

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК



ДИФFUЗНЫЕ СПЕКТРЫ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Э. В. Шпольский, Москва

1. Введение. 2. Потенциальные кривые. 3. Построение потенциальных кривых. 4. Квантово-механический резонанс. 5. Эффект Оже. 6. Прохождение сквозь потенциальный барьер. 7. Принцип Франка и Кондона. 8. Принцип Франка — Кондона и структура полосатых спектров. 9. Определение энергии диссоциации. 10. Оптическая диссоциация и тип химической связи. 11. Ионные молекулы. 12. Атомные молекулы. 13. Поляризационные (ван-дер-ваальсовы) молекулы. 14. Неустойчивые состояния. Сплошной спектр водорода. 15. Спектры „преддиссоциации“. 16. Несколько примеров. 17. Объяснение преддиссоциации: а) сокращение времени жизни молекулы, б) спонтанная диссоциация. 18. Условия возможности преддиссоциации. 19. Принцип Франка — Кондона при преддиссоциации. 20. Рассмотрение различных случаев преддиссоциации при помощи принципа Франка — Кондона. 21. Диссоциация путем вращения. 22. Магнитное тушение флуоресценции. 23. Индуцированная преддиссоциация. 24. Химические применения:

1. Введение. В спектрах газов нередко наблюдаются — как в абсорбции, так и в эмиссии — отдельные участки или целые области, не поддающиеся разрешению ни при какой разрешающей силе приборов. Наиболее известными из таких сплошных спектров являются так называемые граничные континуумы в атомных спектрах: к границе абсорбционной серии в атомном спектре всегда примыкает сплошная область абсорбции. Истолкование континуумов этого типа в настоящее время является совершенно тривиальным: граница серии отвечает работе освобождения электрона от атомной связи, континуум же отвечает той же работе плюс некоторая кинетическая энергия выброшенного электрона; так как последняя имеет неквантованный характер, то отсюда — диффузный вид спектра. Аналогичные континуумы были найдены в более позднее время и в спектрах двуатомных молекул, где континуум примыкает к месту слияния кантов полос. Как известно, Франк объяснил эти континуумы как следствие оптической (фотохимической) диссоциации молекулы на атомы, разлетающиеся с кинетической энергией.

нечность, вследствие безграничного возрастания отталкивательных сил при безграничном сближении атомов. Таким образом, вся кривая потенциальной энергии имеет вид, изображенный на рис. 1 вверху.

Конечно, мы могли бы принять за нуль потенциальной энергии значение ее для $r = \infty$, как это обычно и делается. В этом случае наша кривая просто сместилась бы параллельно самой себе так, что ось абсцисс служила бы ее асимптотой и минимум был бы расположен ниже оси абсцисс. Так как для нас в последующем наиболее существенным является лишь взаимное расположение различных потенциальных кривых, то тем и другим способом изображения можно пользоваться с одинаковым успехом. Несколько удобнее принятый нами способ, поэтому мы им и будем преимущественно пользоваться в дальнейшем.

Если, кроме потенциальной энергии, почему либо интересен и ход величины силы в зависимости от расстояния, то соответствующую кривую можно построить, пользуясь известным соотношением

$$F = - \frac{dU(r)}{dr}$$

и произведя графическое дифференцирование при помощи кривой $U(r)$. На рис. 1 (нижняя половина) приведена такая кривая силы, отвечающая верхней кривой потенциальной энергии. Обе кривые даны для реальной молекулы HCl ⁴⁹.

Пусть мы теперь имеем уже готовую молекулу. Очевидно, что ядра в ней будут покоиться на расстоянии r_e . Если мы выведем их из положения равновесия, то ядра начнут колебаться, периодически превращая свою потенциальную энергию в кинетическую. Мы знаем однако, что возможны не всякие амплитуды и не всякие значения энергии колебаний, а только избранные. Эти избранные уровни колебательной энергии мы можем для удобства нанести на одном чертеже с потенциальной кривой, как это и показано на рис. 2. Ясно, что только в точках пересечения уровней с потенциальной кривой вся энергия молекулы будет потенциальной, в остальных точках она будет частью кинетической, частью — потенциальной. Так, например, если молекула колеблется с двумя квантами колебаний (рис. 2), то лишь при расстояниях ядер $r_2 = OQ$ и $r_2' = OP$ вся ее энергия будет потенциальной — это будут точки поворота при колебаниях; в каком-нибудь промежуточном положении, определяя-

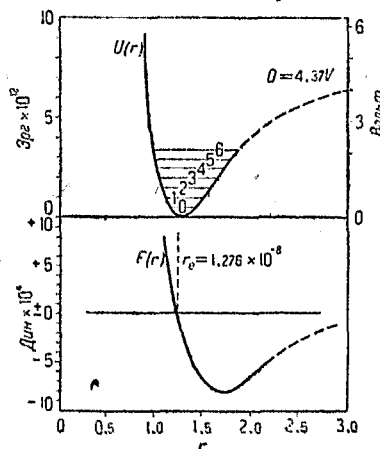


Рис. 1. Кривая силы и кривая потенциальной энергии.

Но, кроме граничных континуумов, наблюдаются также диффузные спектры другого характера. Так например, иногда весь спектр является сплошным* (спектр абсорбции HCl , HBr , HI , сплошной спектр испускания молекулярного водорода и др.); в других случаях, наоборот, — сплошные полосы настолько узки, что они сравнительно мало отличаются от линий; бывает случай, когда внутри обширной диффузной области наблюдаются флуктуации интенсивности спектра, создающие картину, напоминающую обычную последовательность полос, и т. д.

Изучение сплошных спектров в газах представляет значительный интерес не только с оптической, но также, — а, быть может, и главным образом, — с химической точки зрения. Уже то обстоятельство, что одно из двух состояний, комбинирующихся для испускания сплошного спектра, является некваंटованным, заставляет ожидать, что изучение этих спектров даст возможность ближе подойти к процессам диссоциации молекул, а также и к обратному процессу образования молекулы из соударяющихся атомов. С такой именно химической точки зрения и рассматривается в настоящей статье механизм возникновения сплошных спектров.** Для удобства читателей в первых параграфах дается краткое изложение ряда вопросов, знакомство с которыми необходимо для понимания последующего.

2. Потенциальные кривые. В дальнейшем изложении мы будем широко пользоваться так называемыми потенциальными кривыми, т. е. кривыми, изображающими зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния ее ядер. Качественно характер таких кривых легко установить из следующих самых общих соображений. Взаимодействие между двумя атомами, образующими молекулу, как известно, характеризуется тем, что на значительных расстояниях атомы друг к другу притягиваются, а на близких — это притяжение переходит в отталкивание. На некотором расстоянии $r=r_0$ силы притяжения и отталкивания взаимно уравновешиваются и атомы покоятся в устойчивом равновесии. Очевидно, что этому расстоянию r_0 отвечает минимум потенциальной энергии $U(r_0)$. Если мы условимся этот минимум принять за нуль потенциальной энергии, то величина $U(r)$ для любого другого расстояния даст нам полную энергию молекулы, ядра которой покоятся на расстоянии r . Следовательно, при $r=\infty$ величина $U(r)$ будет равна полной энергии разделенных атомов, т. е. энергии диссоциации молекулы. Напротив, при $r=0$ потенциальная энергия обращается в беско-

* Следует помнить, что на протяжении всей этой статьи речь идет о спектрах газов при пониженном давлении, так что расширение линий при высоком давлении мы оставляем в стороне.

** Для ознакомления с ранней литературой по сплошным спектрам см. R. Meske, *Handb. d. Physik*, Bd. XXI, а также обзор Финкельбурга: *Phys. Z.*, 1930.

щемся расстоянием ядер $OR = r$ ($r_2 > r > r_2'$), часть энергии будет кинетической, часть — потенциальной. Мы можем сразу сказать, что при этом расстоянии потенциальная энергия будет KB , а кинетическая — $B'B$, так что $KB + B'B = U$. Весь процесс колебаний может быть в таком случае наглядно представлен движением тяжелого шарика, поднятого на определенный уровень и совершающего колебания внутри седловины, имеющей сечение в форме потенциальной кривой.

Потенциальные кривые рассмотренного до сих пор типа отвечают междуатомным взаимодействиям, которые до недавнего времени казались единственно возможными. Волновая механика показала

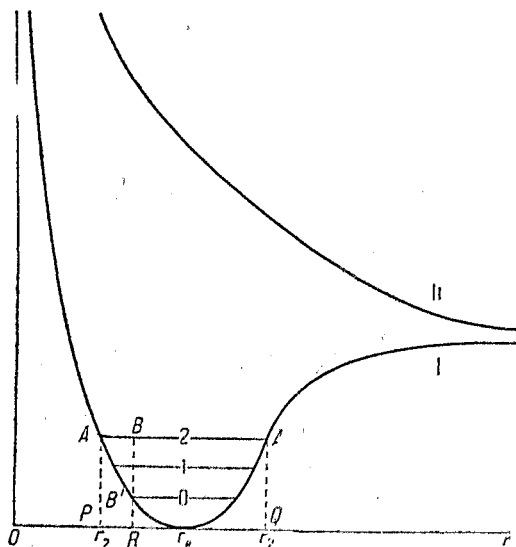


Рис. 2. Потенциальные кривые устойчивой и неустойчивой молекулы.

однако, что существует еще другой совершенно своеобразный вид взаимодействий. Именно, оказывается, * например, что два атома водорода взаимодействуют по обычной потенциальной кривой I только тогда, когда спины их электронов антипараллельны. Если же спины параллельны, то взаимодействие характеризуется кривой II (рис. 2), не имеющей минимума. Так как минимум отсутствует, то равновесие не устанавливается ни при каком расстоянии между ядрами: кривая II есть кривая чистого отталкивания, молекула, приведенная в соответствующее этой кривой состояние, немедленно диссоциирует.

3. Построение потенциальных кривых. Для построения потенциальных кривых можно воспользоваться любыми выражениями потенциальной энергии молекулы в функции расстояния ее ядер. Предположим, в качестве самого простого примера, что мы имеем молекулу, построенную из ионов с зарядами $\pm e$. Тогда в первом приближении такие ионы будут притягиваться с силой, обратно пропорциональной квадрату расстояния, и их взаимная потенциальная энергия будет:

$$U = -\frac{e^2}{r}.$$

* Это вытекает из теории гомеоплярной валентности Гейтлера и Лондона, получившей исчерпывающее освещение на страницах „Успехов“. Ср. статьи Лондона: IX, 167, 1929 г.; Френкеля и др.: IX, 515, 1929 г.

Однако кулоновский закон взаимодействия является слишком грубым приближением. На близких расстояниях на силу притяжения между ионами налагается сила отталкивания, изменяющаяся обратно пропорционально более высокой степени расстояния, и, кроме того, сказывается взаимная поляризация ионов. Поэтому вместо простой кулоновской формулы следует взять выражение для потенциальной энергии в виде ряда, имеющего, в самой общей форме, следующий вид:

$$U = -\frac{e^2}{r} + \frac{c_1}{r^2} + \frac{c_2}{r^3} + \frac{c_3}{r^4} + \dots$$

Кратцер дал разложение в ряд потенциальной энергии ионной молекулы, считая, что колебания в молекуле являются гармоническими. Формула Кратцера имеет вид:

$$U = C - k \left[\frac{r_0^2}{r} - \frac{r_0}{2r^2} + c_3 \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^3 \right],$$

где C и k — молекулярные константы, которые можно вычислить из полосатых спектров, r_0 — расстояние ядер в молекуле при равновесии. Хотя формула эта выведена для ионных молекул, в случае малых колебаний, к которым она только и применима, ею с одинаковым успехом можно пользоваться также и для построения кривой потенциальной энергии атомных (т. е. гомополярных) молекул. Недостаток формулы Кратцера состоит в том, что она дает правильный результат лишь для случая гармонических колебаний, т. е. для расстояний, близких к r_0 .

От этого недостатка свободна формула Морза,¹ которою почти исключительно пользуются в настоящее время при построении потенциальных кривых. Формула Морза дает выражение потенциальной энергии не в форме ряда по обратным степеням r , но в виде экспоненциальной функции

$$U = D [1 - e^{-a(r-r_0)}]^2,$$

где D — работа диссоциации молекулы. Подставляя это выражение для U в соответствующее уравнение Шрёдингера и, отыскивая собственные значения этого уравнения, можно найти формулу, связывающую a с константами молекулы:

$$a = \sqrt{\frac{2\pi^2 \mu c \omega^2}{D}},$$

где μ — приведенная масса молекулы $\left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$, ω — частота механических колебаний (в см^{-1}). Величина r_0 и ω могут быть получены из анализа полосатых спектров.* Если почему-

* Каким образом делаются эти вычисления, см., например, у Мекке, Полосатые спектры и их значения для химии („Успехи физич. наук“, т. IX, 757, 1929 г.).

либо непосредственно доступна определению только одна из этих величин, то другую можно вычислить, пользуясь соотношением:

$$r_e^2 \cdot \omega = \text{const.}$$

Величина D — энергия диссоциации — во многих случаях также определяется с большой точностью из полосатых спектров (ср. ниже, § 9). В тех же случаях, когда точное значение D неизвестно, оно может быть найдено приближенно из соотношения, известного из теории полосатых спектров:

$$D = \frac{\omega^2}{4x\omega},$$

где x — дробь, характеризующая отступление колебаний молекулы от гармонических. Величина $x\omega$ определяется из анализа полосатых спектров одновременно с ω .

Таким образом полосатые спектры дают возможность найти все величины, необходимые для построения потенциальных кривых. Не следует, конечно, забывать, что формула Морза — лишь приближенная. Однако для тех целей, для каких строятся потенциальные кривые, даваемая ею точность вполне достаточна. Если почему-либо на ряду с потенциальной кривой интересна кривая силы, то ее всегда можно построить, пользуясь соотношением между силой и потенциалом.

