

ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ

Е. Рабинович, Геттинген

I. Введение.

II. Вибрационный спектр.

A. Двухатомные молекулы:

1. Теоретическое введение.

2. Каким образом находят систему колебательных термов?

3. Чему учит система колебательных термов:

1) изотопия,

2) нулевая энергия,

3) слияние квантов колебания; энергия диссоциации.

4. Потенциальные кривые:

1) потенциальные кривые,

2) принцип Франка и Кондона,

3) преддиссоциация.

Б. Многоатомные молекулы.

I. ВВЕДЕНИЕ

Термин „полосатые спектры“ ведет свое начало от того времени, когда спектроскопические явления можно было классифицировать только по их внешним признакам. Как и во многих других случаях, впоследствии оказалось, что первоначальная эмпирическая классификация совпадает с теоретической. В таких случаях часто сохраняют старое эмпирическое название, постепенно забывая его первоначальное значение,—так случилось например со словами „кислота“ и „ароматическое соединение“ в химии. Точно так же под термином „дуговой спектр“ теперь уже разумеют не спектр, который появляется в вольтовой дуге, но вообще спектр, испускаемый свободным нейтральным атомом. Термин „искровой спектр“ означает „спектр

положительного атомного иона“, независимо от того, появляется ли этот спектр в искре, дуге или в гейслеровой трубке. И наконец „полосатым спектром“ называют всякий спектр, принадлежащий молекуле, даже и в тех случаях, когда этот спектр не обнаруживает непосредственно заметного расположения в полосы. При этом те спектры, которые более всего заслуживают названия „полосатых спектров“, именно спектры, состоящие из сплошных полосок, не разрешающихся на отдельные линии даже при высших дисперсиях, исключаются из класса „собственно полосатых спектров“ и объединяются в класс „истинных сплошных спектров“. Впрочем резкое разграничение в этом случае невозможно ни с теоретической ни с эмпирической точек зрения; существуют все возможные переходы между спектрами с резкой полосатой структурой и совершенно сплошными спектрами. В этом обзоре мы будем почти исключительно заниматься полосатыми спектрами в узком смысле этого слова. Наши современные сведения об — еще весьма мало исследованных — истинных спектральных континуумах собраны в обзоре Финкельнбурга.*

Собственно полосатые спектры, несмотря на огромное количество относящихся к ним работ за последние 3-4 года, также еще недостаточно исследованы. В теории полосатых спектров особенно глава „Электронные состояния молекул и их соотношения с состояниями свободных атомов“ — глава, весьма интенсивно разрабатывавшаяся в последнее время, — является еще не завершенной. Экспериментально почти одна только область двуатомных молекул детально разработана. Но и здесь у многих молекул изучена только одна система полос, что приблизительно соответствует знанию одной только линии в атомном спектре. Можно сказать, что вообще существуют только 3 молекулы — H_2 , He_2 и CO , которые спектроскопически известны столь же полно, как и большинство свободных атомов. В области спектроскопии полос для эксперимента представляется еще бесконечное множество неразрешенных проблем.

* Finkelburg, Phys. ZS, 31, 1, 1930.

Полосатые спектры, как и линейные спектры, состоят из отдельных линий, которые, хотя и имеют известную ширину, в первом приближении могут быть рассматриваемы как монохроматические. Каждая такая линия определенной длины волны λ , частоты ν и волнового числа ν в теории квантов сводится к комбинации двух состояний с различной энергией (условие частот Бора):

$$\nu = F' - F'' \quad (1)$$

Если спектральная линия характеризуется своим волновым числом ν , то величины F' и F'' , так называемые спек-

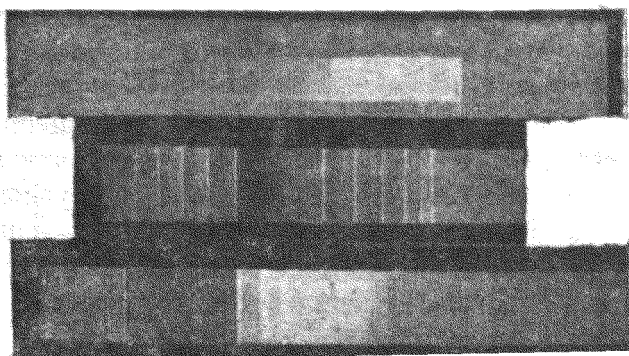


Рис. 1.

тральные термы, пропорциональны энергиям излучающей частицы до и после излучения. „Система термов“ равнозначна (до множителя пропорциональности hc) с системой энергетических состояний атома или молекулы.

Уже общий вид типичных полосатых спектров позволяет делать известные заключения о структуре системы термов многоатомной молекулы. Рис. 1 дает 3 снимка, на которых (на ряду с различными атомными линиями) можно обнаружить несколько так называемых систем полос. Спектр I содержит только одну систему полос молекулы CN, спектр II—кроме того еще систему полос молекулы AlO, спектр III дает системы полос CO и CH. Но спектр каждой молекулы, вообще говоря, содержит несколько систем полос так у CN известна вторая система полос в красной

части спектра (6000—7000 Å); но эта система на репродукции, охватывающей область от 4000 до 5000 Å, не видна.

Каждая система, как видно из рис. 1, состоит из некоторого числа полос (у CN и AlO эти полосы еще объединяются в группы полос — закономерность, которая не имеет общего значения, но мы вернемся к ней еще на стр. 573). Каждая полоса состоит наконец из отдельных линий, расположенных весьма тесно друг к другу. Почти всегда на одном конце полосы имеется скопление линий (голова полосы или кант), между тем как на другом конце полоса постепенно расходится, причем линии становятся все реже и слабее (хвост полосы).

Тройное подразделение полосатых спектров (система полос — полоса — линия) подсказывает мысль, что и система термов молекулы должна обладать тройным подразделением. Теоретическое рассмотрение молекулы по методам теории квантов подтверждает эту мысль и ведет к следующему тройному многообразию допустимых состояний молекулы.

Во-первых каждая молекула — так же как и свободный атом — может находиться в различных состояниях, которые различаются строением электронной оболочки. Среди них различают состояние с низшей энергией — „основное состояние“ и ряд „возбужденных состояний“. Энергии возбуждения, а следовательно и соответствующие величины термов — того же порядка величины, как и энергии возбуждения атомов, ибо отдельные электроны в молекулах приблизительно так же прочно связаны, как и в свободных атомах.

Второй ряд теоретически ожидаемых термов молекулы отвечает ряду разрешенных состояний колебания атомов в молекуле. В двуатомных молекулах можно ожидать только один такой ряд, так как возможен только один вид колебаний — колебания вдоль линии, соединяющей ядра. Многоатомная молекула обладает несколькими возможностями колебания, она должна обладать поэтому несколькими рядами колебательных термов, которые могут сложным образом друг на друга налагаться. Так как частота колебаний зависит от силы связи, которая сдерживает атом, и эта сила

связи в различных электронных состояниях имеет различную величину, то каждый электронный терм имеет собственную систему квантов колебания.

Третий квантованный вид движения двух- или многоатомной молекулы есть вращение около оси, проходящей через центр тяжести. Частота этого вращения в „классической“ картине и величина „квантов вращения“ в квантовомеханической картине определяются моментом инерции молекулы. Момент инерции всякого тела, не обладающего сферической симметрией, различен для каждого направления оси; но механика показывает, что этот момент можно всегда свести к трем „главным моментам инерции“, которые отнесены к трем соответственно выбранным взаимно перпендикулярным главным осям. Для системы, состоящей из двух материальных точек (двуатомная молекула), один из этих трех главных моментов инерции равен нулю, а два другие между собою равны; поэтому двуатомная молекула имеет только один ряд квантов вращения. То же относится к многоатомным молекулам с линейным расположением атомов (например $O-C-O$). Другие многоатомные молекулы обладают двумя или тремя различными главными моментами инерции, и потому их спектры должны содержать две или три последовательности ротационных термов.

Если сила связи между атомами известна, то можно теоретически вычислить последовательность его термов колебания. Последовательность квантов вращения можно также предвычислить, если известен момент инерции, т. е. известны массы ядер и их расстояние. Точными соотношениями мы займемся позднее; здесь же мы удовольствуемся установлением порядков величины. Расстояние последовательных квантов колебания для более или менее прочно связанных молекул имеет величины примерно в 1000 см^{-1} ; расстояния непрерывно убывают с возрастающим квантовым числом колебания. Кванты вращения (расстояния последовательных ротационных термов) имеют порядок величины всего от 10 до 100 см^{-1} ; но они возрастают пропорционально квадрату ротационного квантового числа. Вместе с тем получается схематическая картина системы термов

молекул, изображенная на рис. 2. Рисунок показывает для простоты только два электронных терма A и B на расстоянии $10\,000\text{ см}^{-1}$. Над каждым из этих состояний нахо-

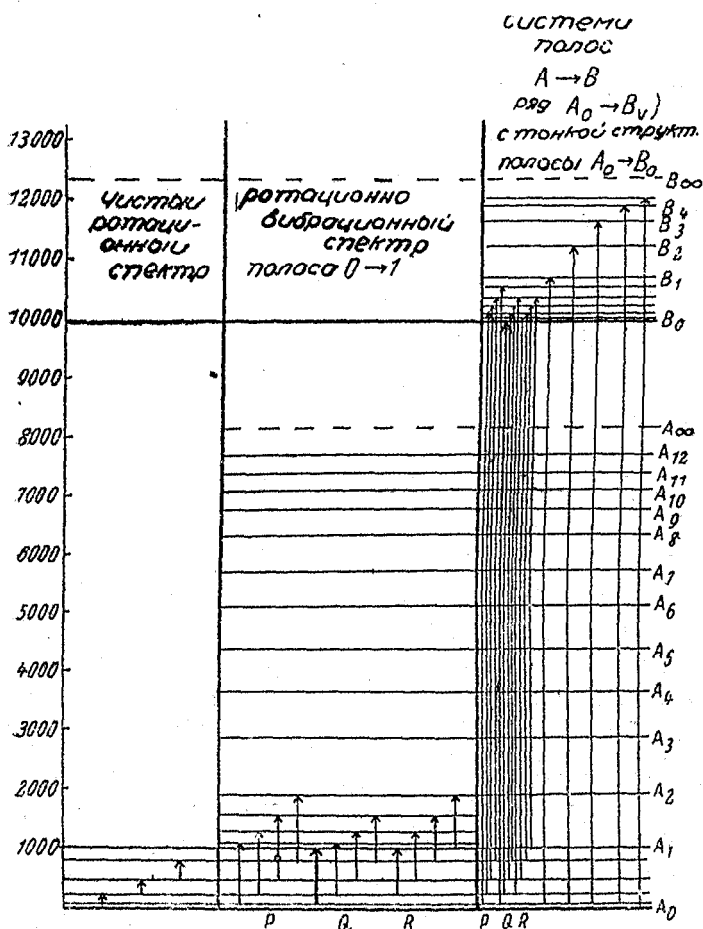


Рис. 2.

