

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ и СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.

В. Н. Кондратьев, Ленинград.

§ 1. Атомные термы. Модельное представление атомов, в основном покоящееся на теории Бора и на вращающемся электроны Уленбека и Гаудсмита, привело к удобной и весьма наглядной классификации атомных термов. Оказалось, что для однозначного определения любого терма в отсутствии силового поля достаточно трех квантовых чисел: n — главного квантового числа, l — побочного и j — внутреннего, причем эти числа имеют простую механическую интерпретацию, по крайней мере в случае атомов с небольшим числом валентных электронов. Главное квантовое число определяет в первом приближении энергию данного терма и обычно ставится в виде коэффициента перед символом, обозначающим терм, например, $1 S$, $2 S$, $2 P$ и т. д. С побочным квантовым числом связано наличие момента количества движения орбит валентных электронов (прецессия). С помощью побочного квантового числа устанавливается общая классификация (без учета тонкой структуры) атомных термов, в которой все термы разбиваются на группы: группу S -термов, для которых $l=0$, группу P -термов с $l=1$, группы D -, F - и т. д. термов с $l=2, 3$ и т. д. Наконец внутреннее квантовое число j , определяющее тонкую структуру термов, в некоторых случаях может быть интерпретировано как квантовое число, отвечающее моменту количества движения атома в целом. Этот момент количества движения, равный $j \frac{h}{2\pi}$, слагает-

ся из момента количества движения орбит валентных электронов, определяемого квантовым числом l и равного $l \frac{h}{2\pi}$, и из собственных моментов количества движения электронов $\sum \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$. Так, в случаях атомов щелочных металлов, обладающих одним единственным валентным электроном, $j = l \pm \frac{1}{2}$ ¹, и для различных термов этой группы атомов побочное и внутреннее квантовые числа имеют, следовательно, следующие значения:

ТАБЛИЦА 1.

Термы	l	j
s	0	$\frac{1}{2}$
p	1	$\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}$
d	2	$\frac{3}{2} \quad \frac{5}{2}$
f	3	$\frac{5}{2} \quad \frac{7}{2}$

(Так как отвечающая j дополнительная энергия определяется квадратом j , то отрицательные значения j не играют никакой роли в установлении числа компонент каждого терма.) Из таблицы 1 мы видим, что в то время как s -термы щелочных металлов являются простыми, все остальные термы (p , d , f) — двойные (дублетные термы).

Далее, в случае атомов щелочноземельных элементов два валентных электрона могут дать результирующий момент количества движения, равный или $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} + \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} = 1 \frac{h}{2\pi}$ ($s=1$), или $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} - \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} = 0$ ($s=0$). Здесь мы получаем две системы термов: систему одиночников ($s=0$, $j=l$) и систему

¹ Электронный магнитик ориентируется или параллельно или антипараллельно по отношению к оси момента количества движения орбит, подобно тому как атомные магнитики в опыте Штерна и Герлаха ориентируются по полю или против поля.

триплетов ($s=1, j=l-1, j=l, j=l+1$). Квантовые числа, соответствующие термам обеих систем, приведены в таблицах 2 и 3.

ТАБЛИЦА 2.

Термы	l	j
1S	0	0
1P	1	1
1D	2	2
1F	3	3

ТАБЛИЦА 3.

Термы	l	j
3S	0	1
3P	1	0 1 2
3D	2	1 2 3
3F	3	2 3 4

Отметим, что S -термы в обеих системах опять являются одиночками.

В таблицах 2 и 3 мы пользовались обозначением термов (крупные буквы), отличным от обозначения, принятого нами в таблице 1 (мелкие буквы). Выясним смысл обоих обозначений. Буквы s, p, d, f обозначают орбиту отдельного электрона и соответствуют характерному для данной орбиты числу l . Будем впредь обозначать это число символом l_i , учитывая принадлежность l_i к орбите i -того электрона. Символом же l обозначим численное значение результирующего вектора, получающегося из $\sum \vec{l}_i$ для всех валентных электронов. Новый смысл символа l и соответствует большим буквам, которыми мы обозначили термы щелочноземельных элементов. Таким образом большие буквы описывают состояние внешней электронной оболочки атома в целом. Так, например, F -терм атома щелочноземельного элемента ($l=3$) может быть построен из одного d - ($l_1=2$) и одного p -электрона ($l_2=1$). (Этот терм принадлежит к группе так называемых смещенных термов и обозначается буквой F' с двумя штрихами — F'' в отличие от нормальных термов щелочноземельных элементов, для которых $l_1=0$, т. е. для которых один из валентных электронов всегда находится на орбите s .) Само собой разумеется, что в случае нормальных термов щелочных земель ($l=l_2$), как и в случае тер-

мов, принадлежащих элементам с одним внешним электроном, буквы $s, p, d \dots$ и $S, P, D \dots$ обозначают одно и то же.

