

Параметры, определяющие ширину линий в спектрах комплексных соединений

1. **Неоднородное уширение.** Причина — несовершенства реальных кристаллов, которые приводят к некоторым вариациям окружения ионов металла при переходе от одних позиций к другим. Если рассматриваемый переход нечувствителен к этим деформациям (например, если речь идет о запрещенном по спину переходе, не приводящем к изменению числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях), то эффект очень мал; если энергия перехода чувствительна к окружению, то вклад неоднородного уширения в полуширину линии может составлять $10 - 15 \text{ см}^{-1}$.
2. **Однородное уширение.** При температурах выше 0 К возможно появление переходов с «горячих» колебательных уровней типа $1' - 1''$, $2' - 2''$ и т. д. Для идеального гармонического осциллятора эти переходы имеют ту же энергию, что и переход $0' - 0''$. Однако реальные осцилляторы обладают некоторой ангармоничностью, которая при увеличении колебательного квантового числа проявляется все сильнее.
3. **Дисперсия и фактор-групповое расщепление.** Когда в одной элементарной ячейке имеется несколько молекул, взаимодействие между ними должно приводить к увеличению числа колебаний с одинаковыми энергиями, которые могут влиять друг на друга. Такое взаимодействие наблюдается также между молекулами в соседних элементарных ячейках.
4. **Соотношение неопределенности.** Если возбужденное состояние имеет очень короткое время жизни, то полоса перехода будет уширена вследствие соотношения неопределенности.

Эти четыре механизма вызывают незначительные уширения. Они дают определяющий вклад в ширину линии только для запрещенных по спину переходов, энергии которых не зависят от Dq

5. **Континуальное уширение.** Каждое состояние (исключая основное) «погружено» в колебательные континуумы нижележащих электронных уровней. Хотя взаимодействие колебательного уровня возбужденного состояния с каждым уровнем континуума очень мало, число последних настолько велико, что результирующий эффект вполне ощутим. Это одна из важнейших причин, по которой колебательная структура разрешается далеко не всегда, особенно при комнатной температуре.
6. **Вариации силы кристаллического поля.** Поскольку Dq обратно пропорционально a^5 (пятой степени расстояния металл—лиганд), оно очень чувствительно к изменениям этого расстояния a . При обычных температурах амплитуды колебаний металл—лиганд таковы, что расстояние a заметно флуктуирует. Если энергия рассматриваемого перехода зависит от Dq , то переход будет наблюдаться в некотором интервале энергий, отвечающем диапазону значений, принимаемых Dq в ходе колебаний. Энергетический уровень имеет наклон $dE/d(Dq)$, где для иона с конфигурацией $(t_{2g})^p (e_g)^f$ в октаэдрическом поле $dE/d(Dq) = 4p - 6f$. Чем больше величина наклона, тем сильнее влияние тепловых флуктуаций на энергетический уровень. Влияние на энергию перехода определяется величиной коэффициента $d(h\nu)/d(Dq)$, который для разрешенных по спину переходов в кубических молекулах равен по крайней мере 8. Данное явление обуславливает подавляющий вклад в ширину линии разрешенных по спину переходов, который существенно превосходит вклады, связанные с пятью другими вышерассмотренными механизмами. При запрещенных по спину переходах типа «рубиновой» линии хрома(III) [переход из состояния $(t_{2g})^3$ с $M_s = 3/2$ в состояние $(t_{2g})^3$ с $M_s = 1/2$] заселенность электронных уровней не изменяется и зависимости энергии перехода от Dq нет. В ширину таких переходов данный механизм вклада не дает, поэтому они имеют вид очень узких линий.
7. **Спин-орбитальное взаимодействие.** В случае групп высокой симметрии, когда имеются орбитально-вырожденные состояния, спин-орбитальное взаимодействие может снимать это вырождение, что приводит к уширению или даже к расщеплению

полосы поглощения. Для ионов первого переходного ряда константы спин-орбитального взаимодействия невелики [за исключением Cu(II)], и этот эффект обычно приводит лишь к значительному ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$) уширению. При переходе к тяжелым переходным металлам и лантаноидам константы увеличиваются и чаще наблюдается расщепление, чем уширение. Если такой переход полностью идентифицирован, то по величинам расщеплений можно определить эффективную константу спин-орбитального взаимодействия.

8. **Низкосимметричные компоненты кристаллического поля.** В большинстве шестикоординационных комплексов донорные атомы располагаются вокруг центрального иона приблизительно по октаэдру и спектр поглощения часто удается отнести в предположении симметрии O_h . Однако, если не все лиганды эквивалентны, истинная симметрия молекулы ниже, чем O_h . При этом вырождение термов E и T должно частично или полностью сниматься. Эти расщепления могут быть небольшими и приводить к уширению полос, либо — при достаточно больших расщеплениях — к появлению нескольких пиков поглощения. Во многих низкосимметричных комплексах такие пики располагаются очень близко друг к другу, так что в результате наблюдаются широкие, плохо разрешенные полосы. К числу таких соединений прежде всего относятся многие плоскоквадратные комплексы никеля(II) и меди(II).
9. **Эффект Яна—Теллера.** Эффект Яна—Теллера — важное явление, которое может обуславливать искажение симметричных молекул как в основном, так и в возбужденном состоянии. Это искажение, приводящее к расщеплению вырожденных уровней, играет важную роль в уширении линий. Согласно теореме Яна и Теллера, если орбитальное состояние нелинейной молекулы вырождено, то ядерный остов подвергается спонтанному искажению до тех пор, пока симметрия окружения данного иона не понизится (что приводит к снятию вырождения), а энергия — не уменьшится. Высокосимметричная конфигурация молекулы с вырожденным состоянием неустойчива, и молекула будет осциллировать между несколькими искаженными состояниями, отвечающими минимуму энергии.
10. **Электронно-колебательное взаимодействие.** В случае электронно-разрешенного перехода происходит изменение равновесного межъядерного расстояния, то можно ожидать появления прогрессии по полносимметричной моде, отвечающей искажению вдоль соответствующей координаты. Ясно, что это приводит к уширению перехода. Если измерения производятся в жидкой среде, каждая из этих линий расщепляется на вращательные компоненты. Даже при измерениях на твердых образцах наблюдается уширение такого типа, обусловленное взаимодействием с решеточными (низкоэнергетическими) модами.