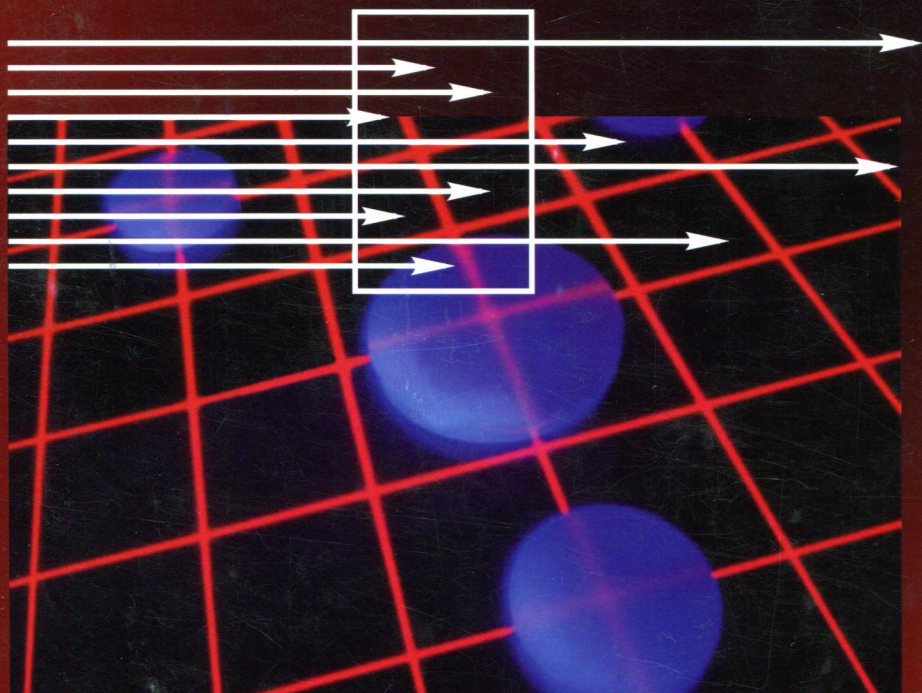


АТОМНАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



Лауреат Ленинской премии
М. А. Ельяшевич



МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

М. А. Ельяшевич

АТОМНАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

**Молекулярная
спектроскопия**

Предисловие
члена-корреспондента РАН
Л. А. Грибова

Издание седьмое



URSS
МОСКВА

ББК 22.344

Ельяшевич Михаил Александрович

Атомная и молекулярная спектроскопия:

Молекулярная спектроскопия / Предисл. Л. А. Грибова.

Изд. 7-е. — М.: ЛЕНАНД, — 2015. — 528 с.

Настоящая книга является третьей частью уникального труда выдающегося ученого-физика М. А. Ельяшевича «Атомная и молекулярная спектроскопия», который содержит последовательное изложение систематики атомных и молекулярных спектров. В книге рассматриваются вопросы молекулярной спектроскопии. Наряду с результатами исследований спектров в оптической области уделено внимание результатам радиоспектроскопических исследований молекул. Разбирается ряд смежных вопросов, в частности вопросы химической связи в двухатомных и многоатомных молекулах, весьма существенные при рассмотрении электронных спектров молекул.

Издание рассчитано на спектроскопистов и представителей смежных специальностей — научных работников, инженеров, студентов старших курсов.

Формат 60×90/16. Печ. л. 33. Зак. № ЕН-88.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД».

117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 11А, стр. 11.

