Крива потенційної енергії молекули (див. Рис. 226) збігається з параболою тільки при малих коливаннях. Ангармонічності (відхилення від гармонійності), яка настає при збільшенні інтенсивності коливань, призводить до того, що зі збільшенням квантового числа рівні згущуються, маючи своїм межею енергіюдиссоциированной молекули (рис. 228).

Тепер звернемося до питання про обертальної енергії молекули. Енергія системи, що має момент інерції I і обертається з кутовою швидкістю , дорівнює, як відомо з механіки:

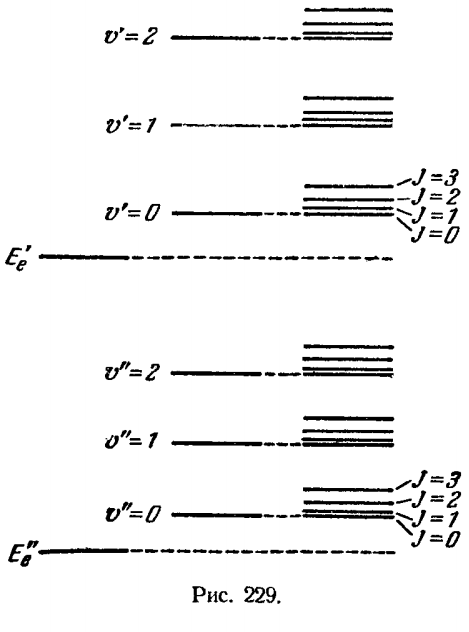
де М = — момент імпульсу системи. Згідно з квантовою механікою момент імпульсу може приймати лише дискретні значення:

(/— квантове число моменту імпульсу). Отже, обертальна енергія молекули може мати тільки квантовані значення:

Де I - момент інерції молекули відносно осі, що проходить через її центр інерції, J - обертальний квантове число, що набуває значень: 0, 1, 2 і т. Д.

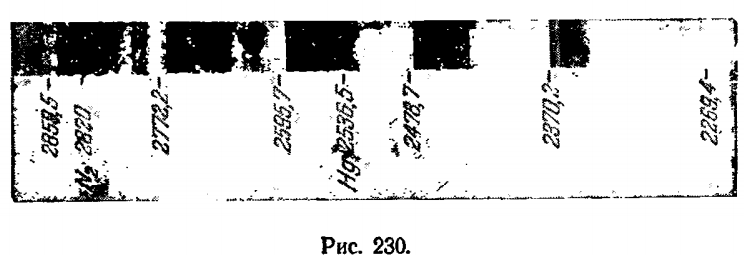
Отже, відповідно до (81.3) і (81.5) повна енергія молекули дорівнює:

Досвід і теорія показують, що відстань між обертовими рівнями значно менше відстані між коливальними рівнями яке в свою чергу значно менше, ніж відстань між електронними рівнями. Таким чином, схема енергетичних рівнів молекули виглядає так, як показано на рис. 229 (наведено лише два електронних рівня). Сукупність рівнів міститься в правій колонці. Перші два стовпці лише пояснюють виникнення рівнів.

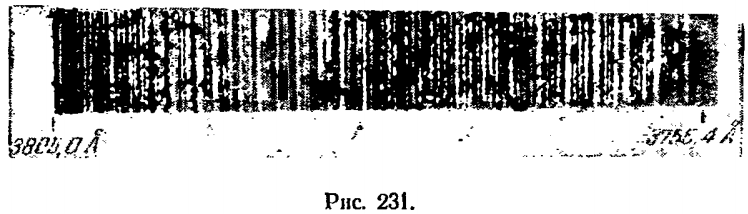


**$ 82. Молекулярні спектри**

Молекулярні спектри сильно відрізняються від атомних. У той час як атомні спектри складаються з окремих ліній, молекулярні спектри при спостереженні в прилад середньої роздільної сили представляються що складаються зі смуг, різких з одного краю і розмитих з іншого (див. Рис. 230, на якому дано ділянку спектра, що виходить при тліючому розряді в повітрі). Такі смуги зустрічаються в близькій інфрачервоній, видимій і ультрафіолетовій частинах спектра1).