Чтобы покончить с обозначениями, укажем еще, что иногда полезно пользоваться обоими обозначениями термов, соединяя их в одно, как это сделано в нижеследующих примерах. Например терм, отвечающий нормальному состоянию атома кальция, оба электрона которого находятся в состоянии $4s$ (4 — главное квантовое число), принято обозначать так: $4s\ 4s\ S$ или $(4s)^2\ S$. Здесь малые буквы обозначают характер орбит соответствующих электронов (l_i), а большая буква указывает на характер искомого терма (l в данном случае $l=0$, как и l_i). Кроме того мы должны еще отметить принадлежность нашего терма к той или иной системе (мультиплетность): $(4s)^2\ ^1S$. Наконец индексом справа внизу указывается соответствующее ему j : $(4s)^2\ ^1S_0$. Таким же образом нормальный терм атома натрия мы можем обозначить символом $3s\ ^2S_{\frac{1}{2}}$ и т. д. Эти обозначения являются наиболее полными обозначениями атомных термов. Некоторые авторы пользуются иногда обозначениями, получающимися из приведенных выше путем тех или иных условных сокращений, однако в дальнейшие подробности в этом вопросе мы входить не будем [1] ¹.

§ 2. Установление молекулярных термов. Прежде чем мы перейдем к изложению того метода, который привел Гунд (Hund) к установлению молекулярных термов, нам необходимо несколько остановиться на явлении Штарка, не вдаваясь, однако, в большие подробности. Явление Штарка заключается в смещении и расщеплении спектральных термов в электрическом поле. Особенно подробно это явление было изучено на водородных линиях. К водороду же относится и наиболее полная его теория. Согласно последней, состояние (терм), характеризующее в отсутствии внешнего поля квантовым числом n , в электрическом поле расщепляется на $2n-1$ состояний с различной энергией [2]. Эту теорию можно распространить

¹ См. литературу в конце статьи, стр. 397.

также и на простейшие атомы с небольшим числом валентных электронов. Модельное представление атома и здесь позволяет установить определенную связь между числом компонент Штарковского расщепления и соответствующим квантовым числом (внутренним или побочным).

Теперь обратимся к рассмотрению классической модели простейшей молекулы, состоящей из двух положительно заряженных ядер и одного электрона. Движение электрона происходит в поле, потенциал которого имеет вид:

$$U = U_1(r_1) + U_2(r_2),$$

где r_1 и r_2 — расстояния электрона соответственно от обоих ядер. Колебание и вращение молекулы будем рассматривать как небольшие возмущения, не влияющие на характер движения электрона в молекуле. Всю совокупность стационарных состояний нашей системы легко установить для двух предельных случаев. Представим себе сначала, что оба ядра удалены одно от другого на очень большое расстояние. В этом случае мы можем мыслить электрон связанным с одним из ядер, однако же движение его вокруг этого ядра возмущено полем второго ядра. Следовательно всю совокупность термов нашей модели молекулы для этого случая мы получим как совокупность термов, на которые расщепляются термы одного из атомов в электрическом поле (явление Штарка). Другой предельный случай мы будем иметь, если заменим ядро атома двумя близкими ядрами. Вызываемое такой операцией возмущение, как это показывается в теории квантов, приводит качественно к тем же термам, что и в явлении Штарка. Между этими крайними случаями лежит, очевидно, случай, более всего соответствующий действительности.

Однако в классической механике адиабатический¹ переход от случая отдаленных ядер к другому крайнему случаю — близких (в пределе сливающихся) ядер невозможен

¹ Согласно адиабатической гипотезе Эрнфеста, при адиабатическом изменении некоторого параметра α -система пробегает как раз те состояния, которые и при различных значениях принимаемого постоянным параметра α являются квантовыми состояниями.

Классический расчет такой модели (H_2^+) принадлежит Паули и Ниссену (Niessen)]. Вследствие этого оказывается невозможным однозначное установление термов молекулярной модели, исходя из известных термов исходных (первый предельный случай) или исходного (второй предельный случай) атома. Однако, как показал Гунд, эти затруднения исчезают в волновой механике, и с помощью последней Гунд приходит к тем результатам, которые для установления и систематики молекулярных термов имеют столь существенное значение.