4. Квантово-механический резонанс. В молекулярных явлениях, ведущих к возникновению диффузных спектров, существенную роль играет квантово-механический резонанс. Рассмотрим простейший случай многоэлектронной системы — атом гелия с его двумя электронами. Пусть один из этих электронов находится на нормальной орбите, другой — на какой-нибудь возбужденной. Состояние первого электрона пусть описывается волновой функцией $\Psi_1(1)$, а отвечающая ему энергия пусть будет E_1 , для второго электрона те же величины пусть будут $\Psi_2(2)$ и E_2 . Положим в качестве первого приближения, что между электронами нет никаких взаимодействий; тогда состояние атома в целом будет описываться волновой функцией Ψ , удовлетворяющей уравнению Шрёдингера для данной системы, причем

$$\Psi = \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2),$$

а энергия целого атома будет равна простой сумме энергий отдельных электронов:

$$E = E_1 + E_2.$$

Если мы теперь поменяем электроны местами, то вследствие их полной тождественности энергия E сохранит свое значение, тогда как волновая функция теперь уже будет:

$$\Psi' = \Psi_1(2) \cdot \Psi_2(1).$$

Мы имеем здесь случай, когда различные функции Ψ и Ψ' , каждая из которых описывает свое особое колебательное состояние, отвечают одной и той же энергии $E = E_1 + E_2$, т. е. — случай вырождения. Как известно, система из двух осцилляторов, — например, двух маятников или двух электрических колебательных контуров, — настроенных в резонанс, т. е. имеющих одну общую частоту, но не связанных между собою, также является вырожденной (число собственных частот меньше числа степеней свободы). В случае атома с двумя электронами вырождение обусловлено полным тождеством самих электронов и одинаковостью их связи. Это последнее обстоятельство дало повод Гейзенбергу назвать это вырождение также резонансным.

Если однако перейти к следующему приближению и принять во внимание связь между осцилляторами, то на сцену выступают известные резонансные явления: энергия периодически странствует от одного осциллятора к другому. Такие флуктуации энергии являются результатом расщепления одной общей частоты осцилляторов на две близкие частоты, из которых одна больше первоначальной (симметричное колебание, маятники колеблются в одну сторону), а другая — меньше (антисимметричное колебание, маятники колеблются в противоположные стороны). Энергия системы таких двух осцилляторов уже не будет равна сумме энергий каждого в отдельности, но будет заключать в себе еще один член — взаимную потенциальную энергию обоих осцилляторов, или энергию их связи. Вследствие формальной аналогии этого случая с нашим атомом с двумя электронами мы должны ожидать возникновения аналогичных флуктуаций и в атоме. Это значит, что если электрон 1 первоначально был на нормальном уровне, а электрон 2 — на возбужденном, то через некоторое время электрон 1 будет на возбужденном уровне, а электрон 2 — на нормальном и т. д. При этом стационарные состояния, в которых эти флуктуации отсутствуют, отвечают двум возможным стационарным колебаниям осцилляторов — симметричному и антисимметричному. Вместе с тем так же, как и в случае связанных осцилляторов, энергия целого атома, помимо суммы энергий $E_1 + E_2$, включает еще дополнительное слагаемое — потенциальную энергию связи электронов, которая имеет различные значения в симметричном и антисимметричном состояниях. При известных обстоятельствах эта энергия связи может иметь весьма значительную величину. Это объясняется целый ряд спектроскопических и химических фактов.

5. Эффект Оже. Явление, открытое Оже и имеющее чрезвычайно общее значение, состоит в том, что, если ионизировать какую-либо из внутренних оболочек атома (например K -оболочку), то возвращение получившегося возбужденного атома в нормальное состояние может происходить двумя путями: 1) путем заполнения образовавшегося пустого места в группе K электроном

из соседней оболочки (например L); этот процесс сопровождается выделением избытка энергии в виде кванта рентгеновых лучей и является обычным способом возникновения рентгеновых лучей флуоресценции и 2) путем своеобразного процесса спонтанной ионизации, при которой атом возвращается в нормальное состояние без излучения, а избыток энергии заграчивается на выбрасывание из того же атома другого

электрона, принадлежащего к более слабо связанной оболочке. На вильсоновских фотографиях этот процесс становится заметным благодаря тому, что видно, как в некоторых местах из одного атома берут начала одновременно пути двух или четырех электронов.

Количественная теория этого явления на основе волновой механики была впервые дана Венцелем, вычисления которого основывались на следующей физической картине. Пусть n_1 и n_2 — главные квантовые числа двух электронов атома гелия. На рис. 3 представлены уровни энергии второго электрона, когда первый находится в различных состояниях возбуждения ($n_1 = 1$ и 2).

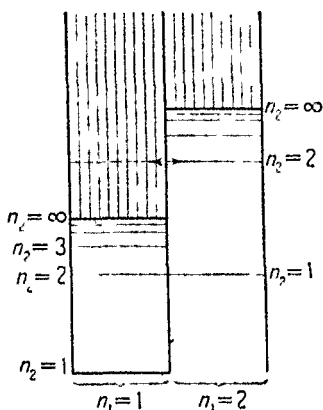


Рис. 3. К объяснению эффекта Оже.

Рассмотрим теперь случай, когда один из дискретных уровней какой-либо системы термов совпадает со сплошной областью другой системы. Как видно из рисунка, это имеет место, например, для уровня $n_1 = 2, n_2 = 2$. В этом случае между обеими системами термов возникают резонансные биения, при которых атом из первоначального состояния ($n_1 = 2, n_2 = 2$) перейдет в состояние с равной энергией из другой системы термов ($n_1 = 1, n_2 = \infty$), т. е. соответствующие значения из континуума), т. е. первый электрон вернется в нормальное состояние без излучения, а второй вылетит за пределы атома с кинетической энергией тем большей, чем выше над местом сгущения системы $n_1 = 1$ лежит уровень $n_1 = 2, n_2 = 2$.

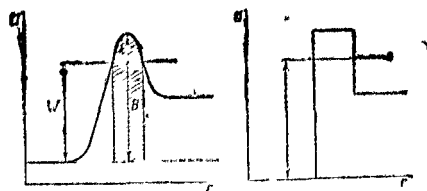


Рис. 4. Прохождение сквозь потенциальный барьер.

6. Прохождение сквозь потенциальный барьер. Последнее специфически квантово-механическое явление, которое необходимо напомнить есть прохождение сквозь потенциальный „барьер“. Явление это было открыто Фаулером и Нордгеймом при построении квантово-механической теории эффекта Ричардсона и, особенно, Гамовым в связи с теорией радиоактивных процессов.

Согласно классической механике частица может совершать переходы между областями равной энергии, разделенными потенциальным барьером, как на рис. 4, лишь при условии, если ее полная энергия больше высоты бугра. Какая-нибудь частица энергии W , по классической механике, не может преодолеть барьер, так как в заштрихованной области ее потенциальная энергия должна бы быть больше полной, т. е. ее кинетическая энергия сделалась бы отрицательной, а, следовательно, скорость — мнимой. Однако в действительности такие переходы все-таки наблюдаются. Известно, например, что существуют группы α -частиц урана I, которые вылетают с энергией, недостаточной для преодоления потенциального барьера вокруг ядра. Аналогичные факты известны и для освобождения электронов из металла под влиянием интенсивного электрического поля.

Все эти факты, совершенно непонятные с точки зрения классической механики, являются вполне естественными с точки зрения механики волновой. В самом деле, по волновой механике частица имеет конечную вероятность — пройти сквозь потенциальный барьер и в том случае, когда ее энергия меньше высоты барьера. Эта особенность представляет полную аналогию с оптическим явлением полного внутреннего отражения, при котором, как известно, свет все же проникает во вторую среду, хотя и с весьма быстро убывающей (по экспоненциальному закону) с расстоянием интенсивностью.

По образному замечанию Франка, частицы могут не только переходить через потенциальный барьер, поднимаясь над его вершиной, но и проезжать через туннель сквозь самый барьер. Как мы увидим, эти волновые особенности частиц объясняют целый ряд особенностей диффузных спектров, — особенностей, интересных с химической точки зрения. На рис. 5 приведены различные формы потенциальных барьеров.

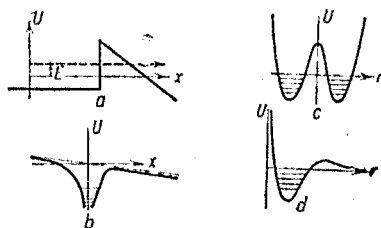


Рис. 5. Различные виды потенциальных барьеров.

a — выход электрона с поверхности металла, b — атом в электрическом поле, c — двуатомная молекула, d — преддиссоциация.

7. Принцип Франка и Кондона. Дж. Франк высказал важный принцип, регулирующий переходы между колебательными уровнями различных электронных состояний молекулы. Кондон дал этому принципу количественную формулировку и квантово-механическое обоснование. Сущность принципа Франка—Кондона сводится к следующему. Пусть нижняя потенциальная кривая на рис. 6 отвечает нормальному состоянию молекулы, а верхняя — возбужденному. Рассмотрим сначала вопрос с точки зрения старой квантовой теории. Процесс возбуждения молекулы

обусловлен переходом электрона в высшее энергетическое состояние. Этот процесс протекает весьма быстро, так что относительно тяжелые ядра в момент, когда переход уже завершен, практически занимают свои прежние положения. Мы можем, следовательно, сказать, что в первый момент после возбуждения молекула переходит с нижней потенциальной кривой в ту точку верхней потенциальной кривой, которая отвечает неизменному расстоянию ядер, т. е. лежит непосредственно над ее прежним положением в невозбужденном состоянии. Теперь мы должны еще принять во внимание, что колеблющиеся ядра большую часть времени должны пребывать около мест поворота при колебаниях, где они обладают наименьшей скоростью. Поэтому наи-

более вероятными будут переходы, исходящие от точек поворота колеблющихся ядер и ведущие к тем точкам верхней кривой, которые лежат с ними на одной вертикальной линии, т. е. переходы, происходящие без изменения расстояний и скорости движения ядер.

Квантово-механическая трактовка принципа Франка² не только дает ему строгое обоснование, но и вносит некоторые принципиально новые черты. Если мы имеем два какие-нибудь состояния m и n , то вероятность перехода между этими состояниями, по квантовой механике,³ определяется интегралом:

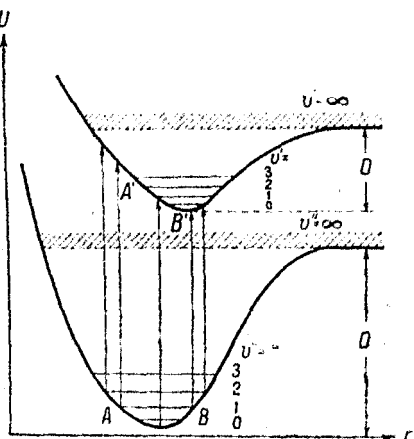


Рис. 6. Принцип Франка — Кондона.

$$q_{mn} = \int q \psi_m' \psi_n^{*''} d\tau, \quad (1)$$

где q — означает координату, ψ_m и ψ_n — собственные функции, т. е. решения уравнения Шредингера для соответствующих состояний, $d\tau$ — элемент объема в фазовом пространстве; значок * указывает, что берется величина комплексно сопряженная ψ . (Например, для линейного осциллятора вероятность перехода выразится интегралом:

$$X_{mn} = \int x \psi_m \cdot \psi_n^* dx.)$$

Рассмотрим два электронных состояния молекулы E' и E'' , и пусть каждому из них отвечает своя система колебательных уровней с квантовыми числами v' и v'' . Для нахождения вероятностей переходов между различными состояниями, характеризующимися параметрами E', v' и E'', v'' , мы должны образовать интегралы типа (1).

Совокупность численных значений всех этих интегралов,

вычисленных для всевозможных комбинаций уровней энергии, образует целую таблицу, или „матрицу“ вероятностей переходов между соответствующими уровнями. Если какой-либо из элементов этой матрицы равен нулю, то это значит, что переход между соответствующими состояниями невозможен.

Таким именно путем и получаются в квантовой механике различные „правила отбора“, найденные полуэмпирически при помощи принципа соответствия Бора.

Пусть E_e и E_v будут соответственно электронная энергия и энергия колебаний, а ψ_e и ψ_v — составляющие собственной функции, зависящие соответственно только от электронного и только от колебательного состояния молекулы. Тогда в первом приближении можно положить:

$$E = E_e + E_v, \quad \psi = \psi_e \cdot \psi_v.$$

Подставив эти произведения вместо ψ и ψ' в интеграл (1) и, производя некоторые упрощения, получим для вероятности перехода между колебательными уровнями верхнего и нижнего состояния выражение, наиболее существенной частью которого является интеграл

$$\int \psi_v \cdot \psi_v'^* dr, \quad (1a)$$

где r — расстояние между ядрами. Если потенциальные кривые верхнего и нижнего состояния имеют в точности одинаковую форму, то колебательные собственные функции ψ_v и ψ_v' в том и другом состоянии будут одинаковы и, в силу условия ортогональности, интеграл (1a) будет равен единице при $v' = v''$ и нулю — во всех остальных случаях. Но этого и требует принцип Франка — Кондона.

Если же при электронном возбуждении вид потенциальной кривой существенно меняется, то дело обстоит несколько сложнее. Мы рассмотрим этот случай лишь качественно. На рис. 7, на ряду с потенциальными кривыми и уровнями энергии, даны графики значений собственных функций ψ_v в зависимости от расстояния r для двух состояний колебания: $v'' = 0$ (пунктирная кривая) и какого-нибудь более высокого (сплошная кривая). Видно, что для „нулевого колебания“ функция ψ_v имеет широкий максимум с вершиной, приходящейся над минимумом потенциальной кривой. Для любого более высокого уровня ψ_v имеет максимумы у классических мест поворота при колебаниях, а во всех остальных точках она проходит через ряд

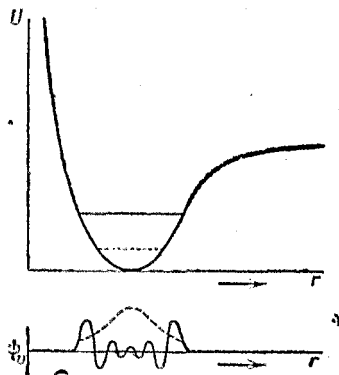


Рис. 7. Уровни энергии и собственные функции колебания.