ISBN 978-5-9710-1743-1

© ЛЕНАНД, 2014

17294 ID 194127



9 785971 017431



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

Оглавление

| | |
|---|-----------|
| Предисловие ко второму изданию | 8 |
| Предисловие автора | 11 |
| Глава 1. Виды движения в молекуле и типы молекулярных спектров . . | 12 |
| § 1.1. Разделение энергии молекулы на части и основные типы спектров | 12 |
| § 1.2. Порядок величин электронной, колебательной и вращательной энергий | 17 |
| § 1.3. Зависимость электронной энергии молекулы от расстояний между ядрами | 21 |
| § 1.4. Колебательные и вращательные степени свободы и отделение колебаний от вращения | 27 |
| § 1.5. Основные положения квантовомеханической теории молекул | 31 |
| § 1.6. Характеристики переходов и интенсивности в случае спектров поглощения и испускания | 39 |
| § 1.7. Характеристики переходов и интенсивности в случае спектров комбинационного рассеяния | 47 |
| Глава 2. Равновесная конфигурация молекулы и ее свойства симметрии | 56 |
| § 2.1. Форма и размеры молекул | 56 |
| § 2.2. Свойства симметрии равновесной конфигурации и точечные группы симметрии | 63 |
| § 2.3. Точечные группы низшей симметрии | 71 |
| § 2.4. Точечные группы средней симметрии | 76 |
| § 2.5. Точечные группы высшей симметрии | 84 |
| § 2.6. Общие выводы о симметрии молекул | 88 |
| Глава 3. Вращение молекул и вращательные спектры | 93 |
| § 3.1. Общая характеристика вращения молекул | 93 |
| § 3.2. Вращательные уровни и вращательные переходы в случае линейных молекул | 101 |
| § 3.3. Вращательные уровни молекул типа сферического волчка | 105 |

| | |
|--|------------|
| § 3.4. Моменты инерции и вращательные постоянные молекул типа симметричных и асимметричных волчков | 109 |
| § 3.5. Вращательные уровни и вращательные переходы в случае молекул типа симметричного волчка | 112 |
| § 3.6. Вращательные уровни и вращательные переходы в случае молекул типа асимметричного волчка | 117 |
| § 3.7. Вращательные спектры и структура молекул | 125 |
| § 3.8. Действие внешних полей на вращательные уровни и вращательные линии | 129 |
| § 3.9. Влияние ядерных моментов на вращательные уровни и на вращательные линии | 136 |
| Глава 4. Колебания двухатомных молекул | 144 |
| § 4.1. Колебания двухатомных молекул как частный случай колебаний любых молекул | 144 |
| § 4.2. Гармонические колебания двухатомной молекулы | 146 |
| § 4.3. Квантовомеханическая характеристика гармонического осциллятора | 154 |
| § 4.4. Ангармоничность колебаний и схождение колебательных уровней к границе диссоциации | 159 |
| § 4.5. Построение кривых потенциальной энергии по опытным данным | 169 |
| § 4.6. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул | 172 |
| § 4.7. Вращательная структура колебательно-вращательных полос | 179 |
| Глава 5. Колебания многоатомных молекул | 185 |
| § 5.1. Общая характеристика нормальных колебаний многоатомных молекул | 185 |
| § 5.2. Классификация нормальных колебаний молекул по их форме | 189 |
| § 5.3. Вид потенциальной энергии и выбор колебательных координат | 196 |
| § 5.4. Общий метод решения задачи о нормальных колебаниях молекул | 203 |
| § 5.5. Коэффициенты кинематического взаимодействия и составление вековых уравнений | 212 |
| § 5.6. Свойства векового уравнения и методы его решения | 220 |
| § 5.7. Ангармоничность колебаний многоатомных молекул | 223 |
| § 5.8. Внутренние движения с большими амплитудами в многоатомных молекулах | 226 |