Рассмотрим на примере одномерной системы основания метода Гунда. Стационарные состояния такой системы отвечают решениям $\psi(x)$ шрёдингеровского уравнения:

$$\psi'' = \psi [U(x) - W]$$

при определенных пограничных условиях. Пусть потенциальная энергия $U(x)$ имеет два минимума, соответствующие двум положениям равновесия. В этом случае получается ряд дискретных уровней энергии (W_0 , W_1 , W_2 и т. д.), отвечающих

каждый определенному решению ψ , уравнения Шрёдингера (заметим в скобках, что $(\psi)^2$ дает вероятность нахождения системы в данном состоянии). На рис. 1 вверху изображена функция $U(x)$, цифрами 0, 1, 2 и т. д. обозначены уровни энергии (W_i), а нижние кривые представляют функции ψ для стационарных состояний 0, 1, 2, 3, 4. Вернемся на минуту к классической трактовке этой задачи. Классическая механика устанавливает три относящиеся сюда типа движения. Если энергия системы меньше порога $U(x)$

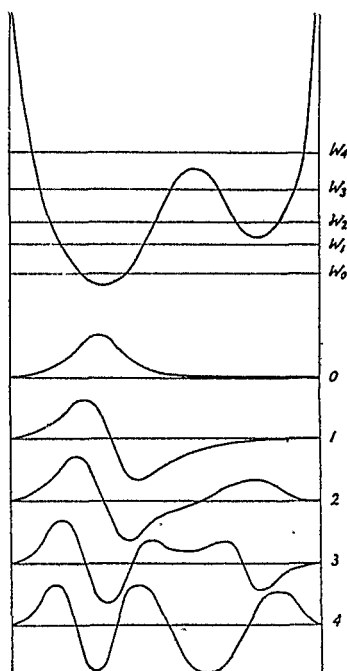


Рис. 1.

между двумя положениями равновесия, то движение происходит исключительно или около одного (тип I), или около другого (тип II) положения равновесия. Тип III получается, когда энергия больше порога $U(x)$ и когда, следовательно, движение совершается около обоих минимумов. (Аналогичные три типа движения нашли Паули и Ниссен при рассмотрении модели H_2^+ .) В старой квантовой механике адiabатический переход между этими типами движения невозможен. В волновой же механике исчезает всякое различие между всеми тремя типами движения, и мы не можем уже утверждать, что даже в случае, когда энергия системы меньше порога $U(x)$, колеблющаяся частица не может перейти через порог: напротив, существование хотя и малой, но конечной вероятности нахождения частицы по ту сторону порога (рис. 1, ϕ_0 и ϕ_1) указывает на то, что, находясь в любом из дискретных состояний, частица всегда может с той или иной вероятностью перейти через порог. Таким образом здесь любое состояние однозначно определяется соответствующими квантовыми числами.

Теперь проследим, что произойдет с системой, если мы будем постепенно повышать порог, отделяющий оба положения равновесия, и, наконец, повысим его до ∞ , так что область движения распадется на две совершенно разделенные части. Этому процессу соответствуют два нижеприводимых рисунка (2 и 3). Из этих рисунков мы видим, что при переходе от высокого к бесконечно-высокому порогу функции ϕ сохраняют конечное значение (не нуль) лишь в какой-нибудь одной из двух частей. Таким образом из дискретных состояний сложной системы мы получаем стационарные состояния ее частей, причем, как мы видим, ни одно из состояний системы при ее разделении не теряется. Перенумеровав уровни в обеих частях разделенной системы, обозначив нижний уровень каждой части значком 0, следующий — 1 и т. д., мы можем следующим образом (рис. 4) представить распределение термов, происходящее при разделении системы на две части. Аналогичное имеет место и при разделении молекулы в нашем модельном представле-

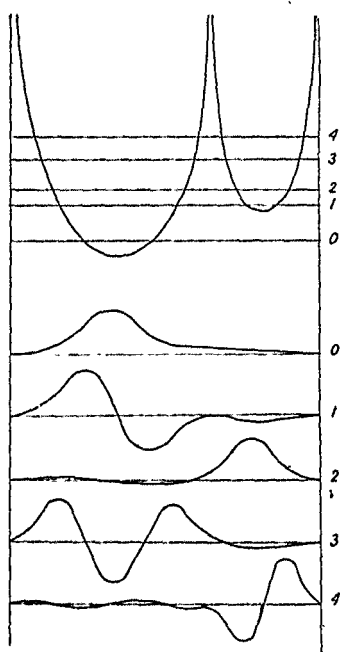


Рис. 2. Почти разделенная система.

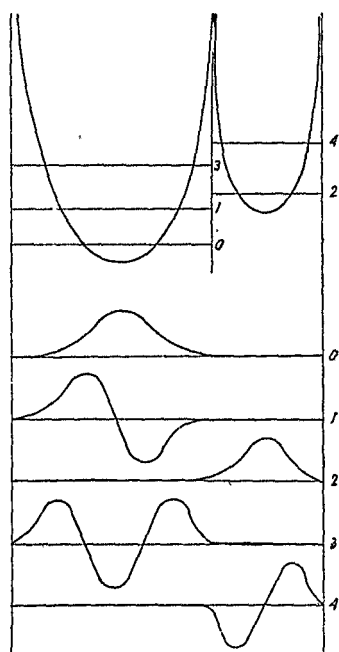


Рис. 3. Разделенная система.