быстро сменяющихся и близких к оси максимумов и минимумов. Совершенно такой же характер имеют собственные функции для возбужденного состояния. Ясно, что интеграл $\int \psi'_v \cdot \psi_v dr$ будет иметь большие значения только тогда, когда при одинаковых r совпадают или почти совпадают максимумы функций ψ . Во всех остальных случаях он будет близок к нулю. Но это и значит, что наиболее вероятными будут переходы, удовлетворяющие принципу Франка — Кондона (ср. рис. 6). Существенно новое в квантово-механической трактовке то, что максимумы имеют заметную ширину (иногда — значительную), вследствие чего имеется определенная нерезкость расстройаний, при которых переходы совершаются с наибольшей вероятностью: положение колеблющихся ядер для таких переходов определяется целой

кривой вероятности. Эта особенность, как мы увидим, совершенно определенно сказывается в структуре диффузных спектров.

В дальнейшем мы будем пользоваться преимущественно первоначальной формулировкой Франка, в виду ее наглядности и простоты, и лишь в отдельных случаях будем прибегать к квантово-механической формулировке.

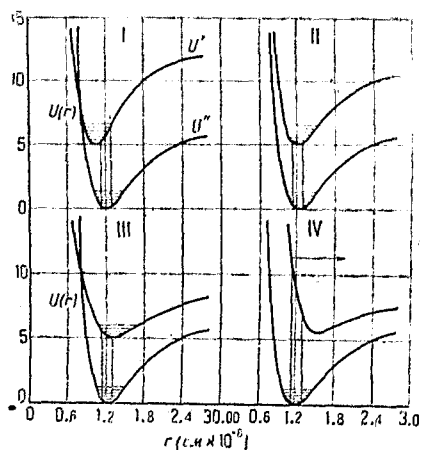


Рис. 8. Принцип Франка и строение полосатых спектров.

потенциальных кривых в нормальном и возбужденном состоянии, можно теоретически обосновать многие особенности полосатых спектров. На рис. 8 представлены четыре характерных случая. В случае I при возбуждении происходит упрочнение связи; положение равновесия смещается влево по отношению к кривой нормального состояния. Примеры молекул, относящихся к этому случаю, будут даны ниже. В случае II прочность связи при возбуждении не меняется, минимумы потенциальных кривых нормального и возбужденного состояний лежат на одной вертикальной прямой. Очевидно, что в этом случае с наибольшей вероятностью происходят переходы без изменения состояния колебания, например переходы $0 \rightarrow 0$ ($v' = 0, v'' = 0$) $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$ и т. д. Примерами могут служить полосы SiN и фиолетовые полосы молекулы CN .

Случай III встречается наиболее часто: здесь потенциа-

8. Принцип Франка — Кондона и структура полосатых спектров. Нетрудно видеть, что при помощи принципа Франка — Кондона, на основании взаимного расположения

ная кривая возбужденного состояния смещается вправо относительно кривой нормального состояния. Это значит, что расстояние ядер при равновесии в возбужденном состоянии больше, нежели в нормальном, молекула при возбуждении разрыхляется. Примеры: молекулы галогенов, молекула кислорода. Принцип Франка — Кондона показывает, что во всех таких случаях при возбуждении значительная часть энергии электронного возбуждения превращается в энергию колебаний, так как наиболее вероятными будут переходы из „неколеблющегося“ состояния $v'' = 0$ или состояния с малым числом квантов колебания ($v'' = 1, 2$) в состояния с большим числом квантов колебания или даже — в континуум. Еще более крайним является случай IV. Здесь верхняя потенциальная кривая смещена вправо настолько, что наиболее вероятные переходы из состояния $v'' = 0$ ведут в область, лежащую выше границы диссоциации, т. е. в континуум.

В случае III нередко получаются длинные серии квантов, которые можно проследить вплоть до перехода их в континуум. Таков спектр паров J_2 ; у брома смещение потенциальной кривой возбужденного состояния вправо более значительно; поэтому здесь с заметной яркостью появляются лишь немногие дискретные полосы перед континуумом. Наконец, у хлора смещение настолько значительно, что дискретных полос не получается вовсе, а максимум интенсивности лежит далеко в континууме.

Рассмотрим, наконец, случай, когда одному из комбинирующихся состояний отвечает кривая отталкивания (рис. 9). Очевидно, что в этом случае мы будем иметь дело всегда со спектрами диффузного характера, так как переход на кривую отталкивания всегда влечет за собою диссоциацию молекулы. Мы можем, однако, применять и к этому случаю принцип Франка — Кондона в его расширенной формулировке. Пусть мы имеем случай, изображенный на рис. 9, когда между двумя потенциальными кривыми Ia и II располагается кривая Ib, отвечающая неустойчивому состоянию. Тогда при возбуждении молекула может перейти из состояния Ia в состояние II, но при обратном возвращении в нормальное состояние молекула может попасть на кривую отталкивания Ib. В результате, часть энергии возбуждения будет отдана в виде кванта излучения, а оставшаяся часть пойдет на диссоциацию молекулы плюс кинетическая энергия продуктов распада. Если в верхнем состоянии моле-

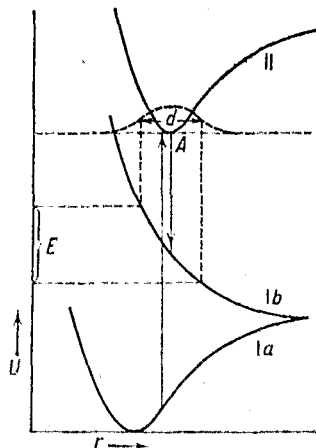


Рис. 9. Возникновение диффузного спектра.

кула находилась, например, на нулевом уровне ($v' = 0$), то — согласно квантово-механической трактовке принципа Франка, — это означает, что расстоянию ее ядер не может быть приписано точно определенное значение (благодаря наличию „нулевого колебания“ $\frac{1}{2} h\omega$), но оно характеризуется кривой вероятности,

представленной на рис. 9 пунктиром. Очевидно, что для получения ширины континуума, излучаемого в элементарном акте, достаточно спроектировать „половинную ширину“ кривой вероятности на кривую отталкивания Ib , как это и показано на рис. 10. Ясно, что континуум будет тем шире, чем 1) больше неопределенность в начальном положении ядер и 2) чем круче идет кривая отталкивания. Применение этих общих соображений к конкретному случаю спектра водорода дано в § 14.

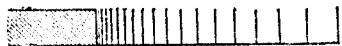


Рис. 10. Схема спектра абсорбции воды.

9. Определение энергии диссоциации. Франк ⁴ впервые показал, каким образом по спектрам абсорбции можно определять энергию диссоциации молекул. Как уже было указано, при определенном взаимном расположении потенциальных кривых основного и возбужденного состояний, получаются длинные серии кантов, которые иногда можно проследить вплоть до места слияния и примыкающего к этому месту сплошного спектра. Подобные благоприятные условия имеются у молекулы J_2 , где Прингсгеймом и Мекке было выделено и анализировано несколько серий кантов в спектре абсорбции. На рис. 10 схематически представлена наиболее коротковолновая из этих серий (для упрощения рисунка даны только одни положения кантов без ротационной структуры). Канты полос постепенно сближаются до полного слияния у $\lambda = 4995 \text{ \AA}$; далее в сторону коротких волн идет сплошная область. Происхождение этого места слияния ясно из рассмотрения левой половины рис. 11. Предполагается, что поглощающие молекулы находятся при низкой температуре, так что все переходы происходят от начального состояния $v'' = 0$. Ясно, что место слияния ν_k свидетельствует о диссоциации молекулы, а величина кванта $h\nu_k$ характеризует энергию диссоциации. Для того чтобы, однако, по этой величине $h\nu_k$ найти самую энергию диссоциации в основном состоянии, нужно еще принять во внимание, что лишь в относительно редких случаях молекула распадается на два невозбужденных атома. В большинстве случаев по крайней мере один из продуктов распада оказывается возбужденным. Следовательно, как правило, величина $h\nu_k$ включает энергию диссоциации плюс энергия возбуждения продуктов распада. Эти соотношения ясно видны из рис. 12. Здесь D'' и D' — энергия диссоциации в основ-

ном и в возбужденном состоянии, $h\nu_k$ — квант, отвечающий месту слияния, $h\nu_e$ и $h\nu_a$ — кванты электронного возбуждения молекулы и продукта ее распада. Ясно, что квант $h\nu_k$ больше интересующей нас величины. Мы можем получить величину $h\nu_k$ следующими двумя способами: 1) молекуле сообщается энергия D'' и вслед за этим одному из продуктов диссоциации сообщается энергия возбуждения $h\nu_a$ или 2) электронная оболочка молекулы возбуждается квантом $h\nu_e$, после чего возбужденной молекуле сообщается энергия диссоциации D' . В том и

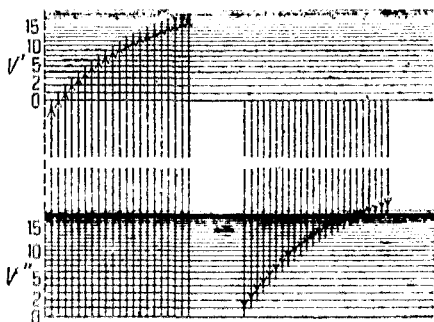


Рис. 11. К определению работы диссоциации.

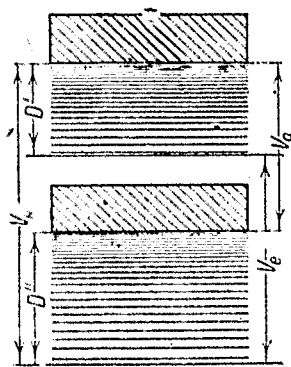


Рис. 12. К определению работы диссоциации из спектров поглощения.

другом случае мы приходим к одинаковому результату $h\nu_k$, откуда, выражая D' и D'' прямо в спектроскопических единицах см^{-1} , получаем соотношение:

$$D' + \nu_e = D'' + \nu_a = \nu_k.$$

В рассмотренном случае молекулы J_2 месту слияния отвечает квант $2,4 \text{ V}$ (2050 см^{-1}). Каково энергетическое состояние продуктов диссоциации? Из физико-химических измерений с довольно большой точностью известна энергия диссоциации J_2 — около $1,5 \text{ V}$ ($34,5 \text{ ккал}$). Следовательно, на долю энергии возбуждения атома J остается около $0,9 \text{ V}$. Такой уровень у атома J известен; ему отвечает метастабильное состояние 2^3P_1 , расположенное над нормальным состоянием 2^3P_2 на $0,94 \text{ V}$. Итак, если предположить, что оптическая диссоциация молекулы J_2 ведет к одному нормальному атому J и одному возбужденному в состоянии 2^3P_1 , то для D'' получаем:

$$D'' = 2,4 - 0,94 = 1,06 \text{ V} = 34,2 \text{ ккал},$$

что хорошо сходится с приведенной выше величиной энергии

диссоциации J_2 из физико-химических измерений (34,5 кэ-кал).

Определение места слияния для других галоидов $Bг_2$ и Cl_2 также позволило точно найти соответствующие работы диссоциации. В нижеследующей таблице приводятся полученные результаты.

ТАБЛИЦА 1

Молекула	Граница слияния λ	$h\nu_k$	Состояние продуктов распада	D спектроскопич.	D химич.
Cl_2	4785	3,58	$2P_1 = 0,11$	$2,47 \pm 0,02 \nu = 57$ кэ-кал	57 кэ-кал
$Bг_2$	5107	2,41	$2P_1 = 0,45$	$1,96 \pm 0,02 = 45,2$ "	46 "
J_2	4995	2,47*	$2P_1 = 0,94$	$1,53 \pm 0,1 = 35,2$ "	34,5 "

Как видим, совпадение всюду получается удовлетворительно, и так как величины энергий возбуждения известны со спектроскопической точностью, то с той же точностью получается и величина работы диссоциации, если конечно ν_k может быть непосредственно измерено. К сожалению, непосредственное нахождение места слияния возможно лишь в сравнительно редких случаях. Гораздо чаще наблюдается или небольшая группа дискретных полос, или один континуум. В первом случае для нахождения места слияния можно пользоваться линейной экстраполяцией по методу Берджа и Шпонер.* Во втором — ориентировочные данные получаются из оценки положения длинноволновой границы континуума.

Наконец, в тех случаях, когда один* из продуктов оптической диссоциации получается в возбужденном состоянии, можно пользоваться методом флуоресценции, предложенным и разработанным А. Н. Терениным. Метод состоит в следующем. Исследуемые пары освещаются рядом частот, и находится та частота, начиная с которой получается атомная флуоресценция. Зная величину возбуждающего кванта и энергию возбуждения получающегося флуоресцирующего атома, можно непосредственно найти D ; например, для NaJ , начиная с $\lambda = 2460 \text{ \AA}$ при освещении получается желтая флуоресценция паров Na $\lambda = 3800/96$. Отсюда вычисляется $D = 2,9 \text{ V}$ или 69 кэ-кал.

В заключение следует указать, что можно себе представить и процесс, обратный рассмотренному в этом параграфе, а именно соединение двух атомов в молекулу, испускающую избыток энергии в виде граничного континуума в эмиссии. Таким именно образом Кондратьев и Лейпунский⁵ истолковывают

* См статью Мекке, Успехи физич. наук, IX, 620, 1929; Броун дал в последнее время точное значение для $h\nu_k$, а именно $h\nu_k = 2,472 \pm 0,001 \text{ V}$ (173 R3V, 33, 7 09, 1931).

сплошные спектры, исчезающие при нагревании, примерно, до 1000° паров галлоидов (Cl_2 , Br_2 , I_2).