дится одна последовательность термов колебания (схема относится таким образом к двуатомной молекуле). При построении схемы принималось, что связь в верхнем состоянии слабее, нежели в основном состоянии, и что поэтому кванты колебания над B расположены теснее, нежели над A . Термы колебания обозначены $A_0, A_1, A_2, \dots, A_{\infty}$; ка-

ждому терму отвечает определенное „квантовое число колебания“ v (равное 0, 1...). Естественно, что на рисунок может быть нанесено лишь ограниченное число термов колебания; в действительности термы сгущаются у некоторой границы слияния, указанной на рис. 2 пунктирной линией. О значении этой границы мы скоро будем говорить. На каждом термом колебания имеется еще последовательность ротационных термов. Для того чтобы не слишком усложнять рисунок, эти последние нанесены только над состояниями A_0 , A_1 и B_{0k} . Они обозначаются A_0^0 , A_0^1 , ... вообще A_v^k ; каждому отвечает особое значение ротационного квантового числа K^* (равное 0, 1, 2, ...). Так как расстояние термов с возрастающим ротационным квантовым числом становится все больше, то для ротационных термов не имеется слияния. Однако термы эти экспериментально могут быть установлены лишь в ограниченном количестве.

Из этого распределения системы термов вытекает существование трех типов полосатых спектров. Первый и простейший вид — это так называемые „чистые ротационные спектры“. Практически они наблюдаются почти исключительно в абсорбции и отвечают в таком случае переходам между ротационными термами основного состояния без изменения электронного или колебательного состояния. Изменение ротационного квантового числа подчиняется общему, теоретически просто обоснованному правилу отбора, согласно которому это квантовое число при эмиссии или абсорбции может изменяться ** только на $+1$, 0 или -1 . В соответствии с этим чисто ротационный спектр представлен вертикальными стрелками, изображенными в левой части рис. 2. Эти линии можно обозначить $A_0^0 \rightarrow A_0^1$, $A_0^1 \rightarrow A_0^2$ и т. д.

Средняя часть рис. 2 представляет возникновение так называемого ротационно-вибрационного спектра или просто

* Обозначение ротационного квантового числа буквой K отвечает вновь принятому соглашению; прежде это число обозначалось через n или j .

** Это правило представляет простое перенесение правила отбора для квантового числа полного импульса („внутреннее квантовое число“) J атома на молекулы.

вибрационного спектра. И эти спектры также обычно наблюдаются лишь в абсорбции; они соответствуют в этом случае переходам между различными термами колебания основного состояния. Каждому такому отдельному переходу отвечает особая полоса; распадение полосы на отдельные линии обусловлено тем, что одновременно с состоянием колебания изменяется также состояние вращения молекулы. Каждая полоса содержит „нулевое место“, которое отвечает чисто колебательному переходу, т. е. скачку из невращающегося в другое также невращающееся состояние. Это нулевое место изображено в средней части рис. 2 жирной вертикальной стрелкой. Другие ротационные линии обозначены тонкими стрелками. Так как правило отбора для ротационного квантового числа остается применимым также и при одновременном изменении состояния колебания, то линии каждой полосы можно разделить на 3 группы; к одной относятся все линии с $\Delta K = -1$, к другой с $\Delta K = 0$ и к третьей с $\Delta K = +1$. Нулевая линия есть конечно первая линия второй группы. Эти группы называют отрицательной ветвью, нулевой ветвью и положительной ветвью или также P -, Q - и R -ветвью. *

В правой части рис. 2 показано возникновение системы электронных полос. Эта система возникает вследствие того, что на определенный „электронный скачок“ — в нашем случае скачок из основного состояния A в возбужденное состояние B — налагаются различные скачки квантового числа колебания v . Система электронных полос имеет такую же структуру, как и система ротационно-вибрационная, но смещена в шкале волн на величину чистого электронного скачка $\nu_{00} = A_0^0 \rightarrow B_0^0$. Мы указали ротационную структуру только у первой полосы (полоса $0 \rightarrow 0$), в остальных нанесены только нулевые места. Равным образом приняты во внимание лишь полосы, исходящие от неколеблющегося нижнего состояния (A_0); последнее образует конечно только

* В ротационно-вибрационных спектрах в большинстве случаев отсутствует нулевая ветвь; это есть частное следствие общего правила отбора, с которым мы познакомимся впоследствии.

часть всей системы. Эту часть можно обозначить через $A_0 \rightarrow B_{v'}$, между тем как общая формула для всей системы будет $A_{v''} \rightarrow B_{v'}$ (v'' есть квантовое число колебания нижнего состояния, v' — то же для верхнего состояния).

Вследствие уже упомянутого соотношения порядка величин между электронными, колебательными и ротационными квантами чистые ротационные спектры лежат в далекой инфракрасной части спектра, ротационно-вибрационные спектры — в ближней инфракрасной части (частично — также и в видимой); наконец важнейшие электронные полосы — в видимой и ультрафиолетовой. Для спектроскописта, который привык работать в фотографически доступной области спектра, последние полосы наиболее удобны.

Система колебательных термов обуславливает распад системы электронных полос на отдельные полосы, так называемую грубую структуру, между тем как ротационные термы обуславливают появление отдельных линий полос — тонкую структуру полосы. У очень легких молекул H_2 , He_2 , LiH ротационные кванты вследствие малой величины момента инерции весьма велики (порядка величины квантов колебания). Отдельные линии раздвигаются, вследствие чего различные полосы налагаются друг на друга и весь спектр теряет типичную внешность полосатого спектра. В этом — объяснение своеобразного спектра молекул водорода и других легких молекул, напоминающего линейный спектр и названного поэтому „многолинейным“.

Мы переходим теперь к рассмотрению теоретических и эмпирических результатов, относящихся к системе термов молекулы. Из сказанного ранее ясно, что электронные термы можно найти по „нулевым местам“ электронных полос, колебательные термы — из нулевых линий электронных или ротационно-вибрационных полос, между тем как ротационные термы определяются путем исследования тонкой структуры.

Трудности спектроскопии инфракрасных лучей являются причиной того, что ротационные и ротационно-вибрационные спектры лишь в редких случаях хорошо известны. Равным образом эти спектры наблюдаются почти исключи-

тельно в абсорбции, но не в эмиссии, так что на основании их можно делать заключение только о колебательной и вращательной структурах молекулы в ее нормальном, не возбужденном состоянии. Дальнейший недостаток спектроскопии инфракрасных лучей состоит в малой дисперсии аппаратов, вследствие которой невозможно полное разделение отдельных ротационных линий друг от друга, а вместе с тем и полный анализ тонкой структуры полосы; этот анализ удастся произвести только в области, доступной фотографической пластинке, т. е. с новейшими сенсibilизаторами — приблизительно до 1μ .

Обойти трудности спектроскопии инфракрасных лучей позволяет изучение эффекта Рамана. Так называемые Раман-линии, которые возникают при рассеянии монохроматического света молекулами и расположены симметрично около возбуждающей линии, можно истолковать как результат сложения или вычитания колебательных или ротационных квантов молекулы с квантом падающего монохроматического света (комбинационное рассеяние). Эти кванты можно вычислить таким образом из расстояния Раман-линий от возбуждающей линии. Раман-спектр есть в известном смысле инфракрасный спектр молекулы, который перемещен из своего истинного положения по шкале частот на величину кванта возбуждающего света и таким путем перемещен в фотографически легко доступную область.

Мы рассмотрим теперь колебательные, ротационные и электронные термы молекулы в отдельности.

II. ВИБРАЦИОННЫЙ СПЕКТР

A. Двухатомные молекулы

1. Теоретическое введение. В первом приближении можно рассматривать колебания атомов в молекуле как упругие (гармонические колебания). Сила, которая влечет атомы к их положению равновесия в этом первом приближении, пропорциональна удалению атомов от положения равновесия („элонгации“)

$$K = -ax, \quad (2)$$

где K —сила и z —элонгация. Частота $\tilde{\omega}$ колебаний и их волновое число ω определяются по классической механике формулой

$$\tilde{\omega} = \omega \cdot c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}, \quad (3a)$$

где μ —так называемая „приведенная масса молекулы“. Для молекулы AB с массой $m_A + m_B$ приведенная масса будет

$$\mu = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}.$$

Частота не зависит от отклонения аналогично числу колебаний маятника.

На место классических частот колебания в квантовой теории выступают термы колебания. Их ряд определяется по новой квантовой теории уравнением

$$F_n = n\omega; \quad n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \quad (3b)$$

которое можно представить также в форме

$$F_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega; \quad v = 0, 1, 2. \quad (3c)$$

Первоначальная планковская теория гармонических вибраторов пользовалась вместо полуцелых целыми коэффициентами в формуле (3b). Однако новая теория требует в согласии с опытом введения аддитивной постоянной $\frac{1}{2} \omega$.

Что именно теперь считать „квантовым числом колебания“ — полуцелое число n или на $\frac{1}{2}$ меньшее целое число v — это дело определения. Мы будем пользоваться (как это мы уже и делали раньше) целыми числами.

