

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физ101



РАМАН-ЭФФЕКТ И МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

М. В. Волькенштейн, Москва

Содержание

§ 1. Раман-эффект. § 2. Применения к химическим проблемам. § 3. Структурно-симметрические определения. § 4. Ван-дер-ваальсовы силы. § 5. Раман-эффект и ван-дер-ваальсовы силы. 1. Электрическое поле. § 6. Раман-эффект и ван-дер-ваальсовы силы. 2. Последовательный расчет. § 7. Молекулярные соединения и Раман-эффект. § 8. Раман-эффект и структура жидкости. § 9. Симметрические соотношения. Литература.

§ 1. РАМАН-ЭФФЕКТ

Современной физикой разработан ряд методов исследования строения вещества, на результатах применения которых базируются наши представления о строении атомов, молекул, кристаллов, жидкостей и пр. Большей частью эти методы сводятся к изучению характера взаимодействия вещества с излучением. Среди физических методов исследования видное место принадлежит раман-эффекту. Раман-эффект или комбинационное рассеяние света было одновременно и независимо открыто весной 1928 г. Раманом и Кришнаном в Калькутте и Мандельштамом и Ландсбергом в Москве. Им было замечено, что в спектре света, рассеянного веществом (у индусов жидким бензолом, у Мандельштама и Ландсберга — кристаллическим кварцем), наряду с несмещенными линиями спектра источника света (ртутной лампы), появляются более слабые новые линии, характерные для рассеивающего вещества. Оказалось, что разности частот смещенных раман-линий и несмещенных линий классического релеевского рассеяния соответствуют частотам собственных колебаний атомов в молекуле относительно друг друга — тем частотам, которые наблюдаются в инфракрасном спектре вещества.

Таким образом, раман-эффект позволяет непосредственно получить значения важнейших молекулярных постоянных, какими являются частоты колебаний атомов в молекулах и молекул относительно друг друга в молекулярных соединениях и в твердых телах.

Надо сказать, что задолго до открытия раман-эффекта изучение рассеянного света — главным образом, его поляризационных свойств — привлекалось к разрешению вопросов строения молекул. Но удивительным образом, никому не приходило в голову исследовать спектр рассеянного света, хотя проделать это значительно легче, чем изучать его поляризационные свойства. В одной из своих статей Смекаль подчеркивает чрезвычайную простоту наблюдения раман-эффекта, указывая, что явление могло бы быть открыто студентом второго-третьего курса. Однако нам представляется несомненным, что это открытие могло быть сделано лишь на основе далеко идущих теоретических представлений, которые созрели лишь примерно к 1928 г., что подтверждается фактом одновременного открытия эффекта различными учеными (кроме указанных авторов на подступах к открытию весной 1928 г. были французы Кабани и Рокар). С другой стороны, теория явления была разработана за несколько лет до его первого наблюдения, именно в 1923 и в 1925 гг.

Природа эффекта по существу является квантовой. Еще в 1923 г. Смекаль¹ указывал на возможность неупругих и сверхупругих соударений квантов света с молекулой, приводящих в первом случае к уменьшению частоты рассеянного света, во втором — к ее увеличению. Одновременно в самой молекуле совершается переход из одного колебательного состояния в другое и разность частот падающего и рассеянного света непосредственно дает нам частоту собственных колебаний молекулы. Эта возможность была количественно изучена Крамерсом и Гейзенбергом² (1925 г.), рассматривавшими вопрос о взаимодействии света с веществом на основе принципа соответствия Бора; излучение было трактовано ими классически, а для рассеивающей среды применялась квантовая механика. Таким образом, было получено следующее выражение для интенсивности смещенной частоты, связанной с переходом рассеивающей частицы, из состояния n в состояние k .

$$J_{nk} = \frac{64 \pi^4}{3c^3} (\nu + \nu_{nk})^4 |E_{nk}|^2 \quad (1,1)$$

где

$$E_{nk} = \frac{1}{h} \sum_r \left\{ \frac{(A M_{nr}) M_{rk}}{\nu_{rn} - \nu} + \frac{M_{nr} (A M_{rk})}{\nu_{rk} + \nu} \right\} \quad (1,2)$$

A — амплитуда падающей волны, M_{il} — матричный элемент электрического момента, ν — частота падающей волны, c — скорость света. Подобный же результат может быть получен, если проводить расчет, пользуясь более последовательной теорией излучения Дирака^{3,4}, рассматривающей взаимодействие квантованной среды с квантованным излучением. Однако, для последующего изложения мы сможем отказаться от квантовой картины явления и ограничиться его более наглядной классической интерпретацией. Раман-эффект допускает подобное применение классических представлений,

конечно, с определенными ограничениями. Дело в том, что когда мы говорим о раман-эффекте молекул, то можно определить явление как результат воздействия колебаний ядер на состояние электронной оболочки, с изменениями которого и связано излучение. Если классическая физика неприменима для истолкования атомных спектров или электронных спектров молекул, связанных с движениями частиц, обладающих очень малой массой и очень большими скоростями, то в случае колебаний молекул мы должны ожидать больших успехов для классической теории. В самом деле, колебание молекулы есть колебание ее ядер, т. е. частиц, обладающих массой, по крайней мере в 1840 раз большей массы электрона, и движущихся гораздо медленнее последних. Колебания ядер настолько медленно, что мы можем считать электронную конфигурацию в каждое мгновение такой же, как если бы ядра не двигались. Иными словами „колебания“ электронов настолько быстры, что за время одного колебания ядер электроны успеют очень много раз вернуться в прежнее положение и мы можем спокойно оперировать со средним состоянием электронной конфигурации.

Что же происходит, когда свет попадает на такую классическую модель? Внешнее электрическое поле световой волны возбуждает в молекуле некоторый электрический момент

$$\mathbf{M} = \alpha \mathbf{E}. \quad (1,3)$$

α — поляризуемость молекулы. Эта величина имеет в общем случае тензорный характер, причем в отсутствии поглощения света или оптической активности молекулы тензор этот, как легко может быть показано, действительный и симметрический. Величина α характеризует смещаемость электронной оболочки молекулы и измеряется в кубических сантиметрах. Но колебания ядер периодически деформируют оболочку. Каждая молекула, построенная из N ядер, N атомов, способна выполнять $3N - 6$ нормальных колебаний ($3N - 5$, если молекула линейна) — таких колебаний, при которых все частицы колеблются в фазе, и с одинаковой частотой. α будет некоторой функцией от смещений из положения равновесия, связанных с такими колебаниями нормальных координат. Разлагая α в ряд по нормальным координатам, имеем, ограничиваясь линейным членом:

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \sum_{\lambda=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\lambda}} \right)_0 q_{\lambda}. \quad (1,4)$$

Подставляя сюда значение q_{λ}

$$q_{\lambda} = q_{\lambda}^0 \sin(\omega_{\lambda} t + \theta_{\lambda}) \quad (1,5)$$

и подставляя в (1,3) значение $\mathbf{E}$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t + \theta_0), \quad (1,6)$$

получаем в выражении для $\mathbf{M}$, наряду с членами, периодически меняющимися с частотой ω_0 , также 2 члена с частотами $\omega_0 \pm \omega_{\lambda}$. Если бы мы провели разложение дальше — до квадратичного члена

или приняли бы для q_λ негармонический закон, то мы получили бы кроме того члены, колеблющиеся с частотами $\omega_0 \pm 2\omega_\lambda$ и т. д. — обертона и комбинационные частоты в раман-спектре. Но их интенсивность очень мала и для интересующих нас вопросов они большого значения не имеют.