нии на составляющие атомы или при постройке молекулы из атомов или ионов. При раздвижении ядер каждый терм молекулы переходит или в терм одного атома (иона), или же в терм другого. Точно так же при сближении ядер терм молекулы переходит в терм получающегося таким образом атома. Это обстоятельство позволяет установить молекулярные термы путем качественной интерполяции между термами атомов или ионов, известными из спектроскопических данных.

Здесь необходимо обратить внимание на одно очень важное обстоятельство. Известно, что при изменении внешних условий, например при переходе от слабых к сильным магнитным полям, некоторые термы, смещаясь, пересекаются. При установлении молекулярных термов путем адиабатического сближения или

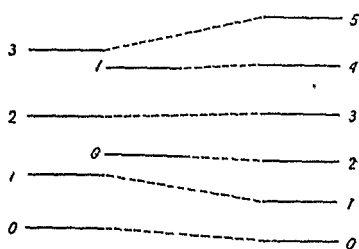
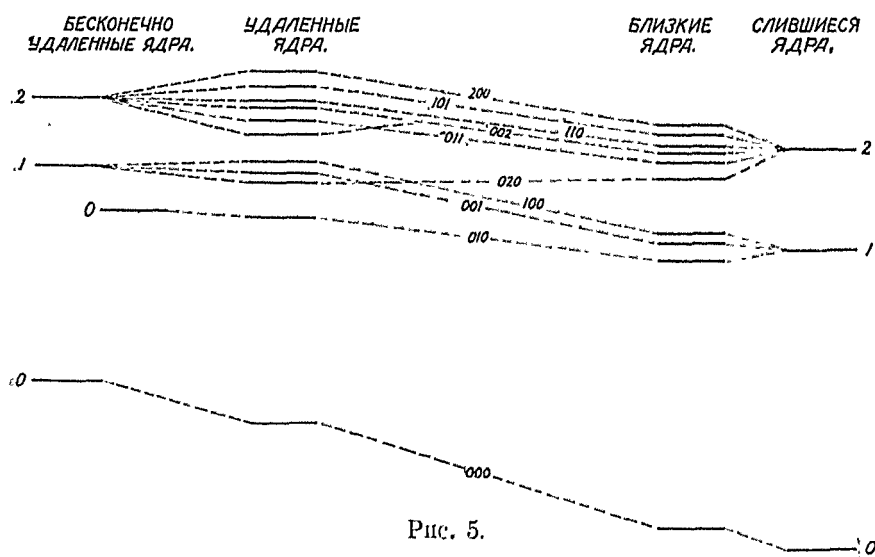


Рис. 4.

раздвижения ядер необходимо принять во внимание возможность пересечения термов; иначе мы можем получить неправильный порядок термов в искомой системе (молекула). Из теории следует, что термы могут пересекаться, когда система содержит одинаковые частицы (электроны, ядра) или когда какая-нибудь из координат системы делима.

Задача нахождения термов системы один электрон — два ядра, решается следующим образом. Эта задача сводится к уравнению Шрёдингера, разделенному в эллиптических координатах ξ , η , ψ . Стационарные состояния нумерируются



с помощью квантовых чисел n_ξ , n_η и n_ψ . Нахождение точного положения термов возможно путем численного или графического решения шрёдингеровского уравнения. Приближенное же решение вопроса о расположении молекулярных термов мы можем получить, исследуя вместе с Гундом переход от двух удаленных ядер к двум почти совмещенным ядрам. Такого рода переход изображен на рис. 5. Здесь слева намечены термы, связанные с движением электрона вокруг одного из ядер в „разделенной“ системе (бесконечно удаленные ядра). При сближении ядер происходит расщепление термов (удаленные ядра). В нашем случае это расщепление еще при большом расстоянии между ядрами соответствует

линейному явлению Штарка. Справа изображены термы, отвечающие системе электронов, — два слившихся ядра (водородные термы). Раздвигая несколько ядер, мы получаем расщепление термов, причем каждый терм, соответствующий данному квантовому числу n (стоит значком), расщепляется на столько компонент, что получаются всевозможные комбинации n_ξ , n_η и n_φ при $n_\xi + n_\eta + n_\varphi = n$. Тройные цифры, которыми отмечены пунктирные линии, соединяющие термы „близких ядер“ с термами „удаленных ядер“, соответствуют n_ξ , n_η , n_φ . Рис. 5 относится к модели молекулы с различными ядрами. В случае одинаковых ядер картина принципиально та же. Отметим лишь, что в этом последнем случае больше пересекающихся термов (см. выше).

Наибольший интерес для нас представляет случай систем с несколькими электронами. Эта задача, конечно, значительно сложнее предыдущей (уже в случае молекулы с двумя электронами — H_2 эта задача, примерно, настолько же труднее предыдущей, насколько задача атома гелия труднее задачи водородного атома). Прежде всего здесь возможно большее количество частей, на которые можно разложить систему. Далее переход от термов, соответствующих системе удаленных ядер, к термам системы с одним ядром здесь не однозначен. Однако, решая задачу в том или ином приближении (например, допуская резделимость переменных), мы можем установить в каждом отдельном случае более или менее вероятную картину молекулярных термов. Здесь на помощь приходят различные правила, вроде следующего, установленного Гейзенбергом: одиночный молекулярный терм может перейти только в такие атомные термы, которые отвечают состоянию одинаковой мультиплетности обоих атомов; дублетный молекулярный терм может перейти только в такие атомные термы, мультиплетность которых отличается самое большое на единицу, и т. д. (3).

