

Так, в примере молекулы NH_3 , характер симметризованного произведения $E \times E$ равен

$$\chi_{\text{симв}}^{(E \times E)} = \frac{\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ & 0 & 1 \end{array}}{= E \ominus A_1},$$

т. е. первый обертон фундаментальной частоты E будет состоять из синглета A_1 и дублета E .

Вращение молекулы также приведет к появлению дискретных уровней энергии. Для каждого колебательного уровня имеется полоса вращательных. Однако энергетическая шкала вращательного движения приблизительно в 10 раз меньше, чем для колебательного. Поэтому обычно эти два эффекта можно разделить, хотя, строго говоря, в этом случае требуется рассмотрение колебательно-вращательного взаимодействия (см. книгу Вильсона и др. в литературе). Вращательное движение мы далее рассматривать не будем.

§ 7. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МОЛЕКУЛ

Квантовая система, вообще говоря, переходит, испуская излучение, из всех своих энергетических состояний в основное состояние. При обратном процессе она может поглощать падающее излучение, переходя из основного состояния в возбужденное. При подобном переходе из основного состояния с энергией E_0 в возбужденное с энергией E_1 по формуле Планка $E_1 - E_0 = \hbar\omega$ энергия поглощаемого излучения должна соответствовать разности $E_1 - E_0$, т. е. частота ω поглощаемого излучения определяется разностью энергии между уровнями системы. В молекулярной спектроскопии обычно записывают $\omega = 2\pi c\nu$, где c — скорость света, и вводят величину ν , обратную длине волны (волновое число), измеряемую в см^{-1} . Таким образом, чтобы получить энергию возбуждения в энергетических единицах, нужно умножить энергию в обратных сантиметрах на $\hbar c$.

A. Инфракрасные спектры

Обычная энергия возбуждения основного колебательного уровня молекулы составляет около 2000 см^{-1} , что соответствует излучению в инфракрасной области спектра (см. книги Герцберга). Основной механизм поглощения или испускания излучения связан с электрическим дипольным моментом, оператор которого преобразуется по векторному представлению группы \mathcal{R}_3 (гл. 5, § 4). Но так как основное состояние молекулы полносимметрично, из рассмотренных в гл. 5, § 4 правил отбора тотчас следует, что при поглощении инфракрасного излучения будут возбуждаться только те фундаментальные состояния, не-приводимые представления которых появляются в разложении векторного представления по неприводимым представлениям группы симметрии молекулы. Как было показано в § 5, характер векторного представления равен

$$\chi^{(V)}(\mathbf{R}(\theta)) = 2 \cos \theta + 1,$$

$$\chi^{(V)}(\mathbf{S}(\theta)) = 2 \cos \theta - 1,$$

так что, например, для группы симметрии C_{2v} молекулы воды

$$\chi^{(V)} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2,$$

а для группы C_{2v} молекулы аммиака

$$\chi^{(V)} = A_1 \oplus E.$$

Таким образом, как в молекуле воды, так и в молекуле аммиака будут возбуждаться все фундаментальные состояния.

B. Спектры комбинационного рассеяния

В рассмотренном выше случае инфракрасного поглощения при колебательном переходе поглощается один квант света. В спектроскопии комбинационного рассеяния образец облучают монохроматическим светом и регистрируют спектр рассеянного излучения. В спектре имеются интенсивная линия той же частоты, что и у падающего излучения, а также более слабые линии, симметрично расположенные по обе стороны от центральной. Линии с более низкой частотой называются стоксовыми;

их интенсивности выше, чем у антистоксовых линий, расположенных со стороны больших частот от центральной. Появление этих линий связано с молекулярными колебательными переходами, при которых расстояние между колебательными уровнями энергии равно удвоенной энергии фотона. Стоксовые линии соответствуют возбуждению молекулярного колебания, а антистоксовые — релаксации. Очевидно, что при низких температурах в спектре должны доминировать стоксовые линии, так как вероятность существования молекулы в возбужденном состоянии становится малой.

Квантовомеханическое описание комбинационного перехода включает взаимодействия второго порядка с электромагнитным полем; его можно рассматривать как переход сначала в некоторое виртуальное промежуточное состояние, а затем из последнего в конечное состояние. Подробнее о комбинационном рассеянии см. книгу Бирмана. В большинстве интересующих нас случаев промежуточное состояние имеет высокую энергию возбуждения, соответствующую иной, чем исходная, электронной конфигурации. При этом можно доказать, что процесс комбинационного рассеяния определяется квадратичными операторами xy , yz , zx , x^2 , y^2 и z^2 , вычисляемыми между двумя рассматриваемыми колебательными состояниями, в отличие от векторного оператора с компонентами x , y и z для поглощения инфракрасного излучения. Следовательно, чтобы найти правила отбора для процесса комбинационного рассеяния, нужно определить характер набора этих квадратичных операторов. Он дается симметризованным произведением векторного представления самого на себя [формула (6.33)]:

$$\chi_{\text{симм}}^{(V \times V)} (G_a) = \frac{1}{2} \chi^{(V)} (G_a^2) + \frac{1}{2} [\chi^{(V)} (G_a)]^2.$$

Далее этот характер можно использовать для разложения комбинационного оператора по его неприводимым компонентам и, следовательно, для вывода правил отбора в спектре комбинационного рассеяния. Так, для группы C_{2v} имеем

$$\chi_{\text{симм}}^{(V \times V)} \rightarrow 3A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2,$$

а для группы C_{3v}

$$\chi_{\text{симм}}^{(V \times V)} \rightarrow 2A_1 \oplus 2E.$$

Возвращаясь к примерам молекул воды и аммиака, рассмотренным в § 5, мы видим, что в обоих случаях в процессе комбинационного рассеяния будут возбуждаться все фундаментальные частоты. Вследствие простоты групп симметрии мы не находим в этих примерах запрещенных переходов. При более высокой симметрии такие запрещенные переходы появляются (задача 6.3).

Отметим, что комбинационный оператор является четным, тогда как оператор дипольного момента — нечетным. Поэтому для молекул, имеющих центр инверсии, линии, появляющиеся в инфракрасном спектре, будут отсутствовать в спектре комбинационного рассеяния, и наоборот.

§ 8. КАРТИНА СМЕЩЕНИЙ И ЧАСТОТЫ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Нам удалось, исходя лишь из симметрии молекулы, установить ряд свойств энергетических уровней и внутримолекулярных переходов. Чтобы найти классические частоты ω , и, следовательно, энергию возбуждения фундаментальных уровней $\hbar\omega_k$, разумеется, необходимо знать точный вид потенциала. В данном параграфе мы изложим метод расчета частот в том случае, когда функция потенциальной энергии известна. На практике, однако, обычно решают обратную задачу: экспериментально измерив частоты, отыскивают форму потенциала взаимодействия атомов в молекуле. Мы получим также картину смещений при нормальных колебаниях — шаг, который поможет нам наглядно представить движение атомов. Эти расчеты просто осуществить, если каждая рассматриваемая мода соответствует представлению $T^{(\alpha)}$, встречающемуся только один раз. Мы не будем рассматривать тонкости более общего случая, когда представление $T^{(\alpha)}$ появляется более одного раза.

Если в разложении (6.24) каждое из представлений $T^{(\alpha)}$ появляется лишь однажды ($m_\alpha = 1$), то смещение для отдельной нормальной моды можно получить, используя проекционный оператор $P_{ij}^{(\alpha)}$, даваемый формулой (4.52).