Таким образом мы получили раман-эффект как результат модуляции колебаний внешнего электромагнитного поля световой волны колебаниями атомов в молекуле.

Классическая теория не может, естественно, дать нам ни значения величин q_λ , ни интенсивности линий. Но целый ряд важнейших свойств колебаний молекулы — их число, правила отбора и поляризационные отношения, связанные с симметрией колебаний, освещаются классической теорией правильно^{5, 6}.

Ценность раман-эффекта состоит в возможности переноса колебательного спектра молекулы из трудной для эксперимента инфракрасной области в область видимого или ультрафиолетового света. Те частоты колебаний, которые мы получаем из раман-спектра, совпадают с инфракрасными, за исключением частот, запрещенных альтернативными правилами отбора. Так, симметрические колебания, не сопровождающиеся изменением электрического момента молекулы, запрещены в инфракрасном спектре и, напротив, особенно интенсивны в раман-спектре. Обратное соотношение имеет место для колебаний, антисимметрических относительно центра симметрии молекулы. Но большая часть колебаний разрешена в обоих случаях.

§ 2. ПРИМЕНЕНИЯ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОБЛЕМАМ

После этого беглого очерка сущности явления, перейдем к столь же беглому рассмотрению обычных приложений раман-эффекта в химии. Мы не считаем нужным останавливаться на этих вопросах подробно, так как, во-первых, наша статья трактует совершенно иной и более частный круг явлений и, во-вторых, имеется значительное число монографий и обзорных статей, посвященных указанным проблемам, и нет надобности в их повторении^{7, 8, 9, 10}.

Первым видом приложения раман-эффекта к химии является определение собственных частот колебаний молекул и обнаружение при помощи раман-спектра, какие группы и связи входят в исследуемую молекулу. Собственная частота колебаний данной группы атомов является весьма характерной постоянной, мало меняющейся при замене других групп, входящих в молекулу. Таковы частоты метильной группы, бензольного ядра, групп NH_2 , NO_2 и многих других. С другой стороны, отдельные связи в молекулах также сохраняют свои определенные частоты. Таковы связи $\text{C}—\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}—\text{Cl}$, $\text{C}—\text{Br}$ и др. в жирном ряде соединений, ароматическая связь, частоты $\text{O}—\text{H}$, $\text{N}—\text{H}$ и т. д. Опытный раман-спектроскопист уже при первом взгляде на спектр сможет сказать, например, относится ли данный углеводород к группе жирных или ароматических и т. п. Постоянство частот отдельных групп и связей определяет возможность анализа строения соединений, образующих

гомологические ряды, изучения тех изменений, какие вносятся в раман-спектр при переходе от одного изомера данного соединения к другому, и т. д., а тем самым и общую возможность идентификации структуры молекулы, а с ней и возможность аналитических приложений раман-эффекта. Таким образом, были, например, изучены кето-энольная таутомерия и цис-транс изомерия. В обоих случаях удалось наблюдать весьма характерные различия в спектрах изомеров. Здесь существенно то обстоятельство, что раман-спектры невзаимодействующих веществ аддитивны, когда мы имеем дело с их смесью. Интенсивность раман-линий пропорциональна концентрации вещества. Это создает возможность технических приложений раман-спектроскопии, — возможность количественного анализа таких трудно-анализируемых обычными методами смесей, как например смесей углеводородов в нефтяных фракциях.

Однако определение частот, характерных для отдельных веществ, не сводится к чистой эмпирике. Определение частот колебаний для той или иной связи имеет еще и тот смысл, что позволяет вычислить коэффициент квазиупругой связи, определить ее характер. Циклическая частота колебаний всякого гармонического осциллятора, состоящего из двух частиц, выражается следующей формулой:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (2,1)$$

где

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

приведенная масса, а k — коэффициент упругой связи, характеризующий силу, с которой отклоненная частица стремится возвратиться в положение равновесия. Исходя из этой формулы, оказалось возможным, например, показать, что коэффициенты связей $C-C$, $C=C$ и $C \equiv C$ относятся, как 1:2:3, и что, например, в молекуле CO связь тройная.

Как известно, теплоемкость молекулы, связанная со степенями свободы, приходящимися на ее колебания, выражается через собственные частоты колебаний. Пользуясь данными для этих частот, полученными из раман-спектров, удалось вычислить удельные теплоты ряда соединений в весьма хорошем согласии с опытом (табл. 1) ⁹.

ТАБЛИЦА 1

	Теплоемкость	
	вычисленная	наблюдаемая
CO_2 газ . . .	0,159	0,154
SO_2 газ . . .	0,117	0,117
PCl_3 117°C . .	0,118	0,119
$AsCl_3$ 217°C .	0,095	0,098
$SiCl_4$ 97°C . .	0,123	0,117
$TiCl_4$ 167°C .	0,108	0,125
$SnCl_4$ 157°C .	0,084	0,087

Вторым приложением раман-эффекта к химическим и физико-химическим проблемам является изучение электролитической диссо-

циации, при помощи раман-спектра. Ионная связь в раман-спектре первого порядка не активна — при колебаниях такой молекулы, как NaCl, поляризуемость почти не меняется и величина $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ близка к нулю. Поэтому в спектре чисто ионного соединения мы наблюдаем лишь частоту сложных ионов и вообще ничего не наблюдаем, если ионы одноатомны. Приведем пример, взятый из одной из наших работ¹¹. В спектре $[(C_2H_5)_4N^+]J^-$ мы наблюдаем лишь частоты $(C_2H_5)_4N^+$ -иона, но не частоты $N-J$ или $C-J$, хотя в спектре C_2H_5J , из которого путем соединения с $(C_2H_5)_3N$ получается исследуемое вещество, имелась весьма интенсивная линия $C-J$.