„Квантами колебания“ называют расстояния последовательных термов колебания; для них имеет место соотношение,

$$\Delta F_v = (v + 1) \omega - v\omega = \omega. \quad (3d)$$

Таким образом кванты колебания гармонического осциллятора постоянны и равны классическому волновому числу.

Излучение, испускаемое гармоническим осциллятором, имеет в классической теории то же волновое число ν , что и сам осциллятор ($\nu = \omega$); в квантовой же теории волновые числа определяются разностями попарно взятых термов колебания

$$\nu = (v' - v'') \omega = \Delta\nu \cdot \omega, \quad (4)$$

где v' — квантовое число колебания начального состояния, v'' — конечного состояния.

Во втором приближении следует принимать во внимание, что связи в молекуле в действительности не являются упругими. Если раздвигать атомы все дальше, то сила, влекущая их обратно, не будет возрастать безгранично, но при известном расстоянии достигает максимального значения и затем падает до нуля. Атомы раздвигаются, молекула диссоциирует. Таким образом на место простого условия (2) следует взять степенной ряд, например вида

$$K = -az + bz^2 + cz^3 + \dots \quad (5)$$

Равным образом и в уравнении (3с) для последовательности термов появятся в таком случае высшие степени v . Хорошее приближение к истинным условиям получается уже с квадратичным выражением

$$F_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x \omega, \quad (6)$$

где x есть малый числовой фактор, который характеризует „ангармоничность“ связи и потому называется фактором ангармоничности. Этот фактор естественно зависит от коэффициентов $b, c, \dots$ в законе силы (5), так же как ω по уравнению (3а) определяется коэффициентом a . Формула (6) дает для величины последовательных квантов колебания молекулы выражение

$$\Delta F_v = \omega - 2vx\omega, \quad (7)$$

где v — относится к верхнему из 2 термов. Таким образом кванты колебания убывают линейно с квантовым числом v .

Но и этот закон (7) является конечно только приближением, что видно из того, что ΔF , по уравнению (7), начиная с известного значения ν , должно становиться отрицательным, а это не имеет никакого физического смысла. Точные изображения системы колебательных термов содержат также члены с ν^3 , ν^4; они должны давать асимптотическое приближение ΔF к нулю, отвечающее исчезновению силы связи при возрастании расстояния.

2. Как определяют систему термов колебания. Если исследовать спектр абсорбции молекулы в ближней инфракрасной части, то в простейших случаях обнаруживается спектр абсорбции, схематически изображенный на рис. 3. Этот рисунок представляет последовательность ротационно-вибрационных полос, кото-

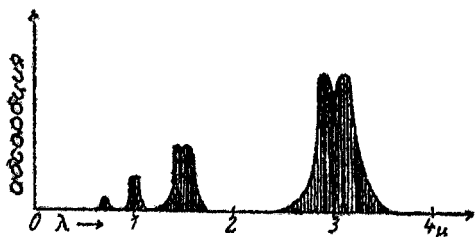


Рис. 3.

рые ведут от неколеблущегося „основного состояния“ ($\nu = 0$) молекулы к первому, второму, третьему и т. д. состояниям колебания (ср. схемы термов рис. 2). Вследствие малости x в (6) волновые числа этих полос в первом приближении образуют арифметический ряд (в случае гармонического осциллятора это справедливо строго). Таким образом полосы находятся между собою в таких же отношениях как основной тон к обертонам. Поэтому часто говорят об основной полосе и „гармонических полосах“. Ширина и структура полос объясняются наложением ротационных термов; нас интересует здесь только положение „нулевых линий“, которые отвечают переходам между невращающимися состояниями. У полос со структурой, изображенной на рис. 3, нулевая линия лежит в минимуме интенсивности посредине полосы; волновое число этого нулевого места дает таким образом величину кванта колебания.

При высоких температурах абсорбция обусловлена уже не одной только неколеблущейся молекулой, но в состоя-

нии равновесия появляется все больше колеблющихся молекул — сначала в первом, затем во втором и высших состояниях колебания. Зависимость относительной интенсивности от температуры позволяет различать полосы, которые исходят от различных состояний колебания друг от друга и от полос, берущих начало в неколеблющейся молекуле.

Исследование инфракрасных спектров абсорбции ведет таким образом непосредственно к распознаванию термов колебания основного состояния молекулы. Однако таким путем можно определить лишь небольшое число (не больше 4 или 5) термов колебания. Действительно, мы еще не упомянули о том, что для гармонического осциллятора имеет место правило отбора, которое разрешает лишь переходы между соседними колебательными термами $\Delta v = 1$. Поэтому абсорбционный спектр гармонического осциллятора состоит только из основной полосы. Вследствие агармоничности атомной связи в молекуле это правило теряет свою строгую применимость; однако интенсивность полос с возрастанием Δv и у реальных молекул весьма быстро падает. Таким образом с доступной измерению интенсивностью выступают лишь немногие гармонические полосы (рис. 3). Лишь в том случае, когда изменение состояния колебания происходит одновременно с электронным скачком — как это имеет место в случае электронных полос, — выступают длинные ряды отдельных полос, которые отвечают скачкам квантового числа колебаний на 10, 20 и большее число единиц (см. например рис. 5).

Далее следует принять во внимание, что не все колебания в молекуле могут дать начало инфракрасным полосам. В классической картине переменное электромагнитное поле падающей волны может привести атомную систему в колебания только тогда, когда эта система электрически не вполне нейтральна; ибо поле действует лишь на заряды, а не на нейтральные частицы материи. Сильнее всего действие тогда, когда система несет свободный заряд; оно остается значительным, когда система по крайней мере имеет дипольный момент. Отсюда следует, что из двуатомных молекул только те могут обладать ротационно-вибра-

ционным спектром, которые имеют постоянный дипольный момент. Симметричные молекулы, как H_2 , N_2 и т. д., не обнаруживают никакой абсорбции в инфракрасной части.

Колебательные термы определяются также и из Раман-спектров молекулы, аналогично тому как они определяются из ротационно-вибрационных спектров. Здесь только практически выступают почти исключительно основные полосы. Кроме того в случае Раман-спектров падает ограничение, касающееся необходимости наличия дипольного момента.

Измерения грубой структуры электронных полос ведет также к определению вибрационных термов и притом в общем случае одновременно для двух электронных состояний молекулы. Исходному и конечному состоянию полос соответствует каждому своя система термов колебания; обе они могут быть представлены уравнением типа (6). Комбинация обеих этих систем ведет к распределению отдельных полос, которое изображается уравнением

$$\nu = \nu_{01} + \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right) \omega' - \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 x' \omega' \right] - \left[\left(v'' + \frac{1}{2} \right) \omega'' - \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 x'' \omega'' \right]. \quad (8)$$

Постоянный член ν_{01} представляет изменение энергии, которое отвечает чистому электронному скачку, т. е. переходу между двумя неколеблущимися и неврещающимися состояниями. Первая скобка представляет энергию колебаний верхнего состояния, вторая — энергию колебаний нижнего состояния. Обычно вообще величины, относящиеся к верхнему более богатому энергией состоянию обозначают 1 штрихом, а величины, относящиеся к нижнему состоянию, — 2 штрихами. Формула (8) совершенно строго применима к нулевым линиям полос; но так как многие системы полос еще не могли быть точно анализированы, и их нулевые линии не установлены, то часто в формулу (8) вместо нулевых линий вставляют волновые числа кантов полос (кантовая формула). Так как канты всех полос системы приблизительно одинаково удалены от нулевых линий, то таким путем по край-

ней мере разности термов, а следовательно кванты колебания искажаются не сильно.

Что касается общего распределения полос в системе, то здесь возможны 2 типа распределения. Первый проявляется, когда сила связи, т. е. коэффициенты a в уравнениях для силы (2) и (5), а вместе с тем и величины термов колебания ω по (3а) в обоих комбинирующих состояниях не слишком значительно различаются. В этих случаях полосы системы образуют отдельные группы («частичные системы»), которые отвечают одинаковым значениям Δv . Полосы $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$ и т. д. все имеют по соседству равно как и полосы $1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$ ($\Delta v = -1$) и т. д. Пример можно видеть в воспроизведенном рис. 1 спектре циана. Рис. 4а дает схемы термов, отвечающие этому случаю.

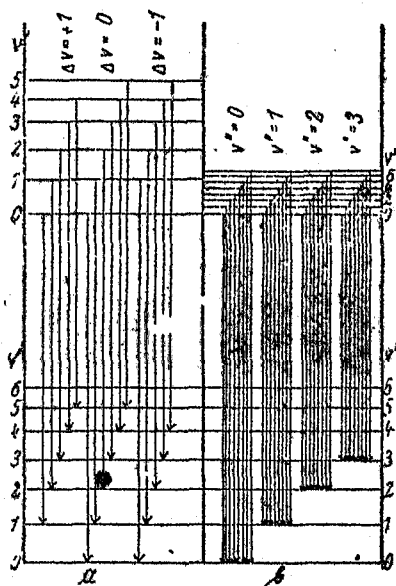


Рис. 4.

Другое распределение полос получается, когда связь в одном состоянии весьма слаба по сравнению с другим. Положение полос в таком случае (см. рис. 4б) в существенном определяется квантами колебания более прочно связанного состояния. В этих случаях получаются отдельные последовательности полос, которые обладают общим колебательным термом в более прочно связанном электронном состоянии. На рис. 4б это показано вертикальными линиями. Подобные последовательности обнаруживаются например в спектрах галогидных молекул.

Когда система полос измерена, прежде всего пытаются распределить волновые числа нулевых линий или кантов в квадратную схему („кантовая схема“) так, чтобы вертикальные разности в горизонтальных рядах и горизонталь-

ные разности в вертикальных рядах были постоянны. Вертикальные разности ($\Delta_{F''}$) внутри вертикальных рядов так же как и горизонтальные разности в горизонтальных рядах ($\Delta_{F''}$), должны однако медленно и систематично убывать, так что их можно представить уравнением типа (7) (табл. 1, стр. 597). Эти разности дают непосредственно кванты колебания обоих состояний. Их ход тотчас дает коэффициент x в квадратичном члене формулы (6) или (8). Для того чтобы определить также и ω (а вместе с тем и электронный скачок), необходимо установить абсолютную нумерацию состояний колебания. Ибо не всегда ряд наблюдаемых термов колебания начинается с неколеблющегося состояния $v''=0$. Это установление не всегда является простым;



Рис. 5.