§ 3. Систематика молекулярных термов и некоторые свойства молекул. В случае молекул, как и в случае атомов, можно говорить о „грубой“ и о „тонкой“ структуре спектральных термов. Тонкая структура молекулярных термов, повидимому, как и в случае атомов, в пер-

вую голову определяется моментом количества движения электрона. Однако вследствие взаимодействия этой последней величины с вращением молекулы¹ молекулярные термы имеют более сложную структуру, нежели атомные. Характер структуры молекулярного терма определяется двумя квантовыми числами. Одно из них i_l соответствует полному моменту количества движения всех электронов вокруг линии, соединяющей ядра, и может равняться 0, 1, 2 и т. д. Число i_l играет в систематике молекулярных термов такую же роль, какую побочное квантовое число l — в систематике атомных термов. Другое квантовое число s соответствует результирующему моменту количества движения электронов (слагающемуся из собственных электронных моментов)

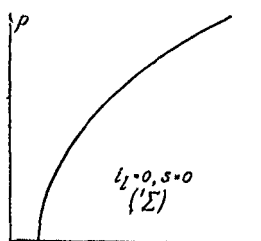


Рис. 6.

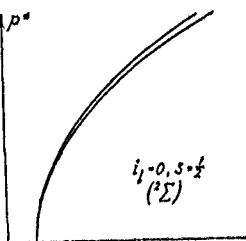


Рис. 7.

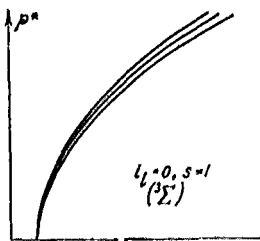


Рис. 8.

и принимает значения 0, 1, 2 ... при четном числе электронов и $1/2, 3/2, \dots$ — при нечетном. Теоретически отсюда получаются следующие типы молекулярных термов (Гунд):

1. $i_l = 0$.

a) $s = 0$ (рис. 6). Каждому вращательному квантовому числу (p) отвечает только один терм.

b) $s > 0$ (рис. 7 и 8). При возрастании вращательного квантового числа терм расщепляется на $2s + 1$ компонент (это расщепление вызвано взаимодействием s с вращением молекулы).

2. $i_l > 0$.

a) $s = 0$ (рис. 9). Термы расщепляются на два с возрастающим p вследствие взаимодействия i_l с вращением молекулы.

¹ Электрон получает дополнительную энергию в магнитном поле, возникающем при вращении ядер. В первом приближении эта энергия пропорциональна вращательному квантовому числу p .

в) $s > 0$ (рис. 10 и 11). Термы расщепляются на два вследствие вращения. Кроме того все термы расщеплены на $2s + 1$ компонент независимо от вращения¹ (5).

В эту классификацию молекулярных термов целиком укладывается эмпирическая классификация, созданная, главным образом, исследованиями Меке (Meske), Мэлликена (Mulliken) и Бэрджа (Birge) (6). Детальное изучение структуры и свойств различного типа молекулярных термов привело этих авторов к установлению систематики молекулярных термов, вполне аналогичной систематике термов атомных. Эта эмпирическая систематика термов в исследованиях

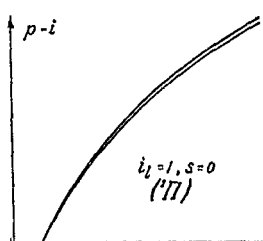


Рис. 9.

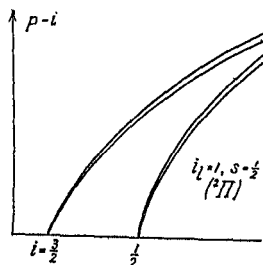


Рис. 10.

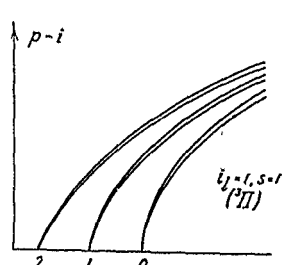


Рис. 11.

Гунда (см. вышеприведенную классификацию) получила солидный теоретический базис. В этой систематике устанавливаются следующие молекулярные термы: S -термы суть термы, отвечающие $i_l = 0$, P -термы — $i_l = 1$ и т. д. Принадлежность данного терма к той или иной системе мультиплетов, как и в случае атомных термов, отмечается индексом слева вверху, причем этот индекс равен $2s + 1$.