Раман-эффект показывает, что многие соединения, которым обычно приписывается чистоионное строение, на самом деле не являются таковыми. Например, частоты иона NO_3^- наблюдаются в раман-спектре HNO_3 , лишь начиная с достаточного разбавления, а при более высокой концентрации наблюдаются частоты недиссоциированной молекулы. Напротив, в раман-спектрах нитратов мы наблюдаем лишь частоты NO_3^- . Раман-спектры H_2SO_4 , HSO_4^- и SO_4^{2-} -ионов различны и по относительной интенсивности линий можно судить о степени диссоциации кислоты в растворе той или иной концентрации.

Третьим, очень важным и актуальным видом приложения раман-эффекта к проблемам физической химии является изучение явлений, связанных с междумолекулярным взаимодействием — сольватация изменения агрегатного состояния и т. п. Эти вопросы будут подробно рассмотрены далее, им в основном и посвящена настоящая статья. Укажем здесь только, что изменения состояния вещества — его растворение, изменение агрегатного состояния, изменение температуры и давления, в ряде случаев сопровождаются характерными изменениями в раман-спектре, позволяющими сделать далеко идущие заключения о природе междумолекулярного взаимодействия.

Четвертым видом приложений является применение раман-эффекта к вопросам химической кинетики. Эти приложения приобрели особый интерес в последнее время в связи с развитием экспериментальной техники, позволяющей пользоваться при съемке раман-спектров достаточно короткими экспозициями. Однако и теперь применение раман-эффекта ограничивается изучением гомогенных реакций, протекающих сравнительно медленно. Применение основывается на том, что раман-спектр продуктов реакции отличается от раман-спектров реагирующих веществ. Получая последовательный ряд снимков через определенные промежутки времени, можно регистрировать течение реакции по относительной интенсивности раман-линий реагирующих веществ и продуктов. При изучении фотохимических реакций в качестве источника световой энергии можно пользоваться источником самого спектра. Этот остроумный метод продемонстрирован в работе Безхольда и Орнштейна¹², изучавших кинетику фотохлорирования хлороформа с образованием четыреххлористого углерода, по относительной интенсивности раман-линий которого они судили о ходе реакции. Партасарати¹³ изучал при

помощи раман-эффекта кинетику реакции между уксусным ангидридом и водой и между уксусным ангидридом и спиртом. Наконец, Кольрауш и сотрудники¹⁴ изучали реакцию изомерного цис-транс-превращения дибромэтилена. В ряде случаев раман-эффект позволяет обнаружить промежуточные продукты, которые не могут быть выделены и обнаружены обычными химическими способами.

Значительный интерес представляет в раман-эффекте явление изотопии. Замена одного изотопа другим, т. е. изменение массы колеблющегося ядра, должно отразиться на значении частоты, как это следует из формулы (1,7). Особенно велик этот эффект должен быть при замене водорода дейтерием. Так, частота ОН-группы должна уменьшиться в $\sqrt{\frac{17}{9}}$ раз при переходе к OD. Это действительно имеет место при переходе от H₂O к D₂O. Раман-эффект может, с одной стороны, служить для обнаружения новых изотопов, с другой — для определения строения молекулы, по тем изменениям в спектре, которые вносятся при замене элемента его изотопом — в частности водорода дейтерием. Таким образом методика раман-эффекта может оказаться весьма полезной и удобной в реакциях с изотопами как индикаторами.

§ 3. СТРУКТУРНО-СИММЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Помимо определения частот колебаний молекул и их составных частей, раман-эффект дает нам возможность охарактеризовать молекулу в целом: определить геометрию молекулы, ее симметрию. Если молекула обладает определенной симметрией, то не все из возможных $3N-6$ нормальных колебаний будут представлены в спектре отдельными частотами. Некоторые из этих колебаний могут оказаться совместно вырожденными и их частоты совпадут. Так, у тетраэдрической структуры типа метана возможны $3 \cdot 5 - 6 = 9$ нормальных колебаний. Однако, в силу высокой симметрии структуры, все колебания кроме одного — полносимметрического — вырождены, и в спектре наблюдаются лишь 4 частоты. Одна из этих частот вырождена двукратно, 2 — трехкратно и одна — невырождена. При переходе к более низкой симметрии мы имеем меньшую степень вырождения — не более двух. Так, при замене в метане одного из атомов водорода атомом галоида, мы получаем спектр, состоящий уже из шести частот; из них три вырожденных двукратно. Наконец, при замене двух атомов водорода в CH₄ атомами галоида вырождение снимается полностью, и спектр будет состоять из 9 частот. Характер симметрии того или иного колебания существенным образом отражается на правилах отбора в раман-спектре и в инфракрасном спектре. Мы уже указывали, что колебания, симметричные относительно центра симметрии, запрещены в инфракрасном спектре и разрешены в рамановском. Обратное имеет место для антисимметрических колебаний. Например, раман-спектр цис-дихлорэтилена, молекулы, не имеющей центра симметрии, значительно богаче линиями, чем спектр транс-изомера, ввиду отсутствия указанного запрета. Квантово-механические правила отбора для инфракрасного

спектра находятся при вычислении матричного элемента электрического момента.

$$M_{nk} = \int \tilde{\Psi}_n(q) M(q) \Psi_k(q) d\tau. \quad (3,1)$$

Равенство нулю элемента M_{nk} означает запрет соответствующего колебательного перехода. Для раман-спектра мы должны вычислить матричный элемент поляризуемости

$$\alpha_{nk} = \int \tilde{\Psi}_n(q) \alpha(q) \Psi_k(q) d\tau. \quad (3,2)$$

Естественно, что благодаря векторному характеру $M(q)$ и тензорному $\alpha(q)$ мы должны получить различные правила отбора в этих двух случаях.

Мы видим, таким образом, что уже один подсчет числа наблюдаемых линий в спектре позволяет сделать заключения о симметрии молекулы. Однако, кроме того, имеется еще одна важная характеристика спектра, значительно повышающая точность такого рода определений. Речь идет о поляризационных свойствах спектральных линий.

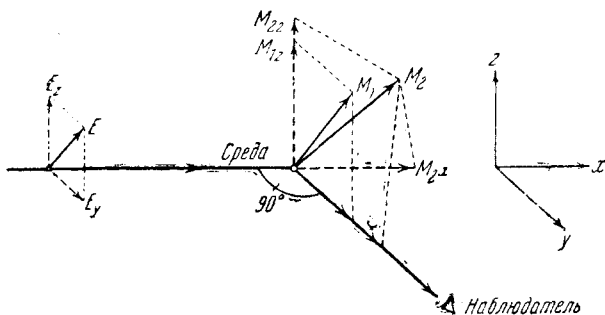


Рис. 1.