10. Оптическая диссоциация и тип химической связи. Простое представление Аббега и о двух типах химической связи — гомеополарной и гетерополарной — за последнее время претерпело ряд существенных осложнений. В ряде случаев оказалось, например, что молекулы, которые должны бы быть типично гетерополарными, т. е. быть построенными из противоположно заряженных ионов, на самом деле таковыми не являются. Признак, которому первоначально придавалось решающее значение — наличие или отсутствие электрического момента у молекулы, — оказался далеко не окончательным. Очень существенную роль в уточнении понятия о типе химической связи сыграло изучение оптической диссоциации.

Так как электрический момент утратил свое значение в качестве единственного критерия типа химической связи, то целесообразно, вместе с Франком, говорить не о гомо- и гетерополарных молекулах, но о молекулах ионных и атомных. Франк дает тому и другому типу химической связи следующие определения. Ионными называются такие молекулы, которые при постепенном усилении колебаний в основном состоянии адиабатически распадаются на противоположно-заряженные ионы. Атомными называются молекулы, адиабатически распадающиеся в основном состоянии на незаряженные атомы.

Относительно того и другого типа связи изучение оптической диссоциации приводит к результатам, излагаемым в следующих параграфах.

11. Ионные молекулы. В ионных молекулах связь обусловлена электростатическими взаимодействиями образующих молекулу ионов.* По определению Франка, характерным признаком таких молекул служит распад в основном состоянии или на противоположно-заряженные ионы. Следовательно, состояние, которое ведет в пределе к незаряженным нормальным атомам, будет уже возбужденным состоянием. Мы можем себе представить это возбуждение как переход электрона от аниона к катиону. Очевидно, что результатом такого перехода должно быть сильное ослабление связи в возбужденном состоянии, так что соответствующая потенциальная кривая будет обнаруживать лишь слабо выраженный минимум (рис. 13). Но так как в основном состоянии имеется весьма сильная связь (глубокий минимум), то кривые нормального и возбужденного состояния, как правило, должны пересекаться.

* Ср. сводку, посвященную электростатической природе связи: A. van Arkel und J. H. de Boer, *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*, Leipzig 1931.

Опыт показывает, что и на самом деле, в первой стадии возбуждения, ионные молекулы обычно распадаются на нейтральные невозбужденные атомы. То, что мы разумеем под энергией диссоциации молекулы, с химической точки зрения есть работа, которую необходимо затратить для того, чтобы молекулу MX разделить на нормальные незаряженные атомы M и X . Поэтому

$$D_{\text{химич.}} = D(y) + Ay.$$

Таким образом величина $D(y) + Ay$ характеризующая место схождения кантов в спектре абсорбции, или — так как дискретная часть в спектрах абсорбции ионных молекул обычно отсутствует, — положение начала континуума и дает нам искомую $D_{\text{химич.}}$.

Наиболее характерными представителями ионных молекул являются молекулы щелочно-галогидных солей. Спектры их абсорбции детально изучены Земмермейером, выводы которого

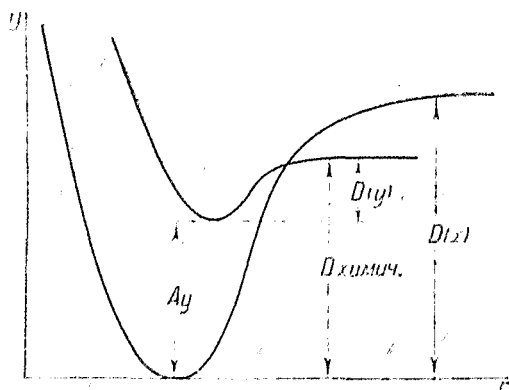


Рис. 13. Потенциальные кривые для ионных молекул.

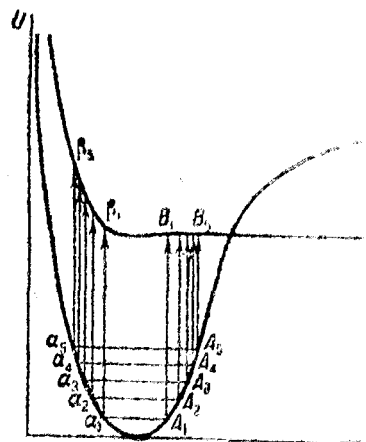


Рис. 14. Потенциальные кривые щелочно-галогидных солей.

были впоследствии уточнены Куном. Спектры эти при достаточной плотности пара или при большой толщине слоя имеют своеобразный вид: континуум с рядом максимумов, постепенно сгущающихся в красную сторону до полного слияния.

На рис. 14 даны типичные потенциальные кривые щелочно-галогидных солей, построенные на основании изучения этих спектров абсорбции. Здесь характерен вид верхних кривых. В них минимум выражен настолько слабо, что он практически трудно различим. Левая ветвь кривой поднимается очень круто вверх, тогда как правая идет почти параллельно оси абсцисс. Этот вид потенциальных кривых вполне объясняет описанный характер спектров абсорбции. При высоких температурах, при которых ведутся эти опыты, в парах всегда имеются в доста-

точном числе молекулы с возбужденными колебательными уровнями. По принципу Франка—Кондона переходы из точек A_0 , A_1 , A_2 пикней потенциальной кривой с наибольшей вероятностью происходят так, как показано вертикальными стрелками на чертеже. Даны эти стрелок пропорциональны поглощаемой частоте.

Так как верхняя потенциальная кривая идет с малым наклоном к оси абсцисс, то небольшая нерезкость в величине γ вблизи A_0 , A_1 , ... ведет лишь к малым колебаниям в длине стрелок. Поэтому максимумы абсорбции выражены настолько резко, что они имеют вид последовательности узких спектральных полосок. Если, кроме того, верхняя потенциальная кривая в правой части идет параллельно оси абсцисс, то, как видно из чертежа, расстояние узких полосок в спектре абсорбции должно прямо давать кванты колебания основного состояния.

Действительно, величины основного кванта колебаний, найденные Зоммермейером, на основании его потенциальных кривых удовлетворительно совпадают с соответствующими значениями, вычисленными Борном и Гейзенбергом⁶ по старой квантовой механике и ван-Лейвеном⁷ по новой (см. табл. 2).

Иные условия имеют место, когда молекула поглощает свет в момент наибольшего сближения ядер (точки α_1 , α_2 , ... на рис. 14). Так как левая часть верхней потенциальной кривой круто поднимается вверх, то здесь уже небольшие вариации в величине γ ведут к весьма значительному изменению длины стрелок. Поэтому вместо узких полосок мы получаем целые области абсорбции, которые друг друга перекрывают и в совокупности

ТАБЛИЦА 2

Соль	Основной колебательный квант	
	экспер.	по Борну и Гейзенбергу
CsJ	140	153
BbJ	179	188
KJ	246	252
NaJ	279	384
CsBr	192	189
KBr	283	300
RbCl	253	296

создают широкий континуум. Этот обширный континуум является одной из самых характерных особенностей спектра абсорбции щелочно-галогидных солей. Интересно, что в этом континууме также имеются широкие максимумы, расстояния между которыми отвечают различным ступеням возбуждения продуктов распада молекулы, откуда следует, что потенциальные кривые различных возбужденных состояний идут приблизительно друг другу.

В качестве примера мы приводим в следующей таблице, на ряду с расстояниями максимумов в континууме CsJ, также разности частот для атомных термов продуктов распада в соответствующее истолкование процессов распада, отвечающих различным максимумам.

ТАБЛИЦА 3

	Положение максимумов (эксп.) Å	Интерпретация	Δ максимумов см ⁻¹ (эксп.)		Δ атомных термов см ⁻¹	
1	8240	Cs (1S) + J (2P ₂)	1 - 2	7 900	J (2P ₂) - (2P ₁)	7 800
2	2580	Cs (1S) + J (2P ₁)	1 - 3	10 900	Cs (1S - 2P ₁ , 2P ₂)	11 450
3	2195	Cs (2P ₁ , 2P ₂) + J (2P ₂)	1 - 4	16 200	Cs (1S - 3D ₁ , 3D ₂)	14 550
4	2125	Cs (2D ₁ , 3D ₂) + J (2P ₂)	1 - 5	19 400	Cs (1S - 2S)	18 550
5	1990	Cs (2S) + J (2P ₂)	1 - 6	23 200	Cs (1S - 3P ₁ , 3P ₂)	21 850
6	1850	Cs (3P ₁ , 3P ₂) + J (2P ₂)				

12. Атомные молекулы. Силы связи в атомных или, по-старому, гомеоплярных молекулах имеют квантово-механическое происхождение и являются „обменными“ или резонансными силами.* (Согласно определению Франка, для атомных молекул

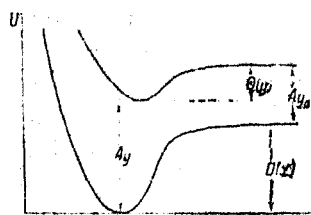


Рис. 15. Потенциальные кривые для атомных молекул.

характерен распад в невозбужденном состоянии на незаряженные атомы. При поглощении света (фотохимическая диссоциация) атомная молекула распадается на атомы, из которых в первой ступени возбуждения один обычно бывает возбужденным. Нормально соотношения потенциальных кривых основного и возбужденного состояний таковы, как показано на рис. 15. Здесь, как правило,

$$D(X) < D(Y) + A_y,$$

и кривые не пересекаются.

Изложенные принципы были применены к исследованию природы химической связи ряда молекул, и при этом оказалось, что некоторые молекулы, несмотря на наличие у них электрического момента, являются (в газообразном состоянии) не ионными, но атомными. Таковы галоидные соли таллия и серебра. Сюда же относятся и молекулы галоидоводородных кислот HCl, HBr, HI.** Существуют, однако, исключения из указанного общего правила. Так, в некоторых случаях нормальная атомная молекула является соединением нормального и возбужденного атома. В этих случаях распад в первой ступени возбуждения может вести к двум невозбужденным, нейтральным атомам. Та-

* Ср. статьи по вопросу о квантово-механической природе химической связи.

** Весьма интересно, что при исследовании инфракрасного спектра абсорбции твердого HCl Геттнер („Z. Physik“ 78, 141, 1932), пришел к выводу, что решетки твердого HCl атомная, а не ионная.

кими молекулами, повидимому, являются SiN , CN . * Наконец, Терениным ** был найден любопытный случай, когда атомная молекула при фотохимической диссоциации в первой ступени возбуждения распадается на противоположно-заряженные ионы. Такой случай наблюдается в парах хлористого таллия, обнаруживших аномальную фотоионизацию.

13. Поляризационные (ван-дер-ваальсовы) молекулы. На ряду с рассмотренными двумя основными типами молекул существуют еще „рыхлые“, слабо связанные молекулы, у которых связь поддерживается за счет взаимной поляризации. Очень поучительным примером таких молекул являются „неистинные молекулы“, открытые Куном ¹⁰ в парах щелочных металлов. Атомы щелочных металлов обладают одним валентным электроном, и потому они могут между собою взаимодействовать теми же способами, что и водородные атомы: когда спины электронов антипараллельны, возможно образование истинных молекул с атомной связью, — соответствующая потенциальная кривая имеет резко выраженный минимум (кривая 1, рис. 2); если же спины параллельны, атомы на всех расстояниях испытывают отталкивание, потенциальная кривая непрерывно поднимается вверх, и устойчивые молекулы возникнуть не могут. Все это рассуждение, однако, было бы справедливо совершенно строго, если бы атомы были неизменяемыми системами. На самом деле они характеризуются определенной способностью к смещению зарядов, к поляризации. Поэтому при сближении таких атомов с одинаково направленными спинами (триплетное состояние) на ряду с отталкиванием, обусловленным квантово-механическими обменными силами, возникает еще притяжение, так как деформированные поляризацией молекулы действуют друг на друга как диполи. И так как обменные силы убывают с расстоянием значительно быстрее, нежели силы поляризационные, *** то на больших расстояниях последние берут перевес, и на потенциальной кривой появляется слабо выраженный минимум, делающий возможным образование молекул. В случае взаимодействия двух водородных атомов этот минимум настолько незначителен, что он практически никакой роли не играет: по подсчету Лондона и Эйзенштита ¹¹ поляризационные силы здесь составляют всего $\frac{1}{4000}$ обменных. Напротив, в случае

* Верджем высказано сомнение в правильности экстраполяции квантов возбужденного состояния CN , выполненной Герцбергом (ср. Шюнер, Leipzig. Vorles.).

** „Sow. Phys.“, 2, 209, 1932.

*** По Лондону и Эйзеншиту ¹¹ поляризационные силы убывают с увеличением расстояния r как $\frac{1}{r^7}$, тогда как обменные силы убывают пропорционально $e^{-\alpha r}$.

щелочных металлов, обменные силы, ведущие к образованию истинных молекул, значительно меньше, нежели у водорода. Тогда как электрическая поляризуемость — во много раз больше. В результате — минимумы на потенциальных кривых истинной связи (антипараллельные спины, сингулетное состояние — $D^{(1)}$ на рис. 16) и связи неистинной, поляризационной (параллель-

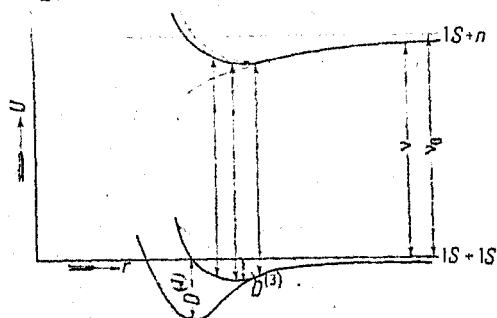


Рис. 16. Потенциальные кривые поляризационных молекул.

ные спины, триплетное состояние $D^{(3)}$ на рис. 16) оказываются одного порядка величины. Особенно резко выражена эта картина у цезия, где работа диссоциации „истинных“ молекул $D^{(1)}$ составляет всего 0,25 V, тогда как работа диссоциации поляризационных молекул $D^{(3)}$, повидимому, превосходит 0,1 V^{8, 9}.

