвей при триплет-синглетных переходах. Такая теория была бы очень полезна при анализе тонкой структуры наблюдаемых полос.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. Herzberg, Proc. Roy. Soc. **A262**, 291 (1961).
2. G. Herzberg, P. A. Warsop, Canad. J. Phys. **41**, 286 (1963).
3. F. W. Dalby, Canad. J. Phys. **36**, 1336 (1958).
4. J. L. Bancroft, J. M. Hollas, D. A. Ramsay, Canad. J. Phys. **40**, 322 (1962); D. A. Ramsay, J. G. Stumper (не опубликовано).
5. J. C. D. Brand, J. H. Callomon, J. K. G. Watson, Disc. Farad. Soc., 175 (1963).
6. R. K. Ritchie, A. D. Walsh, P. A. Warsop, Proc. Roy. Soc. **A266**, 257 (1962).
7. J. W. C. Johns, Canad. J. Phys. **41**, 209 (1963).
8. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **60**, 506 (1941).
9. A. D. Walsh, P. A. Warsop, Trans. Farad. Soc. **57**, 345 (1961).
10. A. D. Walsh, J. Chem. Soc. 2306 (1953).
11. J. C. D. Brand, J. Chem. Soc. 858 (1956).
12. A. E. Douglas, Disc. Farad. Soc., 158 (1963).
13. A. E. Douglas, J. M. Hollas, Canad. J. Phys. **39**, 479 (1961).
14. A. D. Walsh, J. Chem. Soc., 2260 (1953).
15. C. A. Coulson, A. H. Neilson, Disc. Farad. Soc., 74 (1963).
16. G. Herzberg, E. Teller, Zs. phys. Chem. **21**, 410 (1933).
17. R. Renner, Zs. Phys. **92**, 172 (1934).
18. L. Gausset, G. Herzberg, A. Lagerqvist, B. Rosen, Disc. Farad. Soc., 113 (1963).
19. R. N. Dixon, Phil. Trans. **A252**, 165 (1960).
20. J. T. Hougen, J. Chem. Phys. **36**, 519 (1962).
21. J. W. C. Johns, Canad. J. Phys. **39**, 1738 (1961).
22. J. T. Hougen, J. Chem. Phys. **36**, 1874 (1962).
23. K. R. Jennings, J. W. Linnett, Trans. Farad. Soc. **46**, 1737 (1960).
24. K. Dressler, D. A. Ramsay, Phil. Trans. **A251**, 553 (1959).
25. G. Herzberg, J. W. C. Johns (не опубликовано).
26. J. A. Popple, H. C. Longuet-Higgins, Mol. Phys. **1**, 372 (1958).
27. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. **A161**, 220 (1937).
28. H. C. Longuet-Higgins, U. Oppik, M. H. L. Pryce, R. A. Sack, Proc. Roy. Soc. **A244**, 1 (1958).
29. W. Moffitt, A. D. Liehr, Phys. Rev. **106**, 1201 (1957).
30. W. Moffitt, W. R. Thorson, Coll. Int. CNRS, **82**, 141 (1958).
31. Г. Лонгет-Хиггинс, УФН **83**, 137 (1964).
32. J. T. Hougen, J. Chem. Phys. **38**, 1167 (1963).
33. M. S. Child, частное сообщение.
34. R. S. Mulliken, E. Teller, Phys. Rev. **61**, 283 (1942).
35. G. Scheibe, F. Povenz, C. F. Linström, Zs. phys. Chem. **B20**, 283 (1933).
36. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, vol. 2; D. Van Nostrand Co., 1945 (см. перевод: Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., ИЛ, 1949).
37. M. S. Child, Mol. Phys. **5**, 391 (1962).
38. J. S. Garing, H. H. Nielsen, K. N. Rao, J. Mol. Spectr. **3**, 496 (1959).
39. R. S. Henderson, Phys. Rev. **100**, 723 (1955).
40. V. E. DiGiorgio, G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **31**, 1678 (1959).
41. A. J. Merer, Disc. Farad. Soc., 127 (1963).
42. A. E. Douglas, Canad. J. Phys. **36**, 147 (1958).
43. J. T. Hougen, Canad. J. Phys. **42**, 433 (1964).
44. C. K. Ingold, G. W. King, J. Chem. Soc. 2702 (1953).
45. K. K. Innes, J. Chem. Phys. **22**, 863 (1954).
46. K. K. Innes, L. E. Giddings, Disc. Farad. Soc., 192 (1963).
47. H. A. Jahn, Proc. Roy. Soc. **A164**, 417 (1938).
48. G. Herzberg, D. N. Travis, Canad. J. Phys. **42**, 1658 (1964).