Если бы молекула была совершенно симметрична и, следовательно, поляризуемость α представилась бы скалярной величиной, то свет, рассеиваемый молекулой, был бы полностью линейно поляризован, что поясняется следующим чертежом (рис. 1). Если M_1 параллелен E , то наблюдатель видит только компоненту M_{1x} . Если, напротив, α не скалярна, то M_2 не параллелен E и поэтому наблюдается компонента M_{2x} . Свет частично деполаризуется. Степень деполаризации ρ для данной раман-линии (отношение интенсивности деполаризованной части и общей интенсивности) характеризует поведение поляризуемости при тех или иных колебаниях. Как показывает расчет для полносимметрических колебаний молекул, принадлежащих к кубической группе симметрии, $\rho = 0$. Для несимметрических $\rho \leq \frac{6}{7}$. Для симметрических колебаний молекул, обладающих более низкой симметрией, $\rho > 0$, но практически большей частью мало,

меньше 0,5. Таким образом, подсчитав число линий и измерив их степени деполаризации, мы можем, даже не зная численных значений частот, сказать, как построена молекула.

Структурно-симметрические соотношения в раман-спектре, не касающиеся численных значений частот и их интенсивностей, могут быть получены в рамках чисто-классической теории. Такая теория была разработана Плачемом^{5,15}. Вигнер¹⁶ применил сюда математический аппарат теории групп, что позволило особенно просто получить все важнейшие структурные свойства колебаний: степени вырождения частот, правила отбора и поляризационные отношения для молекулы любой симметрии. Этот метод рассмотрен в работе Тисса¹⁷ и более подробно в нашей статье¹⁸, а также в появившейся вслед за ней статье Розенталь и Мэрфи¹⁹. Некоторые специальные структурно-симметрические соотношения, связанные с межумолекулярным взаимодействием, будут разобраны в § 9.

§ 4. Ван-дер-ваальсовы силы

Важнейшей проблемой теоретической химии является проблема природы сил химической связи, сил привычно и бездумно изображаемых химиками при помощи валентных штрихов. В настоящее время можно утверждать, что квантовая химия, а также менее мощные методы, ей предшествовавшие (например теория Льюиса), если и не сумели дать количественных ответов на интересующие химика вопросы, то во всяком случае способны охарактеризовать природу химической связи в общих чертах. Наряду с необходимостью истолкования природы связи в отдельной молекуле, перед физико-химической наукой встала задача объяснения способности молекул с уже насыщенными валентностями образовывать более или менее прочные соединения со своими соседями. Эта способность в течение долгого времени представлялась загадочной, хотя исключительно широкое и важное значение явлений межумолекулярного взаимодействия было давно известно науке. Отклонения поведения реального газа от идеального, свойства жидких и твердых тел, явления капиллярности и адсорбции и т. д. привели к необходимости ввести какие-то силы, действующие между молекулами. Существование этих сил нашло свое выражение, в частности, в поправке на внутреннее давление в уравнении Ван-дер-Ваальса. Однако, вплоть до последних двух десятилетий, эта поправка вводилась чисто феноменологически, и механизм межумолекулярных сил оставался непонятным. Современная физика принципиально целиком объясняет природу этих сил, однако, точные расчеты возможны далеко не во всех случаях.

В нашем изложении мы пока ограничиваемся теми межумолекулярными силами, которые так же, как поправка на внутреннее давление, называются ван-дер-ваальсовыми. Следует сразу же подчеркнуть, что наряду с этими силами возможны межумолекулярные силы значительно большего порядка величины, близкого к порядку величины химических сил — силы комплексообразования. О них смотри ниже.

Современная физика различает три вида ван-дер-ваальсовых сил. Рассмотрим их сущность²⁰.

Каждая молекула является электрически нейтральной. Однако, если центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, то такая молекула будет обладать дипольным моментом. Наличие диполей может явиться причиной межмолекулярного взаимодействия. Энергия взаимодействия будет зависеть от взаимного расположения диполей. Если две молекулы обладают дипольными моментами μ_1 и μ_2 , то диполи стремятся занять положение с минимумом потенциальной энергии — они поворачиваются друг к другу разноименными полюсами и сближаются. Энергия взаимодействия

$$U_1 = \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2)], \quad (4,1)$$

где R — расстояние между диполями, а θ и φ — углы, определяющие их взаимное расположение. Эта формула относится к двум диполям, определенным образом ориентированным. В реальном случае молекулы будут находиться в состоянии беспорядочного теплового движения, и для расчета необходимо усреднить U_1 по всем возможным положениям диполей, следуя статистике Больцмана:

$$\bar{U}_1 = \frac{\int U_1 e^{-\frac{U_1}{kT}} d\tau}{\int e^{-\frac{U}{kT}} d\tau}. \quad (4,2)$$

Расчет дает

$$\bar{U}_1 = -\frac{2}{3R^6} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT}. \quad (4,3)$$

Очевидно, что этот эффект — ориентационный эффект Кеезома — должен зависеть от температуры. В пределе — при $T \rightarrow \infty$ должен наступать полный беспорядок и усредненное взаимодействие оказывается равным нулю. Напротив, при абсолютном нуле взаимодействие будет особенно сильным — диполи расположатся параллельно друг другу ($\theta_1 = \theta_2 = 0$).

До сих пор речь шла о дипольных молекулах. Но молекула, не обладающая постоянным дипольным моментом, способна приобретать таковой под действием внешнего поля — в частности поля дипольной молекулы — благодаря наличию поляризуемости α . Считая, что сила внешнего поля производит упругое растяжение молекулы, мы получим для энергии U_2 следующее выражение:

$$U_2 = -\frac{\alpha}{2} E^2. \quad (4,4)$$

Если поле E создано соседней молекулой с моментом μ , то

$$E = \frac{\mu}{R^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta} \quad (4,5)$$

и

$$U_2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{\mu^2}{R^6} (1 + 3 \cos^2 \theta). \quad (4,6)$$

Усредняя по всем возможным значениям θ , имеем среднее значение энергии взаимодействия молекулы № 1 с моментом μ_1 и молекулы № 2 с поляризуемостью α_2 :

$$(U_2)_{1-2} = -\alpha_2 \frac{\mu_1^2}{R^6} \quad (4,7)$$

и обратно

$$(U_2)_{2-1} = -\alpha_1 \frac{\mu_2^2}{R^6}. \quad (4,8)$$

В случае индукционного взаимодействия двух одинаковых молекул с моментом μ и поляризуемостью α получаем:

$$\bar{U}_2 = -2 \frac{\alpha \mu^2}{R^6}. \quad (4,9)$$

Этот эффект — индукционный эффект Дебая — зависит от температуры постольку, поскольку индуцированные моменты в свою очередь взаимодействуют друг с другом. Однако, расчет показывает, что влияние температуры очень мало.

Если молекула не обладает дипольным моментом, но имеет квадрупольный и т. д., то такие высшие моменты также могут взаимодействовать, однако энергия их взаимодействия гораздо быстрее убывает с расстоянием. Для квадрупольных моментов она пропорциональна R^{-8} в случае индукционных сил и R^{-10} в случае сил ориентационных.