Відповідно до їх характером спектри молекул звуться смугастих спектрів. Різкий край смуги, званий кантом, може розташовуватися як з довгохвильової, так і з короткохвильового боку

смуги. При застосуванні приладів високої роздільної сили виявляється, що смуги складаються з великого числа тісно розташованих ліній (див. Рис. 231, на якому видно тонка структура однієї зі смуг спектра молекул азоту).

Смуги розташовуються з певною правильністю, утворюючи серії смуг (вживаються також назви: системи смуг і групи смуг). У спектрі є ряд серій. Нерідко окремі смуги або навіть серії смуг перекривають один одного, що дуже ускладнює розшифровку спектра.

1) У далекій інфрачервоній області спектри молекул носять дещо інший характер. Про це буде докладніше йтиметься далі.

Таким чином, спектри молекул значно складніші, ніж спектри атомів, що, звичайно, знаходиться в зв'язку з відповідно більш складною структурою молекул. Квантова механіка дає пояснення характеру молекулярних спектрів. Теоретична трактування спектрів багатоатомних молекул досить складна. Ми обмежимося розглядом тільки двоатомних молекул.

У попередньому параграфі було показано, що енергія молекули складається з електронної, коливальної та обертальної енергій [см. формулу (81.6)]. В основному стані молекули всі три види енергії мають мінімальне значення. При повідомленні молекулі достатньої кількості енергії вона переходить в збуджений стан і потім, здійснюючи дозволений правилами відбору перехід в один з нижчих енергетичних станів, випромінює фотон:

(Необхідно мати на увазі, що як, так і I відрізняються для різних електронних конфігурацій молекули).

Як вже зазначалося :

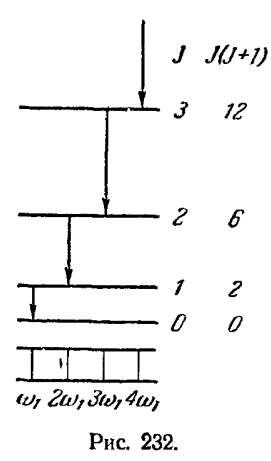
Тому при слабких збудженнях змінюється тільки , при більш сильних — і лише при ще більш сильних порушеннях змінюється електронна конфігурація молекули, т. е. .

**Обертальні (ротаційні) смуги.** Найменший фотон відповідає переходам молекули з одного обертального стану в інше (електронна конфігурація і енергія коливання при цьому не змінюються):

Можливі зміни квантового числа J обмежені правилом відбору:

Тому частоти ліній, що випускаються при переходах між обертальними рівнями, можуть мати значення:

де J- квантове число рівня, на який відбувається перехід (воно може мати значення: 0, 1, 2, ...), а

Схема виникнення обертальної смуги показана на рис. 232. Обертальний спектр складається з ряду рівновіддалених ліній, розташованих в дуже далекій інфрачервоній області. Вимірявши відстань між лініями , можна визначити константу (82.2) і знайти момент інерції молекули. Потім, знаючи маси ядер, можна обчислити рівноважний відстань між ними в двохатомній молекулі. Частота буває порядку , так що для моментів інерції молекул виходять значення порядку . Наприклад, для молекули , що відповідає .

**Коливально-обертальні смуги**

Розглянемо переходи між двома коливальними рівнями, які належать до однієї і тієї ж електронної конфігурації. Кожен з цих рівнів розпадається на ряд обертальних рівнів, якi характеризуються квантовими числами (рис. 233). В цьому випадку

Для v діє правило відбору (81.4), для J — правило (82.1). Враховуючи що , отримаємо:

1. у разі, якщо

де J - обертальний квантове число нижнього рівня, яке може набувати значень: 0, 1, 2 ...; В - та ж величина, що і (82.2);

1. у разі, якщо