безупречный критерий в некоторых сомнительных случаях представляет изучение эффекта изотопии (см. ниже).

3. Чему учит вибрационный спектр. а) Изотопия. Помимо анализа каналовых лучей (масс-спектроскопия), важнейшим методом исследования изотопии является анализ вибрационного спектра. Две изотопные молекулы, например $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{35}$ и $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$, обладают несколько различными квантами колебания. Вообще говоря, частота колебаний (например в случае маятника) определяется восстанавливающей силой и массой колеблющейся частицы. Для двух изотопных молекул сила точно или почти точно одинакова, но массы существенно различны. Это ведет к различию частот колебания в классической механике или термов колебания — в квантовой теории. Все полосы таким образом получают расщепление, которое превосходно видно на рис. 5 в случае полос BO .

Теория дает для расстояния двух термов колебания, отвечающих одинаковым значениям вибрационного квантового числа v для двух изотопных молекул AB и AB' с массами

$m_A, m_B, m_{B'}$, и при условии, что $m_{B'} > m_B$, следующее выражение

$$\Delta\nu_v = \left(\rho - 1\right) \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega' - \left(\rho^2 - 1\right) \left(v + \frac{1}{2}\right) x' \omega', \quad (9)$$

где

$$\rho = \sqrt{\frac{m_A m_A + m_B}{m_B (m_A + m_{B'})}},$$

а x и ω' — постоянные более тяжелой из двух молекул.

По этой формуле можно вычислить смещение нулевых линий отдельных полос. Получается, что изотопное расщепление в последовательности ($v'' = \text{const}$) при определенном значении v' имеет максимум. Положением этого максимума можно воспользоваться для установления абсолютных значений квантовых чисел колебания v' (на значение этой возможности было уже указано выше).

Наблюдение эффекта изотопии не позволяет определять абсолютные массы отдельных изотопов, как это делается при помощи масс-спектроскопа. Однако оно дает с исключительной точностью отношение масс изотопов данного элемента. Равным образом оно позволяет отыскивать весьма редкие изотопы и в этом отношении имеет преимущество перед масс-спектроскопией. Таким образом анализ полос привел не только к подтверждению известных случаев изотопии, но к открытию новых важных изотопов — прежде всего следующих: C(13), N(15), O(17), Cl(36).

б) Нулевая энергия. Применение формул (6) и (9) к эмпирическим результатам показывает, что введение „полуполных“ квантовых чисел подтверждается опытом. Вместе с тем окончательно установлено давно предположенное существование „нулевой энергии“ колебаний. При так называемом, „неколеблющемся“ состоянии ($v = 0$) молекула сохраняет по уравнению (6) еще запас энергии колебаний величиною

$$F_0 = \frac{1}{2} \omega - \frac{1}{4} \omega x. \quad (10)$$

Для гармонического осциллятора эта нулевая энергия просто равна половине кванта колебания

$$E_0 = \frac{1}{2} \omega; \quad W_0 = \frac{1}{2} \omega \hbar c. \quad (10a)$$

Наиболее поразительным подтверждением существования этой нулевой энергии служит тот факт, что в электронных полосах также и нулевые места полос $0 \rightarrow 0$ (которые обусловлены переходом от одного неколеблющегося состояния к другому также неколеблющемуся) обнаруживают требуемое уравнением (9) изотопное расщепление. Подобное расщепление определенно указывает на то, что „неколеблющиеся“ молекулы в действительности всегда еще колеблются и что поэтому две изотопные молекулы также и в „неколеблющемся“ состоянии энергетически различны.

с) Слияние квантов колебания. Энергия диссоциации.* Согласно уравнению (6) кванты колебания при возрастании квантового числа колебания непрерывно убывают; это показано также и на рис. 2 и 4. В конце концов кванты колебания должны обратиться в нуль. В этот момент связи оказываются разорванными, молекула диссоциирует. Определение энергии колебания, которая полностью воспринята молекулой до этого момента, позволяет таким образом найти энергию диссоциации.

Это определение может быть выполнено двумя различными путями. Первый метод — прямой; но он может быть применен лишь к немногим молекулам. Это именно молекулы, у которых полосатый спектр простирается вплоть до весьма высоких чисел колебания, полосы все больше сгущаются и в конце концов в определенном месте обнаруживается появление сплошной абсорбции. Этот континуум можно истолковывать аналогично сплошным спектрам примыкающих к границам линейных серий свободных атомов. В случае атомных спектров объясняют появление сплошной абсорбции тем что электрон полностью отделяется от атомного остатка

* H. Sponer, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* 6, 75, 1927; R. T. Birge, *Trans. Faraday Soc.* 25, 707, 1929.

и может уносить с собой любое уже неквантованное количество кинетической энергии; здесь сплошную абсорбцию следует отнести к полному разделению атомов. Разделяющиеся частицы могут и в этом случае разлетаться с любым запасом кинетической энергии, не подлежащей никакому квантованию.

Наблюдение границы между прерывным полосатым спектром и областью сплошной абсорбции позволяет таким образом выполнить прямое определение, максимальную энергию колебаний, которую способна воспринять молекула до своей диссоциации.

Подобное „место слияния полос“ с последующей сплошной абсорбцией появляется например с большой отчетливостью в спектре J_2 . Этот случай и послужил примером, на котором Франк* и Даймонд** впервые показали возможность спектроскопического определения работ диссоциации.

У большинства молекул однако полосы уже далеко от подобных мест слияния становятся все слабее; по их измерению можно непосредственно определить лишь ограниченное число квантов колебания. В этих случаях возможно вычислить место слияния, а следовательно и энергию диссоциации при помощи соответствующей экстраполяционной формулы, как это было впервые показано Берджем и Шпонер.***

Подобной экстраполяционной формулой является уже формула (6). Постоянные ω и x формально могут быть уже вычислены из первых 2 квантов колебания; но как скоро эти постоянные определены, по формуле (6) можно вычислить все высшие кванты колебания и определить место, где эти кванты обращаются в нуль. Это происходит, как легко убедиться, при квантовом числе

$$v = \frac{1}{2x},$$

точнее говоря, для следующего целого числа после $\frac{1}{2x}$. Полная

* J. Franck, Trans. Faraday Soc. 21, 1925.

** E. G. Dymond, Z. Physik 34, 553, 1925.

*** R. T. Birge und M. Sponer, Physical Rev. 28, 259, 1926.

энергия колебаний, которую молекула может до этого воспринять по формуле (7), будет

$$\sum_{n=1}^{\infty} \Delta E_n = \frac{\omega}{4x} - \frac{\omega}{2}. \quad (11)$$

К этому еще присоединяется нулевая энергия в количестве приблизительно $\frac{\omega}{2}$, и мы получаем таким образом для работы диссоциации выражение

$$D = \frac{\omega}{4x}. \quad (12)$$

Как было упомянуто на стр. 565 формула (6), а вместе с тем и формула (12) являются неточными; экстраполяция теплоты диссоциации по формуле (12) связана таким образом с известной неточностью, которая будет тем больше, чем меньшее число квантов колебания экспериментально известно. По видимому экстраполяция по формуле (12) дает всегда слишком высокие значения; кванты колебания вблизи диссоциации убывают быстрее, нежели линейно. Относящиеся сюда вопросы в последнее время детально обсуждались в работе Берджа. *

Помимо недостоверности экстраполяции места слияния при спектроскопическом определении энергии диссоциации обнаруживается еще и другое затруднение. Для каждого терма получается, вообще говоря, своя граница слияния (иногда несколько термов имеют общую границу). Это показывает, что диссоциация путем колебаний может вести к различным продуктам, смотря по исходному терму молекулы; атомы могут освобождаться или в основных состояниях или в состояниях с возбужденной электронной оболочкой. Равным образом при известных обстоятельствах возможна диссоциация на свободные ионы. Следовательно прежде чем из границы слияния выводить термохимическую энергию диссоциации молекулы, нужно знать природу продуктов диссо-

* K. T. Birge. Trans. Faraday Soc. 25, 707, 1929.

циации и их запас энергии. Во многих случаях можно принять, что при диссоциации молекулы в основном состоянии получаются и атомы в основном состоянии. Однако это не всегда имеет место; например диссоциация молекулы CN в основном состоянии ведет к нормальному атому N и возбужденному атому C. Мы займемся этими соотношениями более подробно в другом месте. Даем еще сводную таблицу спектроскопически определенных энергий диссоциации (табл. II, стр. 593), причем все данные перечислены на диссоциацию на нормальные атомы и потому пригодны для непосредственного сравнения с соответствующими данными термохимии.

4. Потенциальные кривые. а) Потенциальные кривые. В непосредственной связи с системой термов колебания находятся потенциальные кривые, т. е. кривые, представляющие потенциальную энергию молекулы в функции расстояния ядер. Коэффициенты ω_e и $\omega_e x_e$ в степенном ряду, представляющем термы колебания согласно стр. 565, определяются коэффициентами a , b , ... в степенном представлении закона силы. Но сила есть взятая со знаком минус первая производная потенциала, так что выражение для потенциальной энергии можно найти путем интегрирования из закона силы.

Начнем снова с простейшего примера чисто гармонического колебания. Закон силы в этом случае будет $K = -az$, закон потенциала следовательно будет

$$P = \frac{az^2}{2} \quad (13)$$

Это уравнение параболы с вершиной у $z=0$, т. е. в положении равновесия молекулы (расстояние ядер r_0). Для упрощения мы можем измерять в волновых числах также и P , т. е. подразделить ординаты рис. 6 прямо в единицах термов. Кривая рис. 6 дает наглядное представление о ходе колебания: если представить себе один атом закреп-

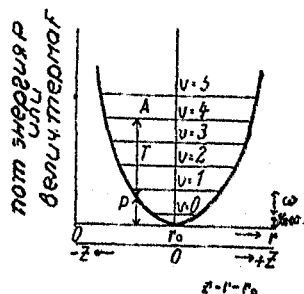


Рис. 6.