Мы видим, что символы, обозначающие молекулярные термы (S , P , D ...), имеют несколько иной смысл, чем символы атомных термов (первые соответствуют квантовым числам i_l , вторые — l). Поэтому будет более рациональным в даль-

¹ Все эти типы молекулярных термов получаются из рассмотрения модели молекулы. Различные случаи взаимодействия трех векторов: момента количества движения, связанного с вращением ядер, момента количества движения электронных орбит (Elektronenschwerpunktsbewegung) и собственного момента количества движения электронов — и дают различные типы термов (4).

нейшем вместе с Вигнером (Wigner) и Уитмером (Witmer) пользоваться следующими обозначениями молекулярных термов: символом Σ обозначать термы с $i_i = 0$, Π — с $i_i = 1$, Δ — с $i_i = 2$ и т. д.

В случае молекул, как и в случае атомов, имеют место определенные правила отбора, которым подчиняются оптические переходы между различными термами. Для того чтобы два терма комбинировались, необходимо, чтобы интеграл

$$\int \mu \psi_1 \psi_2 d\omega$$

был отличен от нуля. Здесь ψ_1 и ψ_2 суть шрёдингеровские функции, характеризующие оба терма, μ — электрический момент, определяющий тот излучающий процесс, который связан с переходом молекулы из одного состояния в другое, и $d\omega$ — дифференциал пространства координат. Получающиеся отсюда правила отбора гласят, что при комбинации двух термов квантовое число i_i может изменяться только на ± 1 , или 0, кроме того $\Delta S = 0$ (последнее относится главным образом к легким молекулам).

Наличие правил отбора в случае молекул¹ является прямым указанием на существование метастабильных состояний молекул. Отметим, что этот, еще совершенно не изученный вопрос, имеет весьма существенное значение для химической кинетики (теплота активации, энергетические цепочки при взрывных реакциях).

В предыдущем параграфе мы видели, каким образом с помощью метода Гунда получают термы молекулы из термов соответствующих атомов. На рис. 12 представлены низшие термы молекулы CH , как они получаются из термов C и H , с одной стороны, и из термов атома N , обладающего тем же числом электронов, что и молекула CH , — с другой. Мы видим, что нормальным термом молекулы CH является терм

¹ Пужпо, однако, отметить, что правила отбора в случае молекул не столь „строги“, как в случае атомов. Так, в случае молекул два терма, комбинирующиеся с одним и тем же третьим термом, могут комбинироваться также и между собой, что не имеет места в случае атомов (правило отбора Росселя и Ланпорта).

^2H , следующие по порядку термы суть $^4\Sigma$, $^2\Delta$, $^2\Sigma$ и т. д. Если мы обратимся к данным спектроскопического исследования, еще далеко неполного, то увидим, что как мультиплетность термов, найденных опытным путем, так и комбинации между термами в точности соответствуют теоретическим. В этом нас убеждают данные, приведенные в нижеследующей таблице. Здесь римской цифрой отмечено число валентных электронов в атомах (напр.: A^{II} , A^{III} и т. д.), H обозначает атом водорода. В скобки взяты комбинации, запрещенные правилом отбора. В последнем столбце указаны такие молекулы, в случае которых найдены соответствующие переходы (комбинации).

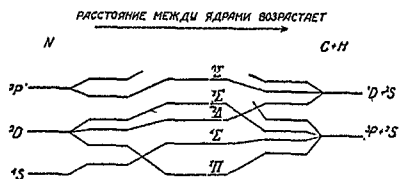


Рис. 12.

ТАБЛИЦА 1.

Молекулы	Теоретические комбинации	Эмпирические комбинации
1 ^{II} H	$\begin{cases} 2\Pi \rightarrow 2\Sigma \\ 2\Sigma \rightarrow 2\Sigma \end{cases}$	$\begin{cases} 2\Pi \rightarrow 2\Sigma, \text{CaH, ZnH, CdH, HgH} \\ 2\Sigma \rightarrow 2\Sigma, \text{CaH, HgH} \end{cases}$
1 ^{III} H	$\begin{cases} (3\Pi \rightarrow 1\Sigma) \\ 1\Pi \rightarrow 1\Sigma \end{cases}$	$\begin{cases} 1\Pi \rightarrow 1\Sigma, \text{AlH} \end{cases}$
1 ^{IV} H	$\begin{cases} (4\Sigma \rightarrow 2\Pi) \\ 2\Delta \rightarrow 2\Pi \\ 2\Sigma \rightarrow 2\Pi \end{cases}$	$\begin{cases} 2\Delta \rightarrow 2\Pi \\ 2\Sigma \rightarrow 2\Pi \end{cases} \text{CH}$
1 ^V H	$\begin{cases} (1\Sigma \rightarrow 3\Sigma) \\ 3\Pi \rightarrow 3\Sigma \end{cases}$	$\begin{cases} 3\Pi \rightarrow 3\Sigma, \text{NH} \\ 2\Sigma \rightarrow 2\Pi, \text{OH} \end{cases}$
1 ^{VI} H	$2\Sigma \rightarrow 2\Pi$	

Мы видим, что почти во всех случаях имеют место теоретически ожидаемые переходы и никогда правила отбора не нарушаются. Необходимо, однако, заметить, что не всегда устанавливаемый теоретически порядок молекулярных термов (схема энергетических уровней) находится в полном согласии с опытом. Уже ранее отмеченная неоднозначность в установлении порядка термов особенно сказывается в случае молекул с большим числом электронов. В последнем случае можно говорить о той или иной степени вероятности данной теоретической схемы энергетических уровней.