Таким образом, повышая упругость пара щелочного металла, мы можем ожидать, такую последовательность состояний: при низких давлениях атомы существуют в свободном состоянии, — спектр абсорбции представляет собою главную серию атомного спектра; при более высоких давлениях появляются истинные (сингулетные) молекулы, дающие типичный полосатый спектр абсорбции. При еще более высоком давлении появляются в достаточном числе неистинные, поляризационные молекулы — вместе с тем в спектре абсорбции обнаруживаются диффузные полосы, характеризующиеся тем, что вследствие малой величины работы диссоциации $D^{(3)}$ они тесно примыкают к атомным линиям главной серии и имеют весьма незначительную (для полос) ширину. Наконец, при еще более высоких давлениях в спектре появляются целые диффузные области, происхождение которых будет ясно из дальнейшего.

Несколько иные условия для возникновения поляризационных молекул представляются в случае паров ртути. Как известно, эти пары одноатомны. В нормальном состоянии атомы их взаимодействуют по кривой отталкивания, т. е. при соударениях испытывают упругое отражение. Эта кривая отталкивания в нормальном состоянии лишь в незначительной степени деформируется поляризационными силами, как это показано на рис. 17 (кривая I). Если, однако, неустойчивая система двух атомов в момент соударения испытывает поглощение света, то атом, поглотивший световой квант, вследствие нарушения симметрии в распределения электрических зарядов, приобретает сильный дипольный момент, благодаря которому рыхлая молекула значительно упрочняется, и соответствующая потенциальная кривая приобретает резко выраженный минимум (кривая II на рис. 17).

Мы имеем здесь, таким образом, интересный случай, когда связь в возбужденном состоянии оказывается значительно больше, чем в нормальном, — молекула при возбуждении не разрыхляется, но, наоборот, упрочняется.

Спектроскопически образование таких молекул как Hg_2 , Zn_2 , Cd_2 , сказывается в появлении диффузных областей в спектре абсорбции. Так, у ртути известна полоса, близко примыкающая к резонансной линии $2537 \text{ \AA}$ (резкая граница полосы расположена у $2540 \text{ \AA}$). Полоса эта, однако, не является бесструктурной: в ней наблюдаются флуктуации ¹² такого же характера, как и в случае паров щелочно-галогидных солей (см. стр. 342). Сопоставляя рис. 15 с рис. 18, легко видеть, что объяснение

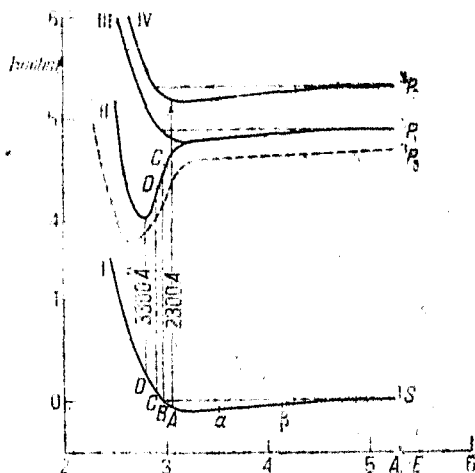


Рис. 17. Происхождение сплошного спектра паров ртути.

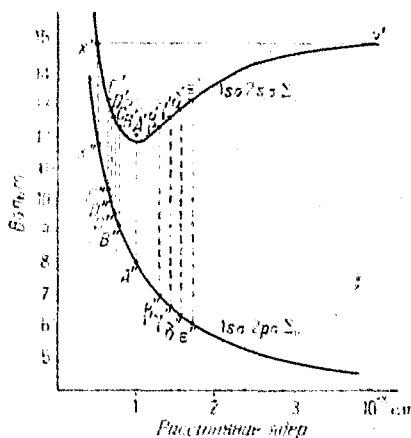


Рис. 18. Происхождение сплошного спектра молекулярного водорода.

этих флуктуаций в том и другом случае должно быть одинаковым; только у Hg_2 , Cd_2 , Zn_2 , в отличие от щелочно-галогидных солей, нижняя кривая идет почти параллельно оси абсцисс, и, следовательно, в этом случае расстояние флуктуаций характеризует кванты колебания возбужденного состояния, которое здесь является более устойчивым.

Из наблюдения зависимости интенсивности полосы от температуры можно было вычислить теплоту диссоциации молекулы Hg_2 . Для нормального состояния, как и следовало ожидать, получаются весьма малые значения $D_I = 1,4 - 1,6 \text{ ккал}$ ^{13, 14}. Мы имеем, следовательно, в нормальном состоянии весьма непрочные молекулы; зато возбужденное состояние оказывается значительно более устойчивым: для D_{II} получается значение в $0,84 \text{ V}$, т. е. около 19 ккал . ^{13, 14}

Упомянутые выше сплошные области абсорбции в спектрах абсорбции паров щелочных металлов при высоких давлениях объясняются так же, как и полосы Hg. При высоких давлениях помимо синглетных и триплетных молекул центрами абсорбции должны являться „квазимолекулы“, т. е. совокупность двух атомов в момент соударения. Они и дают обширные области абсорбции на ряду с узкими полосками, принадлежащими триплетным молекулам.

14. Неустойчивые состояния. Сплошной спектр водорода. Рассмотрим теперь случай, когда конечное состояние при испускании спектра является неустойчивым, т. е. таким, которому отвечает потенциальная кривая, не имеющая минимума. В этом случае, очевидно, весь спектр будет сплошной, так как переход всегда завершается диссоциацией молекулы, части которой разлетаются с кинетической энергией. Превосходным примером таких переходов может служить хорошо известный сплошной спектр молекулярного водорода, имеющий огромное протяжение (начинается в видимой части у $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, достигает максимума у $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ и идет далеко в ультрафиолетовую часть, заканчиваясь примерно у $\lambda = 1500 \text{ \AA}$). Принцип Франка — Кондона может быть применен и к таким переходам, однако здесь целесообразно пользоваться расширенной квантово-механической трактовкой этого принципа.

Рассмотрим с этой точки зрения возникновение сплошного спектра водорода. Верхнее состояние, отвечающее этому спектру, по Уайнмансу и Штюкельбергу, ¹⁵ есть устойчивое состояние $1s\sigma 2s\sigma {}^3\Sigma_u^-$; нижнее состояние — $1s\sigma 2p\sigma {}^3\Sigma_u^-$ характеризуется кривой отталкивания и является неустойчивым. На рис. 18 представлены потенциальные кривые обоих этих состояний. По принципу Франка — Кондона наиболее вероятными будут переходы $F''E''$, $D'D''$, $C'C''$, ... Так как кривая ${}^3\Sigma_u^-$ падает очень круто и так как, с другой стороны, положение электрона вблизи E'' , D'' , C'' не является точно фиксированным, но существует определенная вероятность найти электрон внутри целой области (см. рис. 7 и 9), то в результате переходов мы получаем вместо линий сплошные интервалы частот, которые, налагаясь друг на друга, дают обширный континуум. Рассматривая потенциальные кривые, мы можем вывести ряд следствий из очерченного представления:

1. Континуум должен иметь границу со стороны длинных волн. Действительно, переход $X'Y'$ отвечает наименьшей возможной частоте, так как при возбуждении выше уровня $X'Y'$ молекула диссоциирует, т. е. перестает существовать как целое

* По поводу применяемой здесь символики см. статью Рабиновича „Успех. физич. наук“, 13, 1933.

также и в верхнем состоянии. Этой предельной длине волны должна отвечать наивысшая энергия возбуждения (12,6 V).

2. По мере уменьшения энергии возбуждения область испускаемых частот должна смещаться в сторону коротких волн.

Рассматривая ход потенциальных кривых относительно друг друга, мы видим, что постепенное уменьшение испускаемой длины волны (возрастание отрезков $E'E''$ и т. д.) отвечает последовательности переходов $E'E''$, ... $A'A''$, $\beta'\beta''$... Для осуществления этих переходов энергия возбуждения должна сначала убывать с тем, чтобы у A' достигнуть минимума, а затем снова начать возрастать.

Все эти выводы вполне подтверждаются экспериментом,¹⁶ так что истолкование сплошного спектра водорода можно считать законченным.

15. Спектры „преддиссоциации“. Мы обращаемся теперь к рассмотрению особого типа диффузных спектров — так называемых спектров „преддиссоциации“. В 1923 г. В. Анри¹⁷ показал, что в целом ряде случаев при прослеживании полос в сторону коротких волн обнаруживается, что, начиная с некоторой длины волны, иногда — внезапно, в других случаях — постепенно, исчезает ротационная структура полос. Полосы, как таковые, продолжают существовать, но приобретают совершенно диффузный характер. В некоторых случаях при прослеживании дальше в ультрафиолетовую часть исчезают и отдельные полосы, сливаясь в обширные области сплошного спектра. Иногда наблюдается, напротив, что исчезнувшая ротационная структура в области более коротких длин волн появляется вновь.

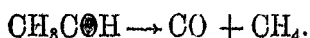
Анри показал, кроме того, что при освещении паров вещества длинами волн, при которых наблюдается размывание структуры полос, молекулы приобретают особую химическую активность; вместе с тем, если под действием более длинных волн наблюдалась флуоресценция, то при переходе к рассматриваемым областям флуоресценция исчезает совершенно или очень сильно тухнет. Явления эти были обнаружены как у сложных молекул (бензол, пиридин, нафталин и др.), так и у простых (S_2 , P_2 , SO_2 , NH_3 и др.).

Все описанные факты дали повод Анри высказать предположение, что найденное им явление свидетельствует о том, что молекула, под влиянием определенных длин волн, переходит в особое разрыхленное состояние, предшествующее диссоциации. В виду чего явление это было им названо „преддиссоциацией“. Это название сохранилось за соответствующими спектрами и в настоящее время, хотя объяснение Анри оказалось неправильным.

16. Несколько примеров. Опишем кратко несколько случаев преддиссоциации.¹⁸

Ацетальдегид CH_3CHO . Спектр абсорбции ацетальдегида состоит из большого числа резких полос с отчетливой ротационной структурой между $\lambda = 3484 \text{ \AA}$ и $3050 \text{ \AA}$. При $3050 \text{ \AA}$ полосы довольно быстро размываются и можно еще промерить около 60 диффузных полос до $\lambda = 2823 \text{ \AA}$. Кроме того, примерно у $3080 \text{ \AA}$ налагается широкая область сплошной абсорбции с максимумом у 2850 , которая постепенно спадает в сторону коротких волн.

Исследование фотохимических свойств ацетальдегида показало, что при $3050 \text{ \AA}$ никакого разложения не происходит, тогда как, начиная с 3050 , ацетальдегид количественно распадается на окись углерода и метан:



Таким образом у ацетальдегида начало фотохимической реакции совпадает с исчезновением тонкой структуры полос, т. е. с появлением спектра преддиссоциации.

Аммиак. Спектр абсорбции аммиака состоит из ряда полос, расположенных между 2360 и $1935 \text{ \AA}$. Начиная с полосы $2167 \text{ \AA}$, тонкая структура исчезает, и полосы становятся все более размытыми по мере дальнейшего продвижения в ультрафиолетовую область.

Фотохимическое исследование дало следующие результаты: при комнатной температуре линии Cd (2329 , 2321 , 2813 , 2307 , 2288 , 2265 , 2195) не оказывают никакого действия; линии Zn (2025 , 2062 , 2100 и 2139) дают фотохимический эффект. Таким образом фотохимическая реакция начинается при тех же длинах волн ($\lambda < 2140$), что и преддиссоциация.

Сера. Полосатый спектр абсорбции паров серы очень сложен и не получил еще исчерпывающего истолкования. Анри различает в нем четыре области: 1) От видимой до ближней ультрафиолетовой области $\lambda = 8000 - 3175 \text{ \AA}$. Анри приписывает этот участок абсорбции молекулами S_4 . 2) Сплошной спектр в далекой ультрафиолетовой области. Его Анри приписывает молекулам S_2 и S_8 . 3) Область от 4100 до крайнего ультрафиолета (промерена Анри до 2300). В этой области при $2793,2 \text{ \AA}$ наблюдается внезапное изменение спектра. До этой длины волны полосы резки и обнаруживают ротационную структуру; после нее полосы сразу становятся размытыми. В области от $2793,2$ до $2614 \text{ \AA}$ наблюдается значительное число узких, но совершенно сплошных полос без всякой тонкой структуры. При $2614 \text{ \AA}$ происходит новое изменение спектра: отдельные полосы исчезают и заменяются сплошной областью, которая тянется до $2591 \text{ \AA}$, после чего вновь появляются отдельные полосы. Все эти измене-

ния можно проследить по микрофотограммам, приводимым на рис. 19. 4) У $2580 \text{ \AA}$ начинается новая область абсорбции, налагающаяся на предыдущую и состоящая из ряда узких полос. Эта область еще не интерпретирована.

Таким образом, несмотря на взаимное наложение различных областей спектра, затрудняющее интерпретацию, спектр абсорбции паров серы совершенно ясно обнаруживает два места преддиссоциации у $2798,2 \text{ \AA}$ и у $2614 \text{ \AA}$.

Что касается химической активности, то наблюдения Тейлора и Анри показали, что при освещении $\lambda\lambda > 2800$ в смеси паров серы с водородом не возникает H_2S , тогда как при освещении смеси лучами первой области преддиссоциации сразу наблюдается образование H_2S . Таким образом и здесь преддиссоциация связана с повышенной химической активностью.

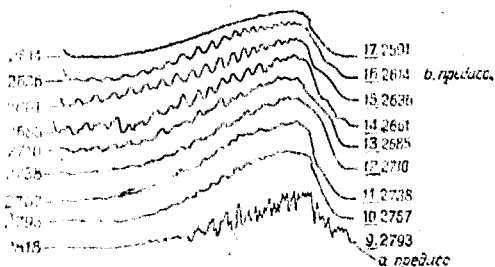


Рис. 19. Микрофотограммы спектра абсорбции серы.

17. Объяснение преддиссоциации. а) *Сокращение времени жизни молекулы.*

Полное объяснение явлений преддиссоциации дано рядом исследователей, — главным образом Борном и Франком, Герцбергом, Бонгефером и Фаркасом, де-Кронигом. Сущность этого объяснения, коротко говоря, сводится к тому, что преддиссоциация обусловлена очень сильным сокращением времени существования возбужденной молекулы.