ленным, то другой будет колебаться по такому же закону, как шарик, положенный в параболическую чашу и влекомый вниз силой тяжести.

Можно комбинировать потенциальную кривую со стеной колебательных термов на одном рисунке (рис. 6). Обе точки пересечения уровня данного терма, с потенциальной кривой определяют точки поворота колебания, в которых вся энергия молекулы будет потенциальной. Во всякой другой фазе колебания (например в точке А) энергия складывается из кинетической части T и потенциальной части P ,

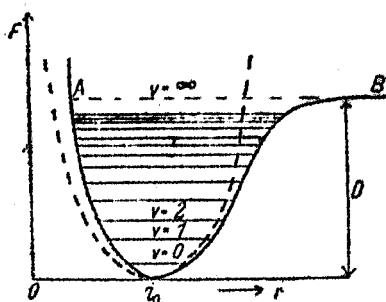


Рис. 7.

относительные величины которых определяются из высоты, на которой потенциальная кривая пересекает соответствующую ординату терма.

Мы уже неоднократно упоминали, что реальные колебания молекул — не строго упруги. В первом приближении можно однако рассматривать колебания в непосредственной

близости от положения равновесия еще как упругие. Таким образом вблизи положения равновесия потенциальная кривая всякой молекулы может быть аппроксимирована параболой.

Если нужно проследить потенциальную кривую в ее дальнейшем течении, то для этого необходимо знать последующие члены закона силы (5), т. е., по стр. 565 дальнейшие коэффициенты в степенном ряду, представляющем кванты колебания. Уже из коэффициента x квадратичного члена в формуле (6) можно с известным приближением определить отклонение силы от упругого закона, а вместе с тем — отклонение потенциальной кривой от параболической формы. Наличие отрицательного квадратичного члена в формуле (6) обуславливает изменение формы потенциальной кривой, отвечающее схематическому рис. 7. Для малых расстояний ядер отталкивательная сила поднимается круче, нежели по линейному закону; поэтому левая ветвь потенциальной кривой будет круче, нежели пунктиром начерченная парабола,

отвечающая гармоническому колебанию. Но при увеличении расстояния притягательная сила не возрастает все время, как это должно бы быть при параболическом законе; при известном расстоянии сила достигает максимума и затем начинает уменьшаться. Поэтому потенциальная кривая имеет на правой ветви точку перегиба и переходит наконец в горизонтальную прямую (рис. 17). Высота этой горизонтали над вершиной кривой определяет согласно соображениям предшествующего параграфа, энергию диссоциации соответствующего электронного состояния. Термы колебания, которые при гармоническом колебании имеют постоянные расстояния, здесь скопляются у границы схождения AB .

Каким образом практически находят потенциальную кривую молекулы? Кратцер* дал формулы, при помощи которых можно перейти от степенного представления термов колебания в зависимости от квантового числа колебания, — зависимости, которую можно получить из эмпирических значений термов, — к степенному представлению силы и энергии в зависимости от отклонения. Путем применения этих формул удастся установить ход потенциала уже на значительном расстоянии от положения равновесия с точностью, соответствующей эмпирическому знанию системы термов колебания. Однако часто интересно знать весь ход потенциальной кривой вплоть до самых больших расстояний ядер, тогда как известно лишь обычное представление системы термов, содержащее по формуле (6) только 2 члена. Морз** дал важную интерполяционную формулу, которая

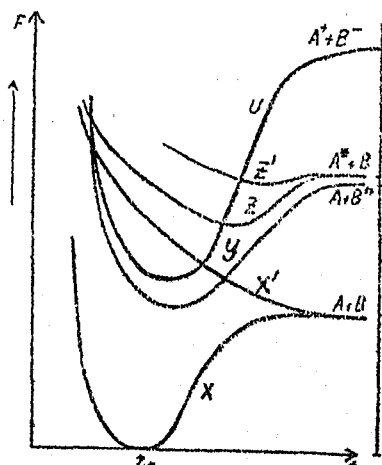


Рис. 8.

* A. Kratzer, Z. Physik 3, 289, 1920; Sommerfeld-Festschrift, Verl. S. Hirzel, Leipzig.

** Ph. H. Morse, Physical Rev. 34, 57, 1929.

позволяет приблизительно построить потенциальную кривую, если известны следующие параметры: коэффициенты ω и x в формуле для колебательных термов и энергия диссоциации термина D . Эта формула гласит

$$F = De^{-2u} - 2De^{-u}, \quad (14)$$

где

$$u = \sqrt{\frac{8\pi^2 c \mu \omega x}{h}} = 0,2454 \sqrt{M \omega x},$$

причем μ — приведенная масса молекулы в единицах C.G.S., M — то же — в единицах атомного веса. Элонгация x равна разности между нормальным расстоянием ядер r_0 и расстоянием r , на котором они находятся в данный момент

$$x = r - r_0.$$

Если r_0 определено из анализа тонкой структуры полос (по методам, которые будут изложены в дальнейшем), то по уравнению (14) можно вычислить потенциальную энергию молекулы для всякого расстояния ядер.

Если известен ряд электронных состояний молекулы и для каждого из этих состояний определить потенциальную кривую, то получаются системы кривых, образцом которых может служить рис. 8. Эти кривые имеют большое значение для изучения спектральных, а быть может также и химических свойств молекулы.

На рис. 8 дана также потенциальная кривая, которая идет непрерывно возрастая и не обнаруживает минимума. Существование таких потенциальных кривых, которые отвечают постоянному отталкиванию атомов, первоначально было предсказано Гейтлером и Лондоном* из теоретических соображений. Но из спектров можно получить доказательства того, что подобные кривые действительно существуют у самых разнообразных пар атомов. Если путем абсорбции или испускания поглощения молекула придет в подобное „состояние отталкивания“, то она тотчас диссоциирует. Эти

* W. Heitler und F. London, Z. Physik 44, 455, 1927; J. Siggiura, Z. Physik 45, 484, 1927; R. Eisenschitz und F. London, Z. Physik 60, 491, 1930.

состояния отталкивания не квантованы, так что переход к ним должен отвечать сплошным полосам абсорбции или испускания. Повидимому таким образом могут быть истолкованы многие из упомянутых истинных сплошных спектров. Картина, даваемая рис. 9, пригодна для наглядного представления результатов диссоциации молекулы в различных электронных состояниях. Горизонтالي, в которые переходят потенциальные кривые, дают систему термов свободных атомов, на которые распадается молекула. Если например основное состояние молекулы AB на рис. 8 распадается на 2 нормальных атома, то самую нижнюю горизонтальную

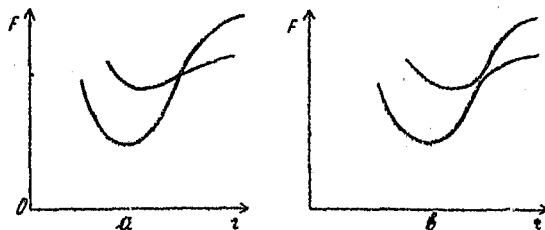


Рис. 9.

прямую в правой части рисунка можно обозначить через $A+B$. Если же первое возбужденное состояние молекулы ведет например к нормальному атому A и возбужденному атому B , то соответствующая потенциальная кривая должна переходить в прямую, которая должна лежать выше прямой $A+B$ на величину энергии возбуждения атома B^* (прямая $A+B^*$ на рис. 8). На рис. 8 нанесены также термы, которые ведут к распаду на A^*+B и на ионы A^++B^- . Обратно, построением потенциальных кривых можно делать заключения о природе продуктов диссоциации, если сравнить расстояния горизонтальных ветвей кривых с расстояниями в системах термов соответствующих атомов. Это отнесение молекулярных состояний к состояниям свободных атомов дает повод к возникновению множества теоретических проблем. Можно ли предсказать, сколько и какие молекулярные состояния возникают из комбинации двух известных атомных состояний? Какою энергией должны обладать эти состояния? Какие из них отвечают устойчивым молекулам и какие чистым состояниям отталкивания в смысле Гейтлера и Лондона?

Всеми этими вопросами мы еще будем заниматься во второй части этого обзора. Здесь же мы остановимся прежде всего

на проблеме, которая теоретически еще не совсем выяснена. Эта проблема состоит в вопросе об однозначности отнесения молекулярных состояний к атомным состояниям. Действительно иногда случается, что 2 потенциальные кривые подходят друг к другу весьма близко, и прежде всего трудно решить, пересекаются ли они (рис. 9а) или расходятся (рис. 9б). Можно вообще сомневаться, имеет ли физический смысл говорить „о пересечении“ двух потенциальных кривых. В точке пересечения молекула, независимо от пути,

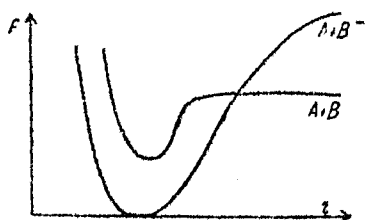


Рис. 10.

которым она сюда пришла, имеет одинаковую энергию и одинаковое расстояние ядер. Могут ли состояния, отвечающие обеим кривым, различаться еще чем-нибудь? Может ли молекула, достигшая точки пересечения, „свободно“ выбирать между двумя

представляющимися ей возможностями дальнейшего поведения? В таком случае не имеет никакого смысла относить к какой либо ветви по правую сторону от точки пересечения определенную ветвь по левую сторону ее. Таким образом, когда мы доходим до перепутья, то нужно решить, по какому из дальнейших путей следует идти дальше, независимо от того, по какому пути мы туда пришли.