Однако, опыт показывает, что и при отсутствии как дипольных, так и мультипольных моментов между молекулами со сферической симметрией электронного облака, например, между молекулами благородного газа, осуществляется определенное взаимодействие. Это заставляет нас думать, что помимо электростатических сил существуют силы, действующие и между сферическими изотропными молекулами. С точки зрения классической физики существование таких сил совершенно непонятно. Действительно, как показал Лондон, их природа является чисто квантовой.

Две молекулы благородного газа, находящиеся на конечном расстоянии при абсолютном нуле, с точки зрения классической физики являются абсолютно неподвижными и никак не влияют друг на друга. Однако, квантовая механика знает движение, не прекращающееся и при $T = 0^\circ \text{K}$. Это так называемое нулевое движение. Каждая частица, способная колебаться, будь то электрон в атоме или ядро в молекуле, обладает так называемой нулевой энергией, равной

$$U_0 = \frac{h\nu}{2}, \quad (4,10)$$

где ν — частота колебаний, h — постоянная Планка. Существование нулевой энергии вытекает из соотношения неопределенностей Гейзенберга, согласно которому при точном определении координаты — фиксации частиц в определенном участке пространства, мы неизбежно совершаем ошибку в определении импульса частиц — им

оказывается присущим некоторой нулевой импульс, а значит, и нулевая энергия. Всякий осциллятор, составленный из электронов и ядер, оказывается колеблющимся и при абсолютном нуле.

Такие „нулевые колебания“ двух частиц могут рассматриваться, как связанные. При абсолютном нуле общая энергия двух частиц, скажем, двух атомов благородного газа выразится суммой нулевых энергий колебаний их электронов, уменьшенной на некоторую энергию взаимодействия, равную для двух сферических изотропных осцилляторов величине

$$U_3 = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0 z^2}{R^6}, \quad (4,11)$$

где α — поляризуемость атома. Очевидно, что этот эффект будет независим от температуры, пока она не станет настолько большой, чтобы вызвать изменение электронного состояния молекулы. Существование этого эффекта определяется зависимостью поляризуемости от колебаний электронов, выражающейся дисперсионной формулой:

$$\alpha_k(\nu) = \frac{2}{3h} \sum_l \frac{\mu_{kl}^2 \nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2}. \quad (4,12)$$

Так зависит поляризуемость молекулы (или атома) в состоянии k от внешней частоты ν . Суммирование распространяется по всем квантовым переходам $k \rightarrow l$; ν_{kl} — соответственные частоты, μ_{kl} — „силы осцилляторов“ — матричные элементы соответствующих моментов. Окончательное выражение для энергии дисперсионного взаимодействия двух молекул, одной в состоянии p , а другой в состоянии k , имеет вид:

$$(U_3)_{p-k} = \frac{2}{3hR^6} \sum_{ls} \frac{\mu_{kl}^2 \mu_{ps}^2}{\nu_{kl} + \nu_{ps}}. \quad (4,13)$$

Численная оценка энергии дисперсионного лондоновского взаимодействия может быть получена при помощи формулы

$$U_3 = -\frac{3}{2R^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2, \quad (4,14)$$

где I_1, I_2 — ионизационные потенциалы внешнего электрона. Это — оценка по Лондону. Кирквуд²¹ оценивает I как

$$I = 10,4 \sqrt{\frac{N}{10^{24} \alpha}} \text{ eV}, \quad (4,15)$$

где N — общее число электронов. Кирквуд и Слэтер²² принимают для N не общее число электронов, а число электронов во внешней оболочке. Различные оценки приводят к различным численным результатам, могущим отличаться друг от друга в несколько раз, но к тому же порядку величины. Оценка Кирквуда — Слэтера пред-

ставляется наилучшей из приведенных. Гельман²³ дает более точную формулу для U_3 :

$$U_3 = -\frac{1}{R^6} \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \times \\ \times \left[1 + \frac{\xi I_2 \left(\frac{3}{2} + \frac{I_2}{I_1} \right) + \xi_2 I_1 \left(\frac{3}{2} + \frac{I_1}{I_2} \right)}{I_1 + I_2} \right], \quad (4,16)$$

где $\xi = \frac{\alpha''}{\alpha}$, α'' — часть поляризуемости, приходящаяся на внутренние электроны остова (Rumpf); I оценивается по Кирквуду—Слэтеру.

В дальнейшем мы будем все же пользоваться простой формулой (4,14), так как нас будет интересовать лишь порядок величины эффекта.

Существенна аддитивность дисперсионных сил — в случае многих молекул они взаимно не уничтожаются, а складываются.

Дисперсионные силы в большинстве случаев играют роль более значительную, чем два других вида ван-дер-ваальсовых сил. Лишь для молекул, обладающих большими дипольными моментами, главную роль играют ориентационные силы. Индукционный эффект в большинстве случаев особенно мал. Лондон приводит следующие данные (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Газ	$\mu \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{24}$	$h\nu_0(V)$	Ориентац. эффект $\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{k 293} \cdot 10^{60}$ (эрг·см ⁶)	Индукц. эффект $2\mu^2\alpha \cdot 10^{60}$ (эрг·см ⁶)	Дисперс. эффект $\frac{3}{4} \alpha^2 h\nu_0 \cdot 10^{60}$ (эрг·см ⁶)	Сумма
СО	0,12	1,99	14,3	0,0034	0,057	67,5	67,56
HJ	0,38	5,4	12	0,35	1,68	382	384,03
HBr	0,78	3,58	13,3	6,2	4,05	176	186,25
HCl	1,03	2,63	13,7	18,6	5,4	105	129
NH ₃	1,5	2,21	16	84	10	93	187
H ₂ O	1,84	1,48	18	190	10	47	247

Мы видим, что лишь в случае воды дисперсионные силы меньше ориентационных.

§ 6. Раман-эффект и ван-дер-ваальсовы силы

1. Электрическое поле

Как мы видели, раман-частоты определяются существованием определенных валентных связей в молекуле. При межмолекулярном взаимодействии двух или большего числа молекул в том случае, когда энергия такого взаимодействия по порядку величины близка к обычной химической, возникают новые связи, молекулы теряют свою индивидуальность, и можно ожидать значительных изменений спектра. С одной стороны могут появиться новые линии, с другой—

прежние линии могут изменить свое положение и интенсивность. Если энергия взаимодействия меньше обычной химической, но все же достаточно велика, чтобы создать определенные направленные связи, как это имеет место в кристаллах с молекулярной решеткой, то спектр индивидуальной молекулы остается без изменений, а кроме того появляются частоты междумолекулярных колебаний с низкими численными значениями порядка ротационных частот в спектре молекулы. Ниже мы разберем подробно важнейшие случаи такого рода взаимодействий. Но прежде всего рассмотрим, что произойдет в раман-спектре молекулы при наличии сравнительно слабых ван-дер-ваальсовых сил междумолекулярного взаимодействия, не создающих новых связей и в общем не изменяющих индивидуальности молекулы. Иными словами нас интересует вопрос о том, какие, например, изменения в раман-спектре имеют место при переходе вещества из газообразного состояния в жидкое, при его растворении и т. д. Опыт показывает, что и в тех случаях, когда не появляются новые линии, характерные для новых колебательных возможностей, т. е. в тех случаях, когда такие возможности не создаются, все же имеют место изменения частот, интенсивностей и ширины раман-линий вещества при изменении его агрегатного состояния и т. д. В этом и следующем параграфе мы попытаемся дать качественную теорию этих явлений.