ней молекулы. Этим объясняется то, что в работах некоторых авторов мы иногда находим иной порядок молекулярных термов, нежели установленный Гундом (см. ниже).

Теория возникновения молекулярных термов из термов атомов, входящих в состав данной молекулы, проливает свет на те экспериментально установленные элементарные процессы, которые имеют место при оптической диссоциации молекул. Некоторые из этих процессов, представляющих громадный интерес для фотохимии, мы рассмотрим на примере ионных (гетерополярных) молекул. Как показали исследования Франка (Frank) и его сотрудников, отличительным свойством

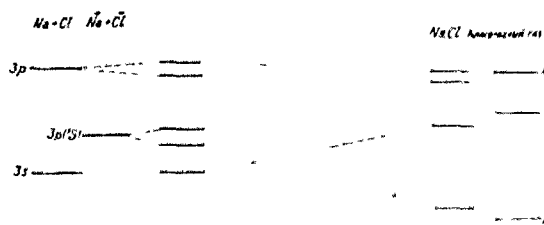


Рис. 13.

ионных молекул является способность оптической диссоциации на нормальные атомы (7). Это свойство ионных молекул непосредственно вытекает из

теории Гунда. Из рис. 13 мы видим, что нормальный терм молекулы NaCl получается адиабатически из ионного термина $3p$. Вышележащий терм, третий, получается из термов нормальных атомов Na и Cl. Таким образом первая стадия воз-

буждения молекулы NaCl соответствует переходу $(Na)(Cl) \rightarrow (Na)(Cl)$. Из спектра поглощения, отвечающего этому переходу [Зоммермайер, 8], видно, что возбужденная молекула NaCl мало устойчива (ничтожная теплота диссоциации) и, следовательно, легко распадается на атомы. В соответствии с происхождением термина возбужденной молекулы NaCl (см. рис.) продуктами ее диссоциации должны быть нормальные атомы, что и подтверждается опытом. Один из следующих уровней возбуждения молекулы NaCl по Гунду получается из возбужденного атома Na и нормального Cl. Отсюда следует возможность оптической диссоциации NaCl по следующей схеме: $NaCl + h\nu = Na' + Cl$. Этого рода дис-

социация экспериментально была обнаружена Терениным (9). Все сказанное о молекуле NaCl естественно должно относиться к любой ионной двухатомной молекуле.

На примере термов некоторых атомных (гомеополярных) молекул мы рассмотрим другой очень важный вопрос, связанный с учением о валентности. Волновая механика в полном согласии с экспериментом устанавливает следующие термы молекулы CN¹.

Т а б л и ц а 5.

Терм	Происхождение терма	Теплота диссоциации
$^2\Sigma$ (нормальный)	$C(^3S) + N(^4S)$	9,7 вольт
$^2\Pi$	$C(^3P) + N(^4S)$	6,8 „
$^2\Sigma$	$C(^3P) + N(^4S)$	4,8 „

Согласно этой таблице нормальный терм молекулы CN получается из возбужденного атома углерода (3S) и нормального атома азота (4S), в то время как термы возбужденных состояний молекулы CN получаются из термов нормальных атомов C и N, то же самое имеет место также в случае молекул $\overset{+}{N}_2$, SiN, $\overset{+}{CO}$, BO, AlO и, повидимому, в случае молекулы N_2 ². В последнем столбце таблицы 5 приведены теплоты диссоциации нормальной (9,7) и возбужденной молекулы CN (6,8 и 4,8). Из этих данных мы видим, что молекула CN является в нормальном состоянии наиболее прочной. Этот факт находится в полном согласии с нашими представлениями о валентности. Действительно, из мультиплетности 5 терма возбужденного атома углерода (3S) мы должны заклю-

¹ Этот порядок термов установлен Гейтлером (Heitler) и Герцбергом (Herzberg) (10) и отличается от гундовского. Порядок термов, установленный Гундом в случае молекулы CN и $\overset{+}{N}_2$, противоречит некоторым экспериментальным фактам, вследствие чего его приходится признать ошибочным.

² В случае этих молекул оказывается принципиально возможной оптическая диссоциация на нормальные атомы, как это имеет место в случае ионных молекул, — вопреки воззрениям Франка (11).