Этот вопрос например имеет значение для решения того, является ли данная молекула „ионной“ или „атомной“, ибо критерий для различения по Франку состоит в том, что атомные молекулы в основном состоянии распадаются на незаряженные атомы, ионные — на ионы. В случаях, когда потенциальная кривая основного состояния пересекает другие потенциальные кривые, как это всегда имеет место например при распаде на ионы * (см. рис. 10), можно поэтому сомневаться в возможности однозначного отнесения.

Теоретическая дискуссия по поводу этой проблемы еще не закончена. Кажется однако, что дело обстоит следующим

* Ибо величины средства к электрону всегда меньше, нежели ионизационные потенциалы, так что энергия системы $A^+ + B^-$ всегда больше, энергии системы $A + B$ (рис. 11).

образом: при перекрещивании термов можно провести, хотя и не с абсолютной достоверностью, но с известной вероятностью (в смысле статистической теории), отнесение участков кривых друг к другу. Во многих случаях вероятности перехода с левой ветви на одну из правых настолько различны между собой, что отнесение практически однозначно. Можно утверждать, что точке пересечения, вообще говоря, отвечают два различных состояния молекулы. Правда, имеется возможность, что молекула при переходе через точку пересечения „перескочит“ из одного состояния в другое — такие скачки при равной энергии и равном расстоянии ядер по волновой механике всегда возможны. Однако вероятность такого скачка будет тем меньше, чем больше разница между

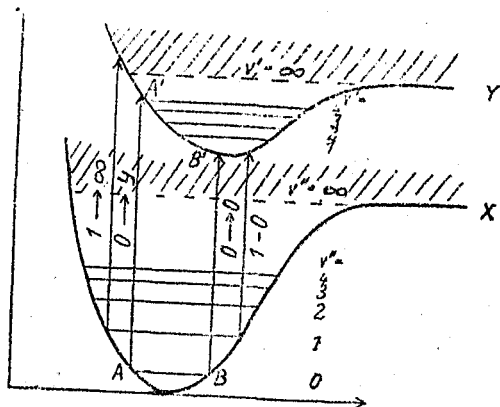


Рис. 11.

обоими электронными состояниями. Во многих случаях можно уже из формы ветвей кривых установить их попарное соответствие.

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	9	8	7	5	3	1	*		
1	8	3	6	6	5	3	2	*	*
2	6	6	4	4	4	4	3	2	*
3	2	5	4	4	1	3	2	2	*
4	*	3	5	4	4	1	2	2	2

Рис. 12.

б) Принцип Франка—Кондона. Из рассмотрения потенциальных кривых Франк* вывел весьма важный принцип, определяющий распределение интенсивности

в системах полос. Кондон** дал этому принципу, выска-

* E. U. Condon, Phys. Rev. 27, 640, 1926; 27, 1182, 1926; 32, 858, 1928.

** J. Franck, Trans. Faraday Soc. 21, 1925.

занному впервые в качественной форме, количественную формулировку, вытекающую из новой квантовой механики.

Рассмотрим молекулу с двумя потенциальными кривыми, изображенными на рис. 12. Пусть молекула будет сначала в основном состоянии. Она переходит далее, путем поглощения света (или вследствие электронного толчка), в верхнее возбужденное состояние. Спрашивается, возбуждаются ли при этом процессе в молекуле кванты колебания. Или, что то же самое, появляются ли в спектре абсорбции только полосы $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$ и т. д., которые отвечают переходам между „одинаково колеблющимися“ состояниями, или также и полосы $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ и т. д.? И если да, то с какою относительной интенсивностью?

Франк ответил на этот вопрос при помощи следующего рассуждения. Электронный скачок есть процесс, протекающий весьма быстро. Между тем как легкий электрон уже поднят на свою новую орбиту, тяжелые ядра практически не могут испытать изменения своих относительных положений или скоростей. Таким образом в первый момент после абсорбции света (или удара электрона) происходит только переход молекулы из некоторого состояния на нижней потенциальной кривой в состояние, лежащее непосредственно по вертикальной прямой над ним на верхней потенциальной кривой. Такие переходы указаны на рис. 12 вертикальными линиями. Пусть например молекула первоначально выполняет „полупереколебание“ AB с нулевой энергией. Тогда для этой молекулы разрешены лишь переходы между AA' и BB' . Если переход совершается как раз в тот момент, когда молекула находится в одном из пунктов поворота A или B , то она переходит в состояние A' и B' и также не имеет после перехода кинетической энергии. Но так как состояния A' и B' не отвечают равновесию ядер, то возбужденная молекула должна начать колебаться. Если переход происходит из какой-либо средней фазы колебания в нижнем состоянии, то расстояния ядер остаются неизменными, и ядра сохраняют свою кинетическую энергию. Их положение на верхней кривой в соединении с величиной кине-

тической энергии опять-таки определяет силу колебания, которое молекула может совершать после абсорбции. Следует однако иметь в виду, что скорость движения ядер в точках поворота наименьшая и что поэтому молекула пребывает большую часть времени около состояний A и B . Поэтому вероятнее всего, что абсорбция захватит молекулы как-раз в одном из этих двух состояний. Таким образом можно сказать, что сильнее всего должны выступить в абсорбции те полосы, которые отвечают переходам из A и B в A' и B' , следовательно в случае, изображенном на рис. 11, полосы $X_0 \rightarrow Y_0$ и $X_0 \rightarrow Y_4$.

Из каждого нижнего состояния колебания имеются 2 аналогичных наимвероятнейших перехода. Если внизу имеется не одно только состояние колебания, но целый ряд их, то все эти переходы появляются одновременно. В результате в получающейся системе полос возникает распределение интенсивностей, которое характеризуется так называемой „параболой Кондона“ и проще всего может быть представлено наглядно „квадратной схемой“ типа, данного в таблице на рис. 2.

То же, разумеется, справедливо и для спектров испускания. Всюду наиболее интенсивны именно те полосы, которые отвечают переходам без изменения расстояния ядер, и среди них в свою очередь — полосы, соответствующие поворотным точкам колебания.

С точки зрения этого принципа становится понятным причина различной структуры молекулярных спектров. Рис. 13 иллюстрирует некоторые типичные случаи.

Рис. 13а представляет молекулу, которая в основном и возбужденном состояниях обладает почти одинаковым расстоянием ядер и одинаковой прочностью связи. В спектре этой молекулы выступают прежде всего полосы, при кото-

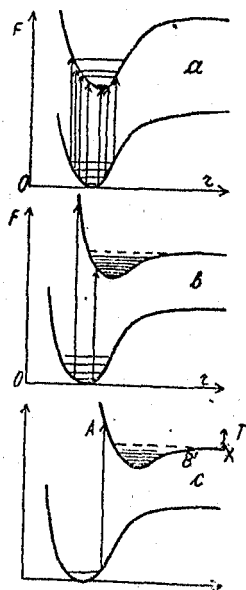


Рис. 13.

рых состояние колебания остается неизменным ($0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 1$ и т. д., вообще „диагональные члены“ квадратной таблицы).

Рис. 13b представляет молекулу с прочной связью в основном состоянии и рыхлой связью в возбужденном состоянии (галоиды). Здесь в спектре должны господствовать полосы с большим изменением числа колебания. Так как кривая верхнего состояния уже поднимается круто там, где нижняя кривая идет еще относительно полого, то в спектрах могут возникнуть длинные последовательности полос, которые ведут от общего неколеблющегося или мало колеблющегося нижнего состояния к ряду сильно колеблющихся состояний в верхнем терме или даже в континуум (этим столь различным состояниям колебания отвечают в действительности почти одинаковые расстояния ядер в точках поворота). Такой характер должны иметь молекулы для того, чтобы у них можно было рассчитывать на применение экстраполяции места слияния полос с целью определения энергии диссоциации.

Еще более крайним является случай рис. 13c. Вертикальный переход из неколеблющегося основного состояния ведет здесь уже к такому месту верхней кривой, которая лежит выше границы диссоциации. Поэтому при абсорбции наступает распад молекулы (прямое фотохимическое разложение). Ядра приобретают такое количество потенциальной энергии, что они должны тотчас разлететься. Молекула еще производит половину колебания (от A до B), но затем уже ядра не меняют своего направления, но расходятся с кинетической энергией, которая соответствует высоте точки A над прямой BX .

В спектрах молекул, у которых потенциальные кривые имеют вид, изображенный на рис. 13c, вообще говоря, не появляются истинные „полосы“; эти спектры обнаруживают только (или почти только) сплошные полосы абсорбции. Таким образом случай, благоприятный для определения системы термов колебания, — длинная последовательность полос и примыкающий к ней континуум — может быть реализован только при совершенно определенных соотношениях потенциала. Большинство молекул обнару-

живают с достаточной интенсивностью либо только первые полосы последовательности, либо только континуум. В ряду галоидов например только у иода наблюдается вся последовательность полос и интенсивно развит континуум; у брома и еще больше у хлора центр тяжести абсорбции лежит уже далеко в континууме и полосы выступают совсем слабо. Выше мы поступали так, как если бы каждая молекула обладала только двумя электронными состояниями. В действительности она имеет всегда несколько таких состояний, и необходимо особо рассматривать условия для каждой пары таких состояний, т. е. для каждой системы полос.

с) Предиссоциация. * В тесной связи с перекрещиванием потенциальных кривых стоит явление, известное под малоподходящим именем „предиссоциации“. Последнее состоит в следующем: иногда наблюдается последовательность абсорбционных полос, которые первоначально для малых квантовых чисел обнаруживают нормальную структуру. Но в известном месте полосы становятся внезапно диффузными, структура полос исчезает полностью или почти. При перемещении к еще более высоким числам колебания можно иногда наблюдать обратное изменение; полосы вновь обнаруживают свою нормальную ротационную структуру. В спектре молекулы при известных обстоятельствах выступает несколько подобных мест „предиссоциации“. Истолкование этого явления, открытого Анри, состоит в следующем. *** Представим себе две потенциальные кривые, которые пересекаются в некотором месте, причем это место на одной кривой отвечает связи, а на другой — уже диссоциации. На рис. 14 указаны три возможности подобного пересечения. Когда молекула переводится путем поглощения света из неизображенного на рис. 14 состояния в состояние, которое отвечает точкам пересечения X, Y или Z, то, по сказанному, ей предоставляется выбор между 2 пересекающимися в этой точке потенциальными кривыми. Если

* Cp. V. Henri, Trans. Faraday Soc. 35, 765, 1929.