Ван-дер-ваальсовы силы являются, как мы видели, силами электрического происхождения. Помещая молекулу в жидкость, мы как бы включаем некоторое электростатическое поле с потенциалом, равным потенциалу ван-дер-ваальсовых сил. Так, по крайней мере, обстоит дело с ориентационным и индукционным эффектом. Таким образом, можно подойти к решению задачи о влиянии ван-дер-ваальсовых сил на раман-спектр, рассматривая вопрос о влиянии на раман-спектр электростатического поля.

Попытки обнаружить в раман-спектре явление, подобное эффекту Штарка в атомных спектрах, предпринимались неоднократно. Помещая вещество в сильное электростатическое поле, искали появления новых частот, расщепления старых частот и других изменений. Ни в одном случае такой эффект наблюдать не удалось, несмотря на большую величину накладывавшихся полей. Сиркару²⁴ удалось заметить лишь небольшие изменения степени деполяризации некоторых линий в циклогексане, бензоле и хлорбензоле при наложении полей в 15 000 — 25 000 В/см. Однако, эти результаты еще не вполне достоверны.

Бухгейм²⁵ сделал попытку количественной оценки влияния электрического поля на раман-спектр молекулы. Его работа построена на очень простых предпосылках и представляет собою чрезвычайно упрощенное классическое рассмотрение вопроса.

Представим себе двухатомную молекулу, колеблющуюся с основной частотой $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$, со значениями поляризуемости вдоль оси молекулы — α_1 , и перпендикулярно к ней — α_2 . Тензор поляризуемости может быть в этом случае представлен эллипсоидом враще-

ния. Наложим на эту молекулу электрическое поле E с компонентами: E_1 — по оси молекулы и E_2 — перпендикулярно к ней. Внешнее поле будет, с одной стороны, стремиться повернуть молекулу по своему направлению, если молекула обладает постоянным моментом, μ — ориентационный эффект. С другой стороны, оно возбуждает в молекуле некоторый момент — индукционный эффект. Дробовичная энергия равна

$$V = -\mu E_1 - \frac{1}{2} (\alpha_1 E_1^2 + \alpha_2 E_2^2). \quad (5,1)$$

Общая энергия молекулы в поле E

$$H = \frac{1}{2} m \dot{q}^2 + \frac{1}{2} k q^2 + V, \quad (5,2)$$

где q — относительное смещение составляющих атомов из положения равновесия. Считаем, что q не меняется — изменения частоты вследствие изменения силы связи много меньше, чем те, которые получаются вследствие зависимости V от q . Ограничиваясь в разложении μ и α в ряд по q членами второго порядка, имеем:

$$\begin{aligned} V = & -E_1 \left(\mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial q} q + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} q^2 \right) - \\ & - \frac{E_1^2}{2} \left(\alpha_1^{(0)} + \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} q + \frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2} q^2 \right) - \\ & - \frac{E_2^2}{2} \left(\alpha_2^{(0)} + \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} q + \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2} q^2 \right). \end{aligned} \quad (5,3)$$

Уравнение движения

$$m \ddot{q} = - \frac{\partial}{\partial q} (U + V) \quad (5,4)$$

будет иметь вид

$$\begin{aligned} m \ddot{q} + \left(m \omega_0^2 - \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} E_1 - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2} E_1^2 - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2} E_2^2 \right) q = \\ = E_1 \frac{\partial \mu}{\partial q} + \frac{E_1^2}{2} \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} + \frac{E_2^2}{2} \frac{\partial \alpha_2}{\partial q}. \end{aligned} \quad (5,5)$$

Ищем решение в виде

$$q = \bar{q} + q_0 \cos(\omega t + \varphi). \quad (5,6)$$

Подстановка дает

$$\bar{q} = \frac{E_1 \frac{\partial \mu}{\partial q} + \frac{E_1^2}{2} \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} + \frac{E_2^2}{2} \frac{\partial \alpha_2}{\partial q}}{m \omega_0^2 - E_1 \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} - \frac{E_1^2}{2} \frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2} - \frac{E_2^2}{2} \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2}} \quad (5,7)$$

и

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{E_1}{m} \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} - \frac{E_1^2}{2m} \frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2} - \frac{E_2^2}{2m} \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2}}. \quad (5,8)$$

В результате действия внешнего электрического поля равновесное расстояние меняется на q . Кроме того, раман-линия претерпевает, с одной стороны, расширение, зависящее от E и от ориентации молекулы относительно поля — таково будет усредненное по всем молекулам влияние члена $\frac{E_1}{m} \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}$, с другой — смещение центра линии, связанное с членами квадратичными относительно E_1 и E_2 . Считая члены с E_1 , E_2^1 , E_2^2 малыми по сравнению с ω_0^2 и разлагая корень в ряд, имеем для расширения линии

$$\Delta\omega = \frac{E}{2m} \frac{1}{\omega_0} \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}. \quad (5,9)$$

Положив $\frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2} = \frac{\partial^2 \alpha_0}{\partial q^2}$, имеем для смещения центра линии

$$\delta\omega = -\frac{E^2}{4m} \frac{1}{\omega^2} \frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2}. \quad (5,10)$$

Для численной оценки величин $\Delta\omega$ и $\delta\omega$ необходимо оценить $\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}$ и $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}$.