Из классической оптики хорошо известно, что идеально монохроматическую линию мог бы дать лишь бесконечно-длинный пуг волн. Реальный атом или молекула излучают ограниченный промежуток времени и дают поэтому пуг волн органиченной длины, который всегда можно представить при помощи интеграла Фурье как суперпозицию волн определенного конечного интервала частот. Это и есть причина „естественной“ ширины линий (на самом деле естественная ширина увеличивается еще, примерно, в 100 раз вследствие доплеровского эффекта излучающих молекул). Далее, можно строго показать, что чем короче пуг волн, тем больше тот интервал частот, на который должен быть распространен интеграл Фурье для того, чтобы представить этот пуг волн, и, следовательно, чем меньше время испускания спектральной линии, тем менее „монохроматична“ эта линия.

Если теперь время жизни возбужденной молекулы сокращается, например, вследствие спонтанной диссоциации, то это должно вести к расширению соответствующих линий тонкой

структуры, которое может быть, в конце концов, настолько значительным, что соседние линии между собой сольются, тонкая структура исчезнет, и полоса делается сплошной.

Все предшествующее рассуждение было построено на классической аналогии. Крониг¹⁹ показал точными вычислениями, основанными на квантовой механике, что, при соблюдении определенных условий, о которых речь будет ниже, слияние линий тонкой структуры должно произойти тогда, когда время жизни молекулы делается меньше ее периода вращения. Таким образом мы получаем совершенно наглядную картину: квантование вращения при преддиссоциации становится невозможным, именно потому, что молекула распадается, прежде чем она успеет совершить хотя бы один оборот. Квантование же колебательных движений продолжает быть возможным, так как даже в течение укороченного времени жизни возбужденной молекулы она успевает совершить, примерно, 100 колебаний.

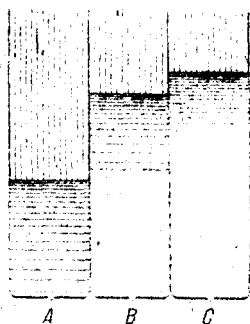


Рис. 20. К происхождению преддиссоциации.

В заключение этого параграфа мы еще покажем, что размывание уровней энергии вследствие сокращения времени жизни возбужденной молекулы непосредственно вытекает из основных принципов квантовой теории. Согласно „принципу неопределенности“ Гейзенберга интервал времени Δt и нерезкость определения энергии ΔE связаны соотношением:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h.$$

Отсюда прямо следует, что сокращение Δt ведет к увеличению ΔE , т. е. создает размытость уровня энергии.

б) *Спонтанная диссоциация.* До сих пор мы сосредоточивали внимание на сокращении времени жизни возбужденной молекулы и оставляли в стороне физическую причину этого сокращения. Теперь мы обратимся к рассмотрению последней.

Построим системы вибрационных уровней для различных состояний возбуждения электронной оболочки. Если мы в первом приближении положим, что между движениями электрона и колебаниями ядер не имеется связи, то мы получим независимые системы термов $A, B, C...$ (рис. 20). Во втором приближении должна быть принята во внимание связь между электронными и ядерными колебаниями; эта связь обуславливает возникновение резонансных переходов между каким-нибудь дискретным уровнем системы B и отвечающим ему континуумом системы A . Но результатом перехода с уровня B в континуум и является диссоциация молекулы. Венцель под-

считал, что число Z таких переходов в единицу времени равно

$$Z = \frac{4\pi^2}{h} N \cdot v_{dk} v_{kd} = \frac{4\pi^2}{h} N \cdot [v_{dk}]^2,$$

где N означает число молекул, находящихся в состоянии, отвечающем дискретной системе термов, значки d и k относятся соответственно к дискретной и сплошной системе, v_{dk} и v_{kd} — вероятности перехода от одной системы к другой. Последняя вероятность может быть вычислена по волновой механике, если известны собственные функции ψ_d и ψ_k обоих состояний и, кроме того, „функция возмущения“ W , характеризующая взаимодействие движений в молекуле, а именно:

$$v_{dk} \cong \int \psi_d W \psi_k d\tau,$$

где $d\tau$ — элемент объема в фазовом пространстве.

Для экспериментального доказательства правильности изложенного объяснения преддиссоциации можно воспользоваться следующими критериями:

а. Затухание флуоресценции. Возбужденная до некоторого дискретного уровня молекула имеет двоякую возможность вернуться в нормальное состояние, а именно, она может: а) вернуться в него непосредственно, отдавая избыток энергии в виде излучения; б) перейти в состояние, где ее уровень энергии окажется в континууме, и использовать свой избыток энергии для диссоциации. В первом случае мы будем наблюдать молекулярную флуоресценцию, во втором — переход совершается без излучения.

Таким образом, если переход от дискретной системы термов к сплошной разрешается соответствующими правилами отбора (см. § 18), то наступление преддиссоциации должно сказаться не только в расширении линий абсорбции, но и в уменьшении интенсивности эмиссии, т. е. в затухании флуоресценции преддиссоциирующей молекулы. Такое затухание флуоресценции наблюдается на самом деле и является одним из самых характерных признаков преддиссоциации. Мало того, нетрудно видеть, что этот признак является более чувствительным, нежели исчезновение тонкой структуры в абсорбции.²⁰ Действительно, для того чтобы можно было обнаружить расширение линий абсорбции, последнее должно, во всяком случае, превосходить ширину спектральных линий; но так как естественная ширина линий увеличивается в 100 раз вследствие доплеровского расширения, то эффект преддиссоциации должен превзойти это расширение для того, чтобы быть обнаруженным. Между тем затухание флуоресценции может быть обнаружено сразу и, следовательно, является соответственно более чувствительным признаком.

б. Наличие и спонтанный характер фотохимической диссоциации. Необходимо убедиться в том, что наблюдаемая диссоциация не зависит от возможных соударений, что и является доказательством ее спонтанного характера.

Бонгефер и Фаркас²¹ впервые применили эти критерии к преддиссоциации аммиака. Они показали, что при освещении аммиака лучами из области преддиссоциации: 1) никаким образом не удастся возбудить флуоресценцию NH_3 и 2) происходит диссоциация NH_3 , которая совершенно не зависит от давления и наблюдается вплоть до самых низких давлений. Таким образом данное выше объяснение преддиссоциации на примере аммиака получило совершенно убедительное экспериментальное доказательство.

Аналогичные наблюдения были позднее сделаны над парами серы^{22, 23, 24} и NO_2 ²⁵.

18. Условия возможности преддиссоциации. Единственное условие преддиссоциации, о котором у нас до сих пор шла речь, состояло в совпадении дискретного уровня одной системы со сплошной областью другой системы уровней. В действительности такое совпадение у молекул осуществляется очень часто, так что, если бы это условие было не только необходимым, но и достаточным, — преддиссоциация наблюдалась бы гораздо чаще, нежели это есть на самом деле. Если этого нет, прежде всего, потому, что, — как уже указывалось раньше, — для осуществления преддиссоциации должны удовлетворяться некоторые специальные условия.

Эти условия сводятся как к ограничению возможности электронных переходов, так и к некоторым специальным ограничениям, относящимся к состоянию колебания ядер. Ограничения возможности электронных переходов формулируются в виде некоторых правил отбора, найденных Кронигом¹⁹; условия, налагаемые на состояние колебаний ядер, даются принципом Франка — Кондона, видоизмененным для данного случая. Ниже мы даем правила Кронига без особых комментариев. Видоизмененный для случая преддиссоциации принцип Франка — Кондона излагается в следующем параграфе. Правила Кронига гласят: 1) Оба уровня одинаковой энергии должны обладать одинаковым полным импульсом вращения J (т. е. при переходе должно выполняться условие $\Delta J = 0$). 2) Они должны принадлежать таким электронным состояниям, у которых моменты вращения электронов относительно линии, соединяющей ядра (величины Λ), отличаются не больше, чем на единицу ($\Delta\Lambda = 0$ или ± 1). 3) Они должны принадлежать электронным состояниям одинаковой мультиплетности ($\Delta S = 0$). 4) Они должны обладать одинаковой симметрией для отражения в начале координат. 5) У молекул, состоящих из двух одинаковых ядер, они должны также обладать одинаковой симметрией в отношении ядер.

19. Принцип Франка—Кондона при преддиссоциации. Квантово-механическая трактовка процессов спонтанной диссоциации аналогична приведенной в § 7 трактовке вероятности переходов с излучением. Вероятность спонтанного перехода без излучения по приведенной на стр. 353 формуле Венцеля зависит от интеграла от произведения собственных функций состояний, между которыми происходит переход, и фактора W — „функции возмущения“, характеризующей взаимную связь движений в молекуле:

$$v_{ak} \sim \int \psi_a^* W \psi_k dr.$$

Этот интеграл имеет заметную величину лишь в тех случаях, когда ψ_a и ψ_k при одинаковых значениях r имеют максимум. В этом проще всего можно убедиться, рассматривая рис. 21, где одновременно с потенциальными кривыми дискретного и диссоциированного состояний нанесены кривые хода собственных функций того и другого состояния для некоторого уровня энергии; сплошные кривые относятся к дискретному состоянию, пунктирные — к континууму. Мы видим, что вероятность спонтанной диссоциации будет наибольшей в случае, представленном на рис. 22, т. е. тогда, когда обе кривые пересекаются на высоте рассматриваемого уровня или несколько ниже его. Другими словами, переходы без излучения будут происходить чаще всего тогда, когда они могут совершаться без изменения расстояния и кинетической энергии ядер молекулы. Но это и есть принцип Франка—Кондона для интересующего нас случая.

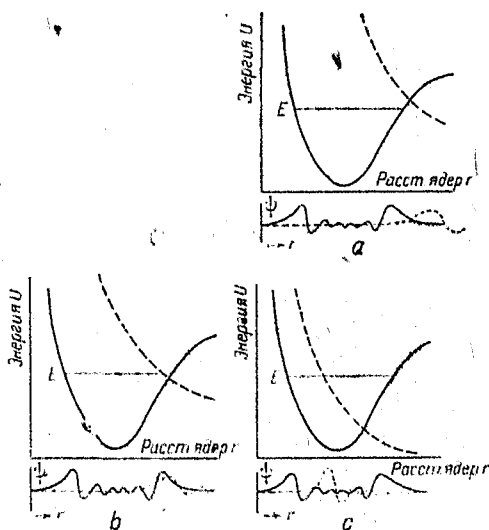


Рис. 21. Принцип Франка при преддиссоциации.

20. Рассмотрение различных случаев преддиссоциации при помощи принципа Франка—Кондона. Принцип Франка—Кондона позволяет разобраться в различных случаях преддиссоциации. Применение этого принципа к истолкованию явления преддиссоциации было сделано Франком и Шпонер²⁶ и, впоследствии, особенно Герцбергом^{27, 28}.

На рис. 22 приведены различные случаи, при которых возможна преддиссоциация. Во всех этих случаях n есть потенциальная кривая нормального состояния, α и α' — кривые различных возбужденных состояний. По принципу Франка, пере-

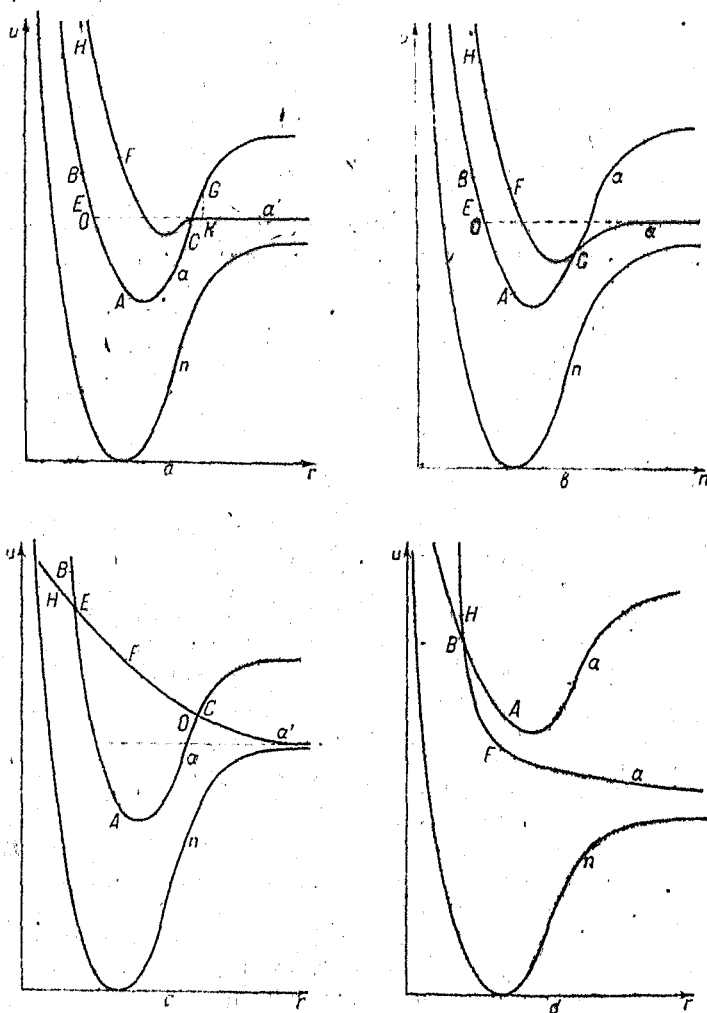


Рис. 22. Различные случаи преддиссоциации.