*** Истолкование было дано: K. F. Bonhoeffer und A. Farkas, Z. physikal. Ch. 134, 337, 1927 и R. de L. Kronig, Z. Physik 50, 347, 1928.

она выбирает например в X „устойчивую“ кривую $AХВ$ и повторяет этот выбор при всех дальнейших прохождении через точку пересечения, то такая молекула должна вновь возвращаться с испусканием света в основное состояние. Если же выбор тотчас или впоследствии падает на кривую $CХD$, то молекула диссоциирует.

Можно показать, что подобный выбор между диссоциацией и сохранением молекулы должен вести к размыванию полос. Это следствие получается строго при помощи методов квантовой механики; при пользовании наглядными моделями молекулы приходится прибегать к характерным для прежней атомной теории „гетерогенным“ рассуждениям, перемешивая классические понятия с квантовыми (трактовка при помощи „принципа соответствия“).

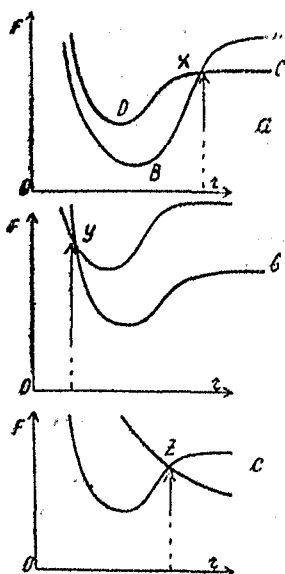


Рис. 14.

По квантовой теории частота испускаемого (или поглощаемого) света не имеет ничего общего с тем, как долго молекула находится в обоих комбинирующихся состояниях. Повидимому особенно безразлично, сокращается или нет это „время пребывания“ возможностью распада. Но в классической теории частота определяется гармоническим анализом движения электронов; если возбужденный атом или

молекула диссоциирует во время излучения, то гармонический анализ такого „преждевременного оборванного“ цуга волн дает менее монохроматическое излучение, нежели при беспрерывном излучении. Поэтому испущенная или поглощенная линия будет диффузной. С точки зрения принципа соответствия в квантовой теории получается, что когда „средняя продолжительность жизни“ возбужденного атома сокращается какими-либо причинами, то исходящие от этого состояния линии становятся диффузными; то же самое относится — наглядно это понять еще труднее —

также и к линиям, ведущим к этому состоянию. Подобное сокращение средней продолжительности жизни получается как следствие перекрещивания потенциальных кривых. Без перекрещивания продолжительность жизни определяется вероятностью, с какою молекула возвращается в основное состояние с испусканием света. Во время этого периода „средней продолжительности жизни“ возбужденного электронного состояния (приблизительно 10^{-8} сек.) молекула совершает много колебаний (период приблизительно 10^{-13} сек.). При каждом таком колебании молекула проходит через пересечение кривых и при каждом таком прохождении имеет конечную вероятность перескочить на другую кривую и испытать распад. Ясно, что эта возможность сильно сокращает среднюю продолжительность жизни, а это в свою очередь, как сказано выше, ведет к размыванию линий. Отдельные ротационные линии вследствие этого сливаются, ротационная структура полос становится неразличимой.

Вероятность перескока на кривую диссоциации имеется не только в самой точке пересечения, но и в ее соседстве. По квантовой механике между всякими двумя состояниями равной энергии имеется конечная вероятность перехода. Эта вероятность однако становится малой, как только переход должен быть связан со значительным изменением расстояния ядер или с значительным переходом потенциальной энергии в кинетическую. Это и есть причина того, почему явление преддиссоциации ограничивается ближайшим соседством с точкой пересечения потенциальных кривых и почему при более высоких числах колебания часто вновь наблюдается появление нормальной структуры полос.

Этот критерий возможности преддиссоциации указан Франком и Шпонер. * Если бы условие неизменности расстояния ядер и постоянства кинетической энергии не должно было бы исполняться, то почти все возбужденные состояния молекулы были бы неустойчивы, ибо они лежат

* J. Franck und H. Sponer, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, 241 1928.

почти всегда выше границы диссоциации молекулы в основном состоянии (рис. 2); поэтому переход в диссоциированное состояние с равной энергией для всех этих возбужденных состояний был бы сам по себе возможен.

Кроме условия неизменности расстояния ядер вероятность преддиссоциации зависит еще от общего „подобия“ обоих энергетически равных состояний. Под этим подобием следует понимать равенство известных квантовых чисел, которые характеризуют электронные состояния и о которых мы более подробно будем говорить в дальнейшем. Чем „неодинаковее“ состояния, тем невероятнее переход без излучения из одного в другое и тем однозначнее отнесение друг к другу отдельных ветвей в точке пересечения потенциальных кривых.

Таким образом преддиссоциация может обнаруживаться не во всех случаях, когда электронное состояние лежит выше границы диссоциации молекулы; но оно никогда не может наблюдаться ниже этой границы. Преддиссоциация вместе с тем дает возможность определения верхней границы энергии диссоциации молекулы. Точное значение энергии диссоциации можно получить из преддиссоциации только тогда, когда „кривая диссоциации“ пересекается уже на отрезке, идущем горизонтально (рис. 14а). Повидимому однако во многих случаях это и происходит на самом деле. По крайней мере для многих соединений из преддиссоциации вычисляются энергии диссоциации, которые удивительно близко подходит к величинам, определенным другими методами.

В. Многоатомные молекулы

Исследование состояний колебания многоатомных молекул продвинуто еще мало. Большое оживление в эту область внесло открытие эффекта Рамана. Анализ электронных полос оказался возможным до сих пор только у немногих многоатомных молекул. Спектры этих молекул слишком сложны, и многие из них обнаруживают вообще не дискретные спектры, но сплошные полосы — очевидно вследствие неблагоприятной формы своих потенциальных

кривых в возбужденных состояниях (см. например исследование Герцберга и Шайбе * о спектрах галоидо-производных метана). Поэтому при установлении термов колебания приходилось опираться на инфракрасные абсорбционные полосы, исследование которых, как уже упомянуто на стр. 562, связано со многими экспериментальными трудностями. Открытие Раман-спектра впервые позволило произвести систематическую обработку многочисленных органических и неорганических соединений и установлений их основных колебаний. Эта работа в настоящее время интенсивно производится в целом ряде лабораторий, например Раманом с сотрудниками, Кольраушем и Дадье, Вудом, Дором, Петрикальным и Гохбергом и рядом других исследователей.

У двуатомных молекул, которые обладают лишь одним основным колебанием нас интересует прежде всего ряд термов колебания, и их схождение. У многоатомных молекул прежде всего представляется проблема установления и истолкования различных основных колебаний. Ибо многоатомная молекула есть механическая система с различными возможностями колебания, которые могут быть сведены к некоторому числу основных колебаний. Каждому такому основному колебанию отвечает в инфракрасном спектре собственная основная полоса; кроме верхних гармонических полос всех этих колебаний, которые могут быть охарактеризованы каждая последовательностью квантовых чисел колебания, сюда присоединяются еще комбинационные полосы, отвечающие одновременному изменению различных квантовых чисел колебания молекулы.

Первая стадия при анализе спектров многоатомных молекул состоит таким образом в сведении многочисленных частот колебания к комбинациям малого числа основных квантов колебания. В качестве примера подобного анализа колебательного спектра сложной молекулы мы даем в табл. 3 (стр. 594) сведение всех инфракрасных абсорбционных

* G. Herzberg, G. Scheibe, Z. physikal. Ch. (B) 7, 390, 1930.

полос аммиака к 3 основным частотам ν_1 , ν_2 и ν_3 по Эллису.¹

У двуатомных молекул мы уже упоминали, что только те из них могут обладать инфракрасными абсорбционными полосами, которые имеют дипольный момент. У многоатомных молекул дело обстоит сложнее. Здесь молекула как целое может и не обладать дипольным моментом и тем не менее возбуждение отдельных основных колебаний соответствует возникновению такого дипольного момента. С другой стороны возможно также, что молекула несет диполь, но что возбуждение основного состояния оставляет этот диполь неизменным. В первом случае возможно появление соответствующих полос в инфракрасном спектре, во втором — невозможно. Таким образом дело идет не о моменте молекулы как целого, но о том, каким образом этот момент зависит от возбуждения соответствующего колебания. Различные основные колебания молекулы могут в этом отношении вести себя различно. Одни основные колебания могут быть активными, другие — неактивными. Неактивные основные колебания выступают в инфракрасных абсорбционных полосах только при одновременном возбуждении активных колебаний, — следовательно лишь как слабые в частоте комбинационных полос. Напротив, в эффекте Рамана теория и опыт согласно показывают, что неактивные колебания возбуждаются предпочтительно. И в этом отношении также исследование Раман-эффекта представляет ценное дополнение к изучению собственно спектров колебания. Раман-эффект особенно пригоден для отыскания основных частот также и потому, что в Раман-спектрах практически исключительно появляются основные полосы; гармонические и комбинационные полосы либо совсем отсутствуют или выступают совсем слабо.

Следующая ступень при истолковании спектров колебания многоатомных молекул представляет установление модели молекулы, которая могла бы объяснить найденную систему основных колебаний. Уже успешное установление

* J. W. Ellis, Journ. Franklin Inst. 208, 507, 1929.