чить, что в нормальном состоянии молекулы CN атом C является четырехвалентным (12), в то время как нормальный атом углерода ($3P$), образующий вместе с атомом азота ($4S$) возбужденную молекулу CN , двухвалентен¹.

Как и следовало ожидать, четырехвалентный углерод является более прочно связанным, нежели двухвалентный (прочность связи возрастает с числом связывающих пар электронов). Возбужденная молекула CN , возникающая из нормальных атомов C и N , с излучением света переходит в нормальное состояние, отвечающее более прочной связи. При этом валентность углерода изменяется с 2 на 4. Рис. 14 иллюстрирует внутримолекулярную связь в случае возбужденной и нормальной молекулы CN .

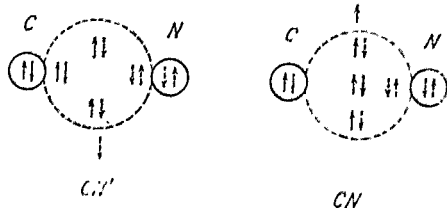
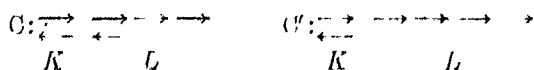


Рис. 14.

В заключение несколько слов об общем строении электронной оболочки молекулы. Вытекающая из модельного представления молекул возможность припи-

сать электронной оболочке молекулы определенные квантовые числа i , и s свидетельствует о том, что электронная оболочка в случае молекул строится по тому же принципу, что и оболочка атомов. Как и в случае атомов, здесь мы можем говорить о той или иной степени замкнутости электронных оболочек, о валентных электронах и т. д. Так, из рис. 14 непосредственно получается следующее представление о молекуле CN . Мы видим, что восемь из девяти внешних электронов (прочные связанные K -электроны не идут в счет) в молекуле CN связаны попарно. Эти электроны образуют замкнутую восьмиэлектронную оболочку, аналогичную L -оболочке атома натрия. Девятый же электрон остается свободным и может играть роль валентного электрона атома Na . Такое представление подтверждается, с одной стороны,

¹ Этим двум состояниям атома углерода отвечает следующая ориентация электронных моментов:



склонностью молекулы CN к образованию более сложных молекул, аналогичных молекулам соответствующих соединений натрия (напр. C_2N_2 и Na_2 , HCN и HNa, CNCl и NaCl, и т. д.), с другой — строением и порядком термов, аналогичным термам атома Na. Такого рода аналогия между атомными и молекулярными термами имеет место в целом ряде молекул. Так, термы молекул BO, BeF, CO, $\overset{+}{N}_2$, обладающих 9 внешними электронами, как и молекула CN, также аналогичны термам Na (13). Молекулы CO, $\overset{+}{NO}$, $\overset{+}{N}_2$, SiO в отношении структуры и порядка термов аналогичны атому Mg (14) и т. д. Эта аналогия между атомными и молекулярными термами, подмеченная впервые Мэлликеном, и дала первый толчок к установлению систематики молекулярных термов, получившей в дальнейшем, благодаря исследованиям Гунда, прочное теоретическое обоснование.

ЛИТЕРАТУРА.

1. F. Hund. *Linienpektren und periodisches System der Elemente* (Berlin, 1927).
2. M. Born. *Vorlesungen über Atommechanik* (Berlin, 1925).
3. F. Hund. *Z. f. Physik*, 40, 742, 1927.
4. F. Hund. *Z. f. Physik*, 36, 657, 1926.
F. Hund. *Phys. ZS.*, 28, 779, 1927.
5. F. Hund. *Z. f. Physik*, 42, 93, 1927; 51, 759, 1928.
A. Kratzer. *Ann. d. Phys.*, 71, 72, 1923.
6. R. Mecke. *Phys. ZS.*, 26, 217, 1925.
R. Mulliken. *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 12, 144; 338, 1926.
R. Mulliken. *Phys. Rev.*, 28, 481, 1202, 1926; 29, 391, 637, 1927; 32, 186, 761, 1928.
R. Birge. *Bull. Nat. Res. Coun.* 11, 69, 1926.
7. J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson. *Z. f. Physik*, 43, 155, 1927.
8. K. Sommermeyer. *Naturwiss.*, 16, 653, 1928.
9. A. Terenin. *Z. f. Physik*, 37, 98, 1926.
V. Kondratjew. *Z. f. Physik*, 39, 191, 1926.
10. Heitler und G. Herzberg. *Z. f. Physik*, 53, 52, 1929.
11. J. Franck. *Trans Farad. Soc.*, 21, 1, 1925.
R. Birge and H. Sponer. *Phys. Rev.*, 28, 259, 1926.
12. F. London. *Z. f. Physik*, 46, 455, 1928.
13. R. Mulliken. *Phys. Rev.* 26, 561, 1927.
14. R. Birge. *Nature*, 117, 300, 1926.