Бухгейм получает порядок величин этих производных из отношений между интенсивностями основного тона и обертона в раман-спектре (для α) и в инфракрасном спектре поглощения (для μ), измеренных соответственно Вейлером²⁶ и Аймсом²⁷. Действительно, по классической приближенной теории раман-эффекта [см. уравнение (1, 4)] имеем отношение интенсивностей релеевской линии и основного тона в раман-спектре

$$\frac{I_{\nu-\nu_0}}{I_\nu} \approx \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^2 q_0^2}{\alpha^2} \quad (5,11)$$

и для отношения интенсивностей обертона и основного тона

$$\frac{I_{\nu-2\nu_0}}{I_{\nu-\nu_0}} \approx \frac{\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}\right)^2 q_0^4}{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^2 q_0^2}. \quad (5,12)$$

Аналогично для коэффициентов поглощения основного тона и обертона в инфракрасном спектре имеем

$$\frac{\beta_{\nu_0}}{\beta_{2\nu_0}} \approx \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)^2 q_0^2}{\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)^2 q_0^4}. \quad (5,13)$$

Так как все эти отношения известны из опыта, то, исходя из порядков величин

$$\alpha \sim 10^{-24} \text{ см}^3; \mu \sim 10^{-18} \text{ CGSE}; q_0 \sim 10^{-9} \text{ см},$$

получаем, во-первых,

$$\frac{\partial \chi}{\partial q} \sim 10^{-16} \text{ см}^3 \text{ и } \frac{\partial^2 \chi}{\partial q^2} \sim 10^{-8} \text{ см.}$$

Для определения величины $\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}$, нужно знать $\frac{\partial \mu}{\partial q}$. Эта величина есть так называемый эффективный заряд. Для молекул типа X—X $\frac{\partial \mu}{\partial q}$, очевидно, равно нулю. Для полярных молекул и для оптически активных колебаний многоатомных неполярных молекул $\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0$ и мы можем получить сведения об его численном значении несколькими способами. Рассмотрим следующие уравнения, выражающие значение поляризации молекулы:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = P_E + P_\mu + P_A, \quad (5,14)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная, M — молекулярный вес, d — плотность, P_E , P_μ и P_A — электронная, дипольная и атомная поляризации — величины, имеющие следующие значения:

$$P_E + P_\mu = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (5,15)$$

(при внешней частоте $\nu = 0$; α — электронная поляризация)
и

$$P_A = \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 N}{3\pi m \nu_0^2}, \quad (5,16)$$

где m — приведенная масса, ν_0 — собственная частота колебаний молекулы. Для показателя преломления в видимой области имеем

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = P_E. \quad (5,17)$$

Наконец, для подавляющего большинства веществ в твердом состоянии вся поляризация состоит из электронной и атомной поляризации:

$$P_{T0} = P_E + P_A. \quad (5,18)$$

Сопоставляя уравнения (5, 14) и (5, 17) и (5, 18), мы можем определить $\frac{\partial \mu}{\partial q}$, которое оказывается порядка величины $1 \cdot 10^{-9}$ CGSE.

Однако, эти определения весьма неточны и возможна ошибка даже в 10 раз.

Вторым способом определения $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ является измерение абсолютной интенсивности поглощения в инфракрасной области. Измерения Бургена²⁸ для HCl дают значения $\frac{\partial \mu}{\partial q} \sim 0,86 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Барто-

ломе²⁹ дает примерно вдвое меньшее значение. Однако, на эти исследования также нельзя полагаться ввиду больших затруднений, которыми сопровождаются измерения в инфракрасной области. Наиболее точным следует считать, по мнению Ван-Флека³⁰, третий способ определения $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ по дисперсии в инфракрасной области. Атомная рефракция для инфракрасной частоты равна

$$P = \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)^2 N}{3\pi m (\nu_0^2 - \nu^2)}. \quad (5,19)$$

Значения $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ для активных колебаний CO_2 , сопровождаемых изменениями дипольного момента, оказались порядка $1 \cdot 10^{-9}$ CGSE и $3 \cdot 10^{-10}$ CGSE³¹.

Итак, в настоящее время мы можем сказать, что $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ имеет порядок величины $10^{-9} - 10^{-10}$ CGSE. Принимая значение $1 \cdot 10^{-9}$, преувеличенное примерно вдвое, Бухгейм получает для $\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}$ значение 10^{-10} CGSE. Пользуясь указанными значениями производных для молекулы HCl, имеющей основную частоту $\nu \sim 3000 \text{ см}^{-1}$, т. е. $\omega_0 = 5,4 \cdot 10^{-14} \text{ сек}^{-1}$ при силе поля в 10^5 В/см , имеем:

$$\begin{aligned} \delta\omega &\sim 10^5 \text{ сек}^{-1} \\ \Delta\omega &\sim 10^9 - 10^{10} \text{ сек}^{-1}, \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} \Delta\lambda &\sim 10^{-2} \text{ \AA} \\ \delta\lambda &\sim 10^{-6} \text{ \AA} \\ q &\sim 10^{-4} \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Мы видим, что изменения, вызываемые даже самыми сильными полями, получаемыми в лабораторной практике, лежат ниже границы наблюдения. Помимо изменений частоты и ширины линий можно ожидать изменения интенсивности линий и степени их деполаризации. Интенсивность раман-линии может быть классически выражена формулой

$$I = \text{const} \left(15A^2 + \frac{7}{6}B \right), \quad (5,20)$$

где

$$A = \frac{\alpha'_1 + \alpha'_2 + \alpha'_3}{3} \quad (5,21)$$

и

$$B = (\alpha'_1 - \alpha'_2)^2 + (\alpha'_2 - \alpha'_3)^2 + (\alpha'_3 - \alpha'_1)^2 \quad (5,22)$$

$\alpha_i = \frac{\partial x_i}{\partial q}$, компоненты тензора поляризуемости, приведенного к главным осям. В отсутствии поля мы имеем тензор

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial \alpha_3}{\partial q} \end{pmatrix} \quad (5,23)$$

В присутствии поля

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial q} + \frac{\partial^2 x_1}{\partial q^2} \bar{q} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial x_2}{\partial q} + \frac{\partial^2 x_2}{\partial q^2} \bar{q} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial x_3}{\partial q} + \frac{\partial^2 x_3}{\partial q^2} \bar{q} \end{pmatrix} \quad (5,24)$$

В связи с этим изменится интенсивность и степень деполяризации, определяемая соотношением между изотропной и анизотропной частью α' —между A и B .

До сих пор мы говорили о внешнем электрическом поле. Но нас интересует межмолекулярное взаимодействие. Эта проблема может трактоваться аналогично, с той разницей, что поля, действующие между молекулами, в 100—1000 раз больше доступных эксперименту. Тогда

$$\delta\lambda \sim 1\text{Å},$$

$$\Delta\lambda \sim 1 - 10\text{Å},$$

т. е. величины, вполне доступные наблюдению. Интенсивность также может заметно меняться вплоть до нескольких процентов.

§ 6. РАМАН-ЭФФЕКТ И ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ СИЛЫ

2. Последовательный расчет

Бухгейм не дает, однако, сравнительной оценки влияния различных видов ван-дер-ваальсовых сил—ориентационных, индукционных и дисперсионных, на раман-спектр молекулы. Кроме того, метод, им предложенный, принципиально неточен уже потому, что нельзя рассматривать изолированную молекулу и учитывать влияние ее соседей как внешнее воздействие. Следует учесть, что ни одна молекула не является свободной, и ее колебания связаны с колебаниями окружающих молекул. В работе Бухгейма есть указание на значение молекулярного резонанса, однако последовательный расчет им не проводится. Между тем, его очень просто сделать, исходя из тех же приближенных представлений.