подобной модели сообщает эмпирически выбранной системе основных колебаний известную достоверность. При этом естественно исходят от моделей молекул структурной химии с их распределением атомов и черточками валентности. У относительно простых молекул — например CO_2 , H_2O или C_2H_2 — можно попытаться полностью указать распределение атомов в молекуле и отсюда вывести системы основных колебаний. Такие соображения на первых порах привели к успешному результату только у небольшого числа молекул — см. например работы Шефера и Матосси, относящиеся к молекулам CO_2 и H_2O , Баджера и Мекке — о NH_3 , Мекке * — о C_2H_2 . При таких исследованиях оказывается, что определенные основные колебания можно свести к колебаниям, связанным с определенной черточкой валентности (внутренние колебания по Кольраушу, валентные колебания по Мекке **). Другие основные колебания не допускают такого простого истолкования (внешние колебания по Кольраушу, деформационные колебания по Мекке). Теоретическое определение основных колебаний принципиально возможно для любой модели молекулы, но у сложных молекул оно оказывается математически затруднительным (см. например у Брестера ***). Некоторые американские исследователи **** попытались поэтому недавно для отыскания основных колебаний сконструировать настоящие модели молекул из тяжелых шаров и упругих спиральных пружин и анализировать вибрационный спектр таких моделей при помощи стробоскопа. У сложных, особенно органических, молекул целый ряд исследователей с успехом пытался свести чисто эмпирически повторение одинаковых или почти одинаковых частот

* Schaeffer und Matossi, Das infrarote Spektrum.

R. M. Badger und R. Mecke, Z. physikal. Ch. (B) 5, 333, 1929.

R. Mecke, Z. Physik 64, 173, 1930.

** A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 251, 1930; K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. 18, 527, 1930.

R. Mecke, Z. Physik 64, 173, 1930.

*** Brestor, Dissertation, Göttingen-Utrecht 1923.

**** C. F. Kettering, L. W. Shutts und D. H. Andrew, Phys. Rev. 36, 531, 1930.

колебания в различных гомологических молекулах к повторению одинаковых валентных связей. Отыскание подобных типических частот колебания обещает даже дать новый путь структурного анализа, который должен позволить делать заключения о наличии определенной связи в молекуле по появлению известных частот в инфракрасном или Раман-спектре. Таким образом это должно дать возможность различать между кето- и энольной формой или между „истинной“ кислотой (в смысле Ганча) и „псевдокислотой“.

В этом реферате невозможно детально входить в многообещающие результаты „спектрального структурного анализа“. Метод применим ко всем трем агрегатным состояниям. Сопоставление результатов, особенно для твердых веществ, которые уже давно были исследованы в отношении их инфракрасной абсорбции, можно найти в книге Шефера и Матосси.

Вторая задача анализа вибрационного спектра — установление последовательности термов колебания и их места слияния у многоатомных молекул — еще только едва начата (см. например указания Эллиса * об экстраполяции теплот диссоциации NH- и CH-связей).

При выводе заключений, которые были сделаны — особенно Анри и его сотрудниками ** — из положения мест преддиссоциации в спектрах многоатомных молекул, обнаруживается недостоверность, которая обусловлена тем, что многоатомная молекула может распадаться на различные осколки. Например сразу нельзя сказать, отвечает ли место преддиссоциации в спектре CH_3Cl распаду на CH_3 и Cl или отщеплению одного H-атома. При этом затруднения, касающиеся состояния продуктов расщепления и высоты точки пересечения кривых над собственно местом диссоциации, — затруднения, которые мы уже подчеркнули при рассмотрении двуатомных молекул, остаются также и здесь. Несмотря на это, из мест преддиссоциации некото-

* J. W. Ellis, Journ. Franklin Inst. 208, 507, 1929; Trans. Faraday Soc. 25, 888, 1929.

** См. напр. S. A. Schou, Journ. Chim. Physique 26, 1, 1930.

рых молекул, например NO_2 , * получают важные термохимические данные, например теплоту диссоциации кислорода, с достаточной уверенностью.

Таблица 1

Кантовая схема „второй положительной группы“ в полосатом спектре N_2 (жирные числа означают волновые числа кантов полос, обыкновенно напечатанные — разности волновых чисел, которые равны квантам колебаний)

ν''	0	Δ	1	Δ	2	Δ	3
0	29 655,6	(1704,8)	27 950,8	(1615,0)	20 275,8	(1645,2)	24 630,6
Δ	(1993,0)		(1944,4)		(1993,8)		(1993,0)
1	31 648,6	(1703,4)	29 945,2	(1645,6)	28 269,6	(1646,0)	26 623,6
Δ	(1937,1)		(1937,5)		(1939,8)		(1939,7)
2	33 585,7	(1703,0)	31 882,7	(1673,3)	30 209,4	(1646,1)	28 563,3
Δ	(1870,0)		(1870,8)		(1870,7)		(1872,3)
3	35 455,7	(1702,2)	33 753,5	(1673,4)	32 080,1	(1644,5)	30 435,6

Таблица 2

Спектроскопическое определение теплот диссоциации

Реакция		Теплота диссоциации	
		вольты	калории
H	+ H = H_2	4,34 $\pm$ 0,1	98,1 $\pm$ 2,3
Li	+ Li = Li_2	1,7	39
Na	+ Na = Na_2	0,8 $\pm$ 0,05	18 $\pm$ 1
K	+ K = K_2	0,65 $\pm$ 0,15	15 $\pm$ 34
C	+ C = C_2	ca. 7,0	ca. 160
N	+ N = N_2	9,0 $\pm$ 0,3	207,5 $\pm$ 7
N ⁺	+ N = N_2^+	6,7 $\pm$ 0,3	155 $\pm$ 7
O	+ O = O_2	5 — 6	155 — 138
O ⁺	+ O = O_2^+	6,9 $\pm$ 0,3	159 $\pm$ 7
S	+ S = S_2	5 $\pm$ 0,4	155 $\pm$ 9
Se	+ Se = Se_2	3,6 $\pm$ 0,6	83 $\pm$ 14
Te	+ Te = Te_2	3 $\pm$ 0,6	69 $\pm$ 14
Cl	+ Cl = Cl_2	2,466 $\pm$ 0,0008	56,89 $\pm$ 0,18
Br	+ Br = Br_2	1,961 $\pm$ 0,008	45,22 $\pm$ 0,18
J	+ J = J_2	1,544 $\pm$ 0,003	35,605 $\pm$ 0,07
Na	+ K = NaK	0,62 $\pm$ 0,05	14,3 $\pm$ 1
J	+ Cl = ClJ	2,04 $\pm$ 0,01	46,97 $\pm$ 0,2
Li	+ H = LiH	2,6 $\pm$ 0,3	59 $\pm$ 7
Be ⁺	+ H = (BeH) ⁺	ca. 3,7	ca. 85
Zn ⁺	+ H = (ZnH) ⁺	ca. 2,5	ca. 58
Cd	+ H = CdH	0,67 $\pm$ 0,01	15,5 $\pm$ 0,2

* См. V. Henri, Nature 125, 202, 1920; R. Mecke, Nature 125, 526, 1930; V. Kondratjew, Z. physikal. Ch. (B) 7, 70, 1930.

		Теплота диссоциации	
Реакция		нольты	калории
Ca^+	$+ \text{H} = (\text{CaH})^+$	$1,9 \pm 0,3$	44 ± 7
Hg	$+ \text{H} = \text{HgH}$	$0,37 \pm 0,01$	$8,5 \pm 0,2$
C	$+ \text{N} = \text{CN}$	$8,1 \pm 0,5$	187 ± 10
Si	$+ \text{N} = \text{SiN}$	ca. 5,0	ca. 115
B	$+ \text{O} = \text{BO}$	ca. 7,5	ca. 173
Ti	$+ \text{O} = \text{TiO}$	ca. 6,7	ca. 155
C	$+ \text{O} = \text{CO}$	ca. 11,2	ca. 258
C^+	$+ \text{O} = (\text{CO})^+$	$8,1 \pm 0,5$	187 ± 10
N	$+ \text{O} = \text{NO}$	$6,8 \pm 0,5$	157 ± 10
S	$+ \text{O} = \text{SO}$	ca. 6,4	ca. 148
Ag	$+ \text{Br} = \text{AgBr}$	ca. 2,5	ca. 60
Ag	$+ \text{J} = \text{AgJ}$	ca. 2,3	ca. 55
Ca	$+ \text{F} = \text{CaF}$	ca. 3,2	ca. 74
Tl	$+ \text{Cl} = \text{TlCl}$	$3,77 \pm 0,01$	$87,0 \pm 0,2$
Tl	$+ \text{Br} = \text{TlBr}$	$3,14 \pm 0,01$	$73,5 \pm 0,2$
Tl	$+ \text{J} = \text{TlJ}$	$2,64 \pm 0,05$	61 ± 1

Таблица 3

Сведения вибрационных полос аммиака к комбинациям 3 основных колебаний: $\nu_1 = 346 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 1630 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3 = 3420 \text{ см}^{-1}$

Длина волны в	Волновое число см^{-1}	Истолкование *
10,55	946	ν_1
6,13	1 630	ν_2
4,05	2 470	$\nu_1 + \nu_2$ или $\nu_3 - \nu_1$
3,00	3 330	$2\nu_2$
2,92	3 420	ν_3
2,35	4 255	$\nu_1 + 2\nu_2$
2,28	4 380	$\nu_2 + \nu_3$ или $3\nu_2$
2,01	4 940	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$
1,66	6 030	$2\nu_3$
1,51	6 625	$4\nu_2$
1,46	6 845	$\nu_1 + 2\nu_3$
1,29	7 750	$\nu_2 + 2\nu_3$
1,21	8 260	$3\nu_2$
1,035	9 650	$\nu_1 + 3\nu_2$
0,976	10 250	$4\nu_2$
0,795	12 580	$4\nu_2 + \nu_1$
0,733	13 630	$5\nu_2$
0,652	15 330	$6\nu_2$
0,556	18 000	

* Следует иметь в виду, что колебания не строго гармоничны и что поэтому столбец 3 содержит истолкование полос, но не формулы для их точного вычисления; $5\nu_2$ означает: „4-я гармоническая полоса по отношению к основной“, но волновое число этой гармонической полосы меньше, чем $5 \times \nu_2$.