| | |
|---|------------|
| Глава 6. Симметрия колебаний многоатомных молекул | 233 |
| § 6.1. Общие принципы классификации колебаний по их симметрии и координаты симметрии | 233 |
| § 6.2. Типы симметрии для молекул, относящихся к точечным группам низшей симметрии | 238 |
| § 6.3. Дважды и трижды вырожденные колебания | 244 |
| § 6.4. Типы симметрии для молекул, относящихся к точечным группам средней и высшей симметрии | 252 |
| § 6.5. Подсчет числа колебаний различных типов симметрии и нахождение коэффициентов симметрии | 259 |
| § 6.6. Решение задачи о колебаниях молекулы при учете свойств симметрии | 263 |
| Глава 7. Колебательные спектры многоатомных молекул | 271 |
| § 7.1. Правила отбора в колебательных спектрах | 271 |
| § 7.2. Интенсивности и поляризации в колебательных спектрах | 281 |
| § 7.3. Колебательные спектры простейших многоатомных молекул | 295 |
| § 7.4. Вращательная структура колебательных полос | 303 |
| § 7.5. Колебательные спектры органических молекул | 308 |
| § 7.6. Характеристичность в колебательных спектрах | 316 |
| Глава 8. Электронные состояния и химическая связь в двухатомных молекулах | 323 |
| § 8.1. Свойства электронных состояний молекул и химическая связь | 323 |
| § 8.2. Классификация электронных состояний двухатомной молекулы как целого | 326 |
| § 8.3. Соответствие между электронными состояниями молекулы как целого и образующих ее атомов | 331 |
| § 8.4. Характеристики отдельных электронов в молекуле и молекулярные электронные оболочки | 334 |
| § 8.5. Возможные состояния молекулы с заданной электронной конфигурацией | 339 |
| § 8.6. Электронные состояния и химическая связь в ионе молекулы водорода | 342 |
| § 8.7. Химическая связь в молекуле водорода | 350 |
| § 8.8. Электронные оболочки и химическая связь в молекулах, состоящих из двух одинаковых атомов | 357 |
| § 8.9. Электронные оболочки и химическая связь в молекулах, состоящих из двух разных атомов | 362 |

| | |
|--|------------|
| Глава 9. Электронные спектры двухатомных молекул | 365 |
| § 9.1. Колебательная структура электронных переходов | 365 |
| § 9.2. Принцип Франка—Кондона и относительные интенсивности электронно-колебательных полос | 369 |
| § 9.3. Общая характеристика вращательной структуры электронно-колебательных полос | 373 |
| § 9.4. Взаимодействие электронного движения с вращательным | 377 |
| § 9.5. Правила отбора и типы электронных переходов | 386 |
| § 9.6. Примеры электронных спектров двухатомных молекул | 391 |
| § 9.7. Сплошные спектры поглощения и испускания двухатомных молекул | 398 |
| § 9.8. Возмущения и преддиссоциация в спектрах двухатомных молекул | 403 |
| Глава 10. Электронные состояния и химическая связь в многоатомных молекулах | 408 |
| § 10.1. Общая характеристика электронных состояний многоатомных молекул | 408 |
| § 10.2. Основы теории направленной валентности | 416 |
| § 10.3. Образование химических связей четырёхвалентными атомами углерода | 427 |
| § 10.4. Нелокализованные электроны и методы их рассмотрения | 433 |
| § 10.5. Электронные конфигурации и электронные состояния простейших многоатомных молекул | 443 |
| Глава 11. Электронные спектры многоатомных молекул | 453 |
| § 11.1. Общая характеристика электронно-колебательных переходов и типы электронных спектров | 453 |
| § 11.2. Принцип Франка—Кондона для многоатомных молекул | 460 |
| § 11.3. Примеры электронных спектров простейших многоатомных молекул | 468 |
| § 11.4. Полосы поглощения и испускания сложных молекул | 472 |
| § 11.5. Квантовый выход и поляризация фотолуминесценции сложных молекул | 484 |
| Приложения | 492 |
| Литература | 492 |
| 1. Монографии, учебники и обзоры | 492 |
| а) Общие вопросы оптики | 492 |
| б) Атомная спектроскопия и смежные вопросы | 492 |

| | |
|--|------------|
| в) Молекулярная спектроскопия и смежные вопросы | 494 |
| г) Прикладная спектроскопия | 496 |
| д) Теоретическая физика, астрофизика и другие вопросы | 497 |
| 2. Оригинальные работы | 498 |
| а) Работы, характеризующие развитие спектроскопии до создания квантовой механики (в хронологическом порядке) | 498 |
| б) Теоретические работы по атомным спектрам и смежным вопросам | 500 |
| в) Работы по атомной спектроскопии и смежным вопросам | 501 |
| г) Работы по явлению Зеемана, магнитному резонансу, сверхтонкой структуре и смежным вопросам | 502 |
| д) Работы по вращательным и колебательным спектрам молекул | 505 |
| е) Работы по электронным спектрам молекул, химической связи и смежным вопросам | 507 |
| 3. Дополнения к библиографии | 510 |
| Таблица волновых чисел, соответствующих энергиям, выраженным в электронвольтах | 514 |
| Предметный указатель | 517 |