ходы от нормального состояния с $v'' = 0$ ведут в область $A-B$ кривой α и в область $F-H$ кривой α' . Так как уже F лежит выше асимптоты кривой α' , то последние переходы дают сплошную область абсорбции, расположенную где-нибудь далеко в ультрафиолетовой части. Что же касается переходов на кривую α , то им отвечают полосы совершенно нормального вида,

до тех пор пока верхний колебательный уровень лежит ниже D . Начиная с этого уровня и выше его, вид спектра резко меняется. В самом деле, пусть, например, при возбуждении молекула попадает на уровень E . Колебания ядер молекулы, находящейся в этом состоянии, могут быть наглядно представлены движением тяжелого шарика, положенного в седловину в форме потенциальной кривой α . Шарик, поднятый на уровень E и предоставленный самому себе, будет двигаться со всей возрастающей скоростью и, пройдя низшую точку потенциальной кривой с максимальной кинетической энергией, вновь поднимается до точки E' , лежащей на уровне E . При обратном движении в точке C шарику предоставляются две возможности: или катиться вниз по прежней кривой, или перейти на кривую α' без изменения своего положения и кинетической энергии, т. е. в согласии с принципом Франка—Кондона. Если осуществится последняя возможность, то шарик, катясь по α' , поднимется выше уровня асимптоты кривой α' и потому при обратном движении выскочит за пределы α' , — другими словами: молекула испытает диссоциацию, причем ее составные части разлетятся с некоторой кинетической энергией. Так как в течение среднего времени жизни молекулы, находящейся в состоянии преддиссоциации (10^{-18} сек), она все же успевает совершить, примерно, 100 колебаний, то понятно, что молекула имеет в своем распоряжении достаточное количество случаев, когда описанный переход с одной кривой на другую может осуществиться.*

Обратим теперь внимание на следующее существенное обстоятельство. Если молекула при возбуждении попадает на уровень D , то, при преддиссоциации, продукты распада молекулы обладают нулевой кинетической энергией. Чем выше лежит верхний уровень над D , тем больше кинетическая энергия, с которой разлетаются части молекулы. Но одновременно, чем выше расположен уровень над D , тем большей скоростью обладают колеблющиеся ядра при прохождении точки пересечения потенциальных кривых, и потому — тем больше шансов, что молекула „проскочит“ эту опасную точку и останется на прежней кривой. Отсюда — естественное объяснение уже упомянутого явления, состоящего в том, что на некотором расстоянии от границы преддиссоциации полосы вновь приобретают тонкую структуру. Следует также отметить, что в рассматриваемых случаях граница преддиссоциации должна быть совершенно резкой, так как ниже D преддиссоциация невозможна из энергетических соображений.

Случай (рис. 22, a) существенно отличается от рассмотренных. Здесь кривая α' есть кривая чистого отталкивания, не

* Точнее говоря, — самое это среднее время жизни или, еще лучше, его обратная величина есть мера вероятности перехода с одной кривой на другую.

имеющая минимума. Поэтому переход на эту кривую всегда влечет за собой распад молекулы: шарик, помещенный в любом месте кривой, скатывается вниз и приобретает кинетическую энергию. Принцип Франка—Кондона требует однако, чтобы переход с кривой α на кривую α' происходил только в точке C и несколько выше ее. В этих точках распад сопровождается уже разлетанием продуктов со значительной кинетической энергией, так как точка C расположена всегда выше асимптоты кривой α .

Квантово-механическая трактовка этого случая приводит к выводу, что известная вероятность распада существует и ниже точки C . В самом деле, ясно, что молекула, возбужденная до какого-нибудь уровня D , имеет известную вероятность „просочиться“ под потенциальным барьером C , т. е. перейти на кривую α' и, следовательно, испытать распад.

Далее, из тех же квантово-механических соображений следует, что вероятность этого „пресачивания“ будет тем больше, чем ближе к вершине C лежит уровень энергии D . * Из этого следует, что размывание тонкой структуры полос здесь должно начинаться ранее границы преддиссоциации C и должно постепенно усиливаться, так что тонкая структура исчезает не сразу ²⁹. Такое постепенное размывание действительно наблюдается в случае первого места преддиссоциации NO_2 . Есть основание предполагать аналогичный характер пересечения потенциальных кривых также и в случае S_2 ³⁰. **

21. Диссоциация путем вращения. В некоторых полосатых спектрах испускания (гидриды AlH , CaH , HgH) наблюдается своеобразное явление: при проследживании тонкой структуры такой полосы оказывается, что, начиная с некоторого значения ротационного квантового числа, полоса неожиданно обрывается. Иногда этому обрыванию предшествует размывание линий ротационной структуры. Явление это первоначально приписывалось исключительно диссоциации вследствие вращения. Увеличение ротационного квантового числа означает увеличение скорости вращения, и можно было думать, что при некоторой предельной скорости вращения молекула должна разорваться на части под действием центробежной силы. Более детальный анализ показал, однако, что в большинстве случаев это обрывание полос

* Подобные переходы противоречат принципу Франка—Кондона в его классической формулировке. Однако расширенная квантово-механическая трактовка этого принципа допускает конечную вероятность и для таких переходов. В самом деле, фундаментальные функции ψ_v' и ψ_v'' обнаруживают, хотя и очень незначительные, максимумы и минимумы и за пределами классических мест поворотов колеблющихся ядер. Поэтому интеграл $\int \psi_v' \cdot \psi_v'' dr$ может иметь конечную величину и для переходов, исключаемых жестким принципом Франка—Кондона.

** В самое последнее время высказаны сомнения по поводу правильности этого толкования, см. Herzberg, Ann. d. phys.

имеет тот же механизм, что рассмотренное явление преддиссоциации (ср. затухание флуоресценции в области преддиссоциации). Однако существуют случаи, когда мы действительно имеем дело с диссоциацией вследствие вращения: таков с полной определенностью случай HgH . Так как обрыв полосы вследствие преддиссоциации ничего нового по сравнению с изложенным не дает, то мы и ограничимся одним упоминанием о его возможности. На диссоциации же под действием вращения мы несколько остановимся.

Рассмотрим, какое влияние оказывает вращение на вид потенциальной кривой. Условие равновесия для вращающейся молекулы будет:

центробежная сила = силе притяжения

или

$$\frac{\mu\omega^2}{r^2} = \frac{p^2}{\mu r^3} = U'(r),$$

где p — импульс и μ — приведенная масса молекулы. Если кроме вращения молекула совершает еще и колебания, то условие равновесия соответственно изменяется:

$$\frac{p^2}{\mu r^3} = U'(r) + \text{восстанавл. сила.}$$

Легко видеть однако, что написанное, равенство может быть представлено в следующем виде:

$$\text{восстанавл. сила} = \frac{p^2}{\mu r^3} - U'(r).$$

Из этого следует, что выражение $\frac{p^2}{2\mu r^2} - U(r)$ для вращающейся молекулы

играет роль потенциала; минимум этой функции отвечает устойчивому равновесию, а производная по r дает силу. Если построить графическое изображение для этой функции при различных p , то получится семейство кривых, представленное на рис. 23. Все эти кривые в области больших r стремятся к одной общей асимптоте. Но при переходе к малым значениям r , в отличие от потенциальных кривых не вращающейся молекулы, мы сначала встречаем максимум, а затем уже — минимум, отвечающий устойчивому состоянию. При увеличении p вид кривых изменяется, как это можно проследить по рис. 24. Наконец, при некотором значении ротационного квантового числа, максимум и минимум сливаются в одну точку перегиба L . Следующая кривая уже не будет иметь ни максимума, ни минимума, т. е. будет кривой отталкивания. Молекула, пере-

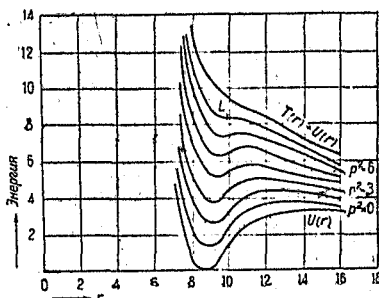


Рис. 23. Потенциальные кривые вращающейся молекулы.

шедшая на эту кривую, неизбежно должна распасться: она диссоциирует вследствие одного только увеличения скорости вращения.

Легко видеть, что, в отличие от потенциальных кривых не вращающейся молекулы, здесь ордината каждой точки кривой равна сумме потенциальной энергии $U(r)$ и кинетической энергии $T(r)$. При диссоциации этот запас энергии $U(r) + T(r)$ расходуется на самое разрывание молекулы (энергия D), а остаток превращается в кинетическую энергию продуктов распада. По закону сохранения энергии:

$$U(r) + T(r) = D + K,$$

и так как $U(r) + T(r)$, вообще говоря, значительно больше D , то K при этом способе диссоциации всегда имеет заметную величину. Поэтому делать заключения об энергии диссоциации по непосредственно доступной определению величине $U(r) + T(r)$ затруднительно.

Вычисления, сделанные Ольденбергом²¹ для случая HgH , показали, что обрывание полос в этом случае вполне удовлетворительно объясняется изложенными соображениями. Экспериментально обнаружено, что полоса обрывается при $J = 31$. По Ольденбергу кривая с точкой перегиба получается лишь для немного больших значений J . Согласие можно считать удовлетворительным, так как последние кривые уже обладают весьма нерезко выраженными максимумами и минимумами, и потому для высоких колебательных уровней диссоциация может наступить ниже предельной кривой.

Весьма интересно, что перед обрывом полосы наблюдается расширение линий. Это расширение представляет собою квантово-механический эффект, аналогичный постепенному наступлению преддиссоциации. Выберем какой-нибудь колебательный уровень и проследим за его положением на кривых, отвечающих последовательно увеличивающимся величинам скорости вращения. Мы увидим, что с возрастанием I будет подниматься и наш уровень J , наконец, поднимется выше общей асимптоты всех кривых. Тогда диссоциация делается энергетически возможной, однако по классической теории она еще была бы невозможна, так как уровень v лежит ниже потенциального барьера. По квантовой же механике имеется определенная вероятность прохождения под потенциальным барьером („туннельный переход“), т. е. — определенная вероятность диссоциации молекулы. Вследствие этого, как только уровень энергии поднимается выше асимптоты, становятся возможными процессы диссоциации молекулы, — время жизни ее сокращается, и уровни размываются.

22. Магнитное тушение флуоресценции. Во всех рассмотренных случаях переход из устойчивого состояния в не-

устойчивое происходил спонтанно. Совсем недавно было обнаружено, что иногда такой переход может быть и вынужденным. Это значит, что, если молекула обладает двумя состояниями равной энергии, из которых одно является устойчивым, а другое неустойчивым, и если спонтанные переходы между этими состояниями запрещаются каким-либо правилом отбора, то это правило может быть нарушено, если молекула будет поставлена в какие-либо особые условия, — например, помещена в магнитное поле. Рассмотрим эти явления вынужденной преддиссоциации, чрезвычайно важные для понимания химических явлений.

Штейбинг³³⁻³⁴ уже давно открыл, что флуоресценция паров йода, возбуждаемых зеленой ртутной линией, может быть потушена достаточно интенсивным магнитным полем. Эффект этот оставался совершенно загадочным до тех пор, пока Тернер³⁵ не обратил внимание на то, что это магнитное тушение может быть истолковано как преддиссоциация, которая в обычных условиях не происходит, так как переход с устойчивой потенциальной

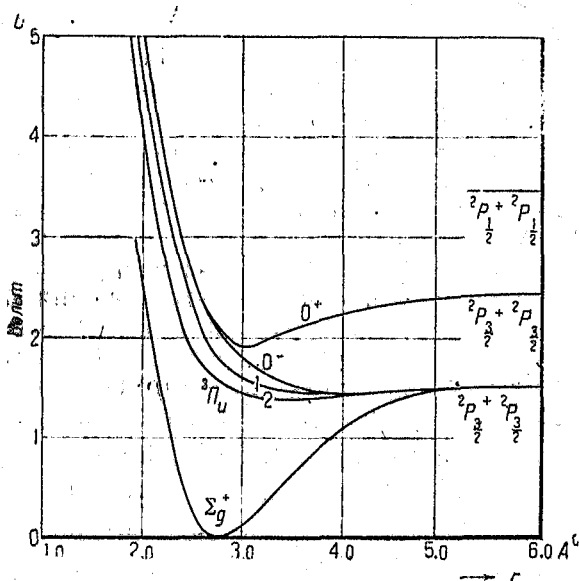


Рис. 24. Потенциальные кривые молекулы йода.

ной кривой на неустойчивую запрещается одним из правил Кронага (см. стр. 354), — напр. правилом, требующим постоянства момента количества движения $\Delta J = 0$, между тем как появление магнитного поля может вести к снятию этого запрета. Тернер детально исследовал это явление и показал, что оно весьма сильно зависит от частоты возбуждающего света. Так, при $\nu = 17300 \text{ см}^{-1}$ эффект совсем не наблюдается, между тем как уже при 18500 см^{-1} он достигает максимальной величины и затем довольно медленно уменьшается при дальнейшем увеличении возбуждающей частоты. Если проследить, исходя из этих данных, условия возникновения магнитного тушения флуоресценции, то оказывается, что оно внезапно наступает при достижении молекулой определенного колебательного уровня возбужденного состояния ($\nu' = 17$ или 18), а затем уменьшается при возбуждении до более высоких колебательных уровней. Но именно такой характер имеет при преддиссоциации вероятность перехода между различными состояниями, как это указано в § 21.

Для того чтобы установить возможность подобной вынужденной предиссоциации, необходимо, прежде всего, разобраться в энергетических состояниях молекулы. Такой анализ для молекулы J_2 был произведен ван-Флекком³⁶, который основывался на ряде предварительных работ, главным образом Мелликена. На рис. 24 приведены потенциальные кривые различных возможных энергетических состояний молекулы J_2 . Видно, что кривые, обозначенные 0^+ и 0^- , из которых первая отвечает устойчивому состоянию $^3P_0^+$, а вторая — неустойчивому $^3P_0^-$, начиная с некоторого значения r , весьма близко подходят друг к другу. При обычных условиях, однако, переход с устойчивой кривой на неустойчивую запрещается правилами отбора.* Появление магнитного поля создает такие возмущения, при которых становится возможным динамическое взаимодействие между этими состояниями и, следовательно, переход из одного в другое.