Ограничим наше рассмотрение двумя одинаковыми молекулами. Будем рассматривать их как два одинаковых маятника, связанных пружиной (рис. 2). Роль пружины у нас будут играть ван-дер-ваальсовы силы. Их существование создает перекачку энергии колебаний от одного маятника к другому и расщепление собственных частот колебаний свободных маятников. Рассмотрим это явление математически, решая задачу по общему методу решения задачи о связанных колебаниях. Для этого нужно прежде всего составить уравнения движения системы.

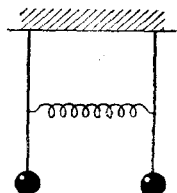


Рис. 2.

Кинетическая энергия двух таких осцилляторов выражается уравнением

$$T = \frac{1}{2} m (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2). \quad (6,1)$$

Потенциальная энергия содержит помимо упругой энергии колебаний член связи

$$U = \frac{1}{2} m \omega_0^2 (q_1^2 + q_2^2) + V, \quad (6,2)$$

где V — энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия, равная

$$V = -\frac{1}{R^6} \left(\frac{2}{3kT} \mu_1^2 \mu_2^2 + \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 + \frac{3}{4} I \alpha_1 \alpha_2 \right). \quad (6,3)$$

Уравнения движения имеют вид

$$\begin{cases} m\ddot{q}_1 + m\omega_0^2 q_1 + \frac{\partial V}{\partial q_1} = 0 \\ m\ddot{q}_2 + m\omega_0^2 q_2 + \frac{\partial V}{\partial q_2} = 0 \end{cases}. \quad (6,4)$$

Их нужно решить совместно. Прежде всего вычислим $\frac{\partial V}{\partial q}$. Для этого, как и раньше, произведем в выражении (6, 3) разложение в ряд μ_i и α_i по q_i и μ_2 и α_2 по q_2 , ограничиваясь членами второго порядка. Такое разложение без одновременного разложения R допустимо при $R \gg q$, что действительно имеет место в реальных условиях ($R \sim 10^{-8}$ см, $q \sim 10^{-9}$ см). Возьмем производные и ограничимся в их выражениях членами, линейными относительно q . В результате уравнения (6, 4) преобразуются к виду

$$\begin{cases} m\ddot{q}_1 + (m\omega_0^2 - B) q_1 - A q_2 = C \\ m\ddot{q}_2 + (m\omega_0^2 - B) q_2 - A q_1 = C \end{cases}, \quad (6,5)$$

где A , B и C складываются из членов, характерных для ориен-

тационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия (индексы o , i , d); причем

$$\left\{ \begin{array}{l} A_o = \frac{8}{3kTR^6} \mu^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2; \quad B_o = \frac{4}{3kTR^6} \left\{ \mu^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 + \mu^3 \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right\} \\ A_i = \frac{4}{R^6} \mu \frac{\partial \mu}{\partial q} \frac{\partial \alpha}{\partial q}, \quad B_i = \frac{2}{R^6} \left\{ \alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 + \alpha \mu \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} + \mu^2 \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right\} \\ A_d = \frac{3I}{4R^6} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2; \quad B_d = \frac{3I}{4R^6} \alpha \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \\ C_o = \frac{4}{3kTR^6} \mu^3 \frac{\partial \mu}{\partial q} \\ C_i = \frac{1}{R^6} \left\{ 2\alpha \mu \frac{\partial \mu}{\partial q} + \mu^2 \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right\} \\ C_d = \frac{3I}{4R^6} \alpha \frac{\partial \alpha}{\partial q} \end{array} \right\} \quad (6,6)$$

Ищем решения в виде

$$\left\{ \begin{array}{l} q_1 = \bar{q}_1 + q_{10} \cos(\omega t + \varphi) \\ q_2 = \bar{q}_2 + q_{20} \cos(\omega t + \varphi) \end{array} \right\} \quad (6,7)$$

ω — нормальные частоты связанной системы. Подставляя и приравнявая порознь нулю постоянные члены и члены, зависящие от времени, получаем две системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} (m\omega_0^2 - B)\bar{q}_1 - A\bar{q}_2 = C \\ -A\bar{q}_1 + (m\omega_0^2 - B)\bar{q}_2 = C \end{array} \right\} \quad (6,8)$$

и

$$\left\{ \begin{array}{l} [m(\omega_0^2 - \omega^2) - B] q_{10} - A q_{20} = 0 \\ -A q_{10} + [m(\omega_0^2 - \omega^2) - B] q_{20} = 0 \end{array} \right\} \quad (6,9)$$

Из (6,8) находим

$$\bar{q}_1 = \bar{q}_2 = \frac{C}{m\omega_0^2 - A - B} = q. \quad (6,10)$$

Таково вызванное ван-дер-ваальсовыми силами смещение равновесного расстояния. Для разрешимости второй системы (однородные уравнения) необходимо, чтобы детерминант системы равнялся нулю

$$\left| \begin{array}{cc} m(\omega_0^2 - \omega^2) - B & -A \\ -A & m(\omega_0^2 - \omega^2) - B \end{array} \right| = 0 \quad (6,11)$$

или

$$m^2\omega^4 - 2(m^2\omega_0^2 - mB)\omega^2 - A^2 + m^2\omega_0^4 - 2mB\omega_0^2 = 0 \quad (6,12)$$

и

$$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{B}{m} \pm \frac{\sqrt{A^2 + B^2}}{m}. \quad (6,13)$$

Обозначив $\omega_0 - \frac{B}{m} = \omega'^2$ и $A^2 + B^2 = D^2$, имеем

$$\omega^2 = \omega'^2 \pm \frac{D}{m}; \quad \omega = \sqrt{\omega'^2 \pm \frac{D}{m}} \quad (6,14)$$

и считая $\frac{D}{m} \ll \omega'^2$, приближенно

$$\omega = \omega' \pm \frac{1}{2} \frac{D}{m\omega'}; \quad (6,15)$$

считая $\frac{B}{m} \ll \omega_0^2$, имеем

$$\omega' = \omega_0 - \frac{1}{2} \frac{B}{m\omega_0}. \quad (6,16)$$

Окончательно

$$\omega = \omega_0 - \frac{1}{2} \frac{B}{m\omega_0} \pm \frac{1}{2} \frac{D}{m\omega'}, \quad (6,17)$$

и

$$q = \frac{C}{m\omega_0^2 - A - B}. \quad (6,10')$$

Для многих молекул мы получаем опять те же три эффекта, что и в расчетах Бухгейма: 1. Смещение центра полосы, определяемое

$$\delta\omega = \frac{1}{2} \frac{B}{m} \omega_0. \quad (6,18)$$

2. Расширение полосы

$$\