23. Индуцированная предиссоциация. Еще интереснее с химической точки зрения те случаи, когда предиссоциация индуцируется взаимодействиями между молекулами. Тернер³⁷ обнаружил, что в присутствии атомов аргона молекулы J_2 спонтанно диссоциируют при освещении, как частотами из области сплошного поглощения, так и частотами из области дискретного спектра абсорбции ($\lambda > 5100 \text{ \AA}$). Поглощая свет в области, близкой к месту слияния кантов ($\lambda = 5100 \text{ \AA}$) молекула J_2 переходит в возбужденное состояние, обладая избытком энергии, значительно превосходящим работу диссоциации этой молекулы. Однако, если $\lambda > 5100 \text{ \AA}$, то в обычных условиях эта энергия сохраняется в виде энергии электронного возбуждения и по истечении времени τ вновь излучается в виде света флуоресценции. Опыты Тернера показывают однако, что в возбужденных молекулах J_2 в присутствии аргона происходит такое перераспределение энергии по степеням свободы, которое завершается диссоциацией. Так как однако энергия возбуждения атомов аргона лежит много выше уровня возбуждения молекулы J_2 при поглощении $\lambda_2 = 5100$, то трудно допустить, чтобы такое перераспределение могло быть простым результатом ударов второго рода. Гораздо вероятнее, что атомы аргона своим присутствием, быть может, влиянием своего электрического поля, каким-то образом помогают возникновению спонтанной диссоциации, т. е. переходу с устойчивой кривой (ср. рис. 24) на неустойчивую. Действительно, исследуя спектр флуоресценции паров J_2 в присутствии Ar, Тернер показал, что в этих условиях, начиная с известного места, происходит обрыв полос, т. е. молекула, возбужденная до

* Доказательство и детальный анализ условий см. в цитированной работе ван-Флекка. Там же показано, что возмущения, создаваемые вращением молекулы, также не могут повести к нарушению правил отбора.

некоторого уровня, на этом и более высоких уровнях испытывает спонтанную диссоциацию. Такая картина, как мы неоднократно видели, характерна именно для явления преддиссоциации. Таким образом под влиянием атомов аргона происходит нарушение правил отбора и, следовательно, вынужденная или индуцированная преддиссоциация.

Аналогичное явление было обнаружено Лумисом и Фуллером³⁸, а также Кондратьевым и Полаком³⁹. Именно оказалось, что прибавление кислорода к парам иода или брома очень сильно увеличивает абсорбцию этих паров, — эффект настолько значителен, что при известных условиях можно просто на-глаз заметить изменение цвета паров иода. Характерно при этом, что усиление абсорбции наблюдается лишь начиная с некоторой определенной полосы. Так, для иода оно начинается при $\nu > 12$ (ν' — квантовое число колебаний в возбужденном состоянии), и кривая интенсивности эффекта совершенно аналогична соответствующей кривой Тернера для магнитного тушения флуоресценции. Отсюда естественно предположить, что увеличение абсорбции есть результат сильного расширения линий абсорбции вследствие преддиссоциации, индуцированной присутствием молекул O_2 . Кондратьев и Полак (l. c.) показали также, что в присутствии O_2 уже имеющаяся преддиссоциация NO_2 испытывает значительное усиление.

24. Химические применения. Явления преддиссоциации, рассмотренные в последних параграфах, без сомнения играют большую роль в различных химических процессах. Мы рассмотрим сейчас те химические выводы, которые можно сделать из изложенных фактов и теорий, причем, как и в случае граничных континуумов, ограничимся применением к фотохимии и к определению работ диссоциации.

Элементарные фотохимические процессы сводятся или к первичному электронному возбуждению молекулы, испытывающей распад при последующем соударении или к спонтанной фотохимической диссоциации⁴⁰. В случае обычных полосатых спектров с граничным континуумом при освещении молекулы из области дискретной абсорбции могут наблюдаться лишь процессы первого типа, при освещении же $\lambda\lambda$ из континуума — процессы второго типа.

Фотохимическим критерием того или другого типа процессов может служить применимость фотохимического закона эквивалентности. Для процессов первого типа квантовый выход меньше единицы и зависит от давления; для процессов второго типа — он равен или больше единицы (в случае цепных реакций) и от давления не зависит.

Спектры преддиссоциации имеют как бы промежуточный характер. Здесь полосатая структура сохраняется, но самые полосы лишены ротационной структуры. Мы знаем, что физи-

ческая причина явления преддиссоциации есть спонтанная диссоциация. Мы видели также, что Бонгефером и Фаркасом и на самом деле была обнаружена спонтанная фотохимическая диссоциация в случае NH_3 . Как сказано выше, здесь лучи Cd-искры ($\lambda\lambda$ 2339, 2321, 2313, 2307, 2288, 2265 и 2198) не вызывают вовсе фотохимической реакции, лучи Zn-искры ($\lambda\lambda$ 2025, 2062, 2100, 2139) вызывают фотохимическую диссоциацию. То, что продуктами этой диссоциации являются атомы водорода, было обнаружено Фаркасом, Габером и Гартеком ⁴¹ весьма остроумным способом. Если взять смесь аммиака

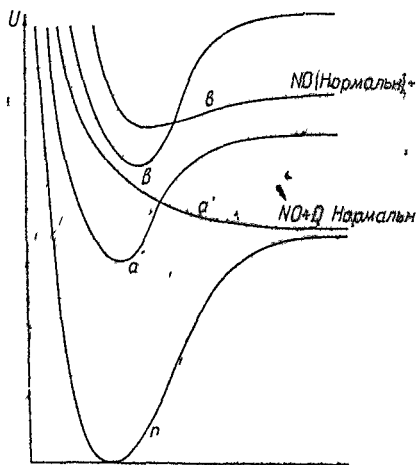


Рис. 25. Потенциальные кривые NO_2 .

с $\text{H}_2 + \text{O}_2$, нагреть немного ниже температуры взрыва $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и осветить лучами области преддиссоциации NH_3 , то немедленно получается взрыв. Возникающие при диссоциации атомы водорода дают начало цепной реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$, так что гремучая смесь в данном случае является чувствительным реактивом на атомы водорода.

Очень детально исследована с фотохимической точки зрения преддиссоциации NO_2 ⁴². Здесь, как мы знаем, наблюдаются два места преддиссоциации: у $\lambda=3800$ с предварительным постепенным размыиванием линий и у $\lambda=2450$.

В первом случае диссоциация ведет к NO и нормальному атому

O, причем затрачивается энергия на 4—6 кж-кал большая необходимая для отделения от NO_2 первого атома кислорода *. Во втором — получаются NO и атом кислорода в состоянии 1D . Потенциальные кривые NO_2 с указанием продуктов диссоциации приведены на рис. 25.

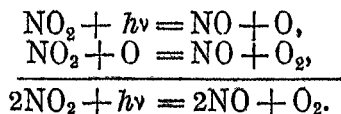
Фотохимические данные, относящиеся к NO_2 , собраны в следующей таблице:

Для лучей 5790—4358	реакция отсутствует	квантовый выход
" "	4050	слабая реакция
" "	3650	интенсивная реакция
" "	3131—2967	" "
		$\gamma = 0$
		$\gamma = 0,74$
		$\gamma = 2,10$
		$\gamma = 2,07$

Таким образом при $\lambda >$ начала преддиссоциации реакция не наблюдается вовсе. В промежуточной области, где уже стано-

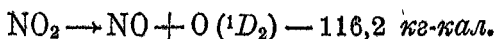
* По Мекке („Z. Physikal. Ch.“) для отделения от NO_2 первого атома кислорода требуется 71 кж-кал, для отделения второго — уже 160 кж-кал. В соответствии с этим структурная формула NO_2 должна быть такова $\text{O}=\text{N}-\text{O}$.

вится заметным размывание линий, реакция наблюдается с неполным выходом. Здесь однако флуоресценция имеет вполне заметную интенсивность; следовательно, только часть возбужденных молекул возвращается в нормальное состояние с излучением, а остальные испытывают диссоциацию вероятно путем последующего соударения с невозбужденной молекулой NO_2 . В области преддиссоциации флуоресценция тухнет совершенно, а фотохимическая реакция идет с полным квантовым выходом 2. В соответствии с этой величиной γ -реакция имеет следующий механизм:

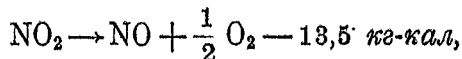


Определение работы отщепления атома O от NO_2 по первому месту диссоциации может дать заведомо лишь верхний предел искомой величины. Это совершенно ясно из рассмотрения потенциальных кривых рис. 26 и сказанного в § 21: исчезновение ротационной структуры полос происходит при энергиях, лежащих выше асимптоты нижней потенциальной кривой, и избыточная затраченная энергия превращается в кинетическую энергию продуктов распада.

Второе место преддиссоциации NO_2 характеризуется внезапным исчезновением структуры полос. Место преддиссоциации поэтому может быть найдено очень точно, и оно расположено у $\lambda = 2459 \text{ \AA}$. Этой длине волны отвечает квант 116,2 ккал, примерно на 45 ккал больший энергии отщепления атома O от NO_2 , вычисленной теоретически из теплоты сгорания NO в NO_2 . А так как уровень $\text{O}(^1D_2)$ лежит как раз на 45,4 ккал выше нормального, то можно считать достоверной схему:



Отсюда спектроскопическое значение для энергий отщепления первого атома O от NO_2 : $116,2 - 45,4 = 70,8 \text{ ккал}$. Пользуясь этим значением и термохимическим уравнением



получаем для энергии диссоциации молекулы O_2 следующую величину:

$$2(70,8 - 13,5) = 114,6 \text{ ккал.}$$

Из более сложных молекул с фотохимической точки зрения изучена преддиссоциация у бензальдегида, ацетальдегида, формальдегида. На результатах мы здесь однако останавливаться не будем, так как ничего принципиально нового они не дают.

В заключение следует еще раз отметить, что преддиссоциация дает полную возможность спектроскопически точно определять энергии диссоциации, однако лишь при условии, что граница преддиссоциации резка. В случае постепенного размывания линий, по изложенным выше причинам, мы можем оценить лишь верхний предел искомой энергии диссоциации.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Morse, „Phys. Rev.“ 34, 57, 1928.
2. E. U. Condon, „Phys. Rev.“ 32, 858, 1928.
3. См руководства по квантовой механике, например, A. Sommerfeld, *Atombau, Ergänzungsband*, S. 45.
4. J. Franck, „Trans. Farad. Soc.“ 1925; „Z. Physikal. Ch.“ 120, 144, 1921.
5. V. Kondratjew u. A. Leipunsky, „Z. Physik“ 50, 366, 1928.
6. M. Born u. W. Heisenberg, „Z. Physik“ 28, 408, 1924.
7. H. J. van Leeuwen, „Z. Physik“ 66, 241, 1930.
8. G. Herzberg, „Ann. d. Phys.“ 85, 189, 1928.
9. G. Herzberg u. W. Heitler, „Z. Physik“ 53, 58, 1929.
10. H. Kuhn, „Naturwiss.“ 18, 382, 1930; „Z. Physik“ 76, 782, 1932.
11. F. London u. W. Eissenschitz, „Z. Physik“ 60, 491, 1930.
12. Lord Rayleigh, „Proc. Roy. Soc.“, London, A. 116, 702, 1927.
13. E. Koernicke, „Z. Physik“ 33, 219, 1925.
14. H. Kuhn u. K. Freudenberg, „Z. Physik“ 76, 88, 1932.
15. Winans a. Stueckelberg, „Proc. Nat. Acad. U. S. A.“ 14, 867, 1928.
16. Finkelburg u. Weizel, „Z. Physik“ 68, 577, 1931.
17. V. Henri, C. r. 177, 1037, 1923; „Structure des molécules“, pp. 82 — 103, Paris 1925. Наиболее обстоятельный обзор и полная литература: см. G. Herzberg, *Ergebn. d. Exakt. Naturwiss. Bd. X*, 1931.
18. Ср. особенно V. Henri, „Leipz. Vorträge 1931“, p. 180.
19. R. de L. Kronig, „Z. Physik“ 50, 347, 1928.
20. G. Herzberg, „Ergebn. d. Exakt. Naturwiss.“, Bd. X.
21. Bonhoeffer u. Farkas, „Z. Physikal. Ch.“ 134, 337, 1927.
22. Van Iddekinge, „Nature“ 125, 858, 1930.
23. Christy a. Naudé, „Phys. Rev.“ 37, 903, 1931.
24. Huber, „Phys. Rev.“ 37, 471, 1931.
25. Norrish, „J. Chem. Soc.“, London 1929, 158, 1611.
26. J. Franck u. H. Sponer, „Götting. Nachr.“, 1928, S. 241.
27. G. Herzberg, „Z. Physik“ 61, 604, 1930; „Z. physikal. Ch.“ B. 9, 43, 1930; 10, 189, 1930.
28. G. Herzberg u. G. Scheibe, „Z. Physikal. Ch.“ B. 7, 390, 1930.
29. L. A. Turner, „Z. Physik“ 68, 178, 1931.
30. G. Herzberg, „Ergebn. d. exakt. Naturwiss.“, X, S. 244.
31. O. Oldenberg, „Z. Physik“ 56, 563, 1929.
32. W. Steubing, „Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.“ 15, 1181, 1913; „Ann. d. Physik“ 58, 55, 1919; 64, 673, 1921.
33. R. W. Wood a. G. Ribaud, „Phil. Mag.“ 27, 1009, 1914.
34. O. Oldenberg, „Z. Physik“ 57, 186, 1929.
35. L. A. Turner, „Z. Physik“, 65, 464, 1930.
36. I. H. Van Vleck, „Phys. Rev.“ 40, 544, 1932.
37. L. A. Turner, „Phys. Rev.“ 41, 627, 1932.
38. Loomis a. Fuller, „Phys. Rev.“ 39, 180, 1932.
39. Kondratjew u. Polak, „Z. Physik“ 76, 386, 1932.
40. Ср., например, Э. В. Шпольский, „Успехи физ. наук“ 7, 483, 1927.
41. Farkas, Haber u. Harteck, „Z. Elektrochem.“
42. Norrish, „J. Chem. Soc.“, London 1929, 1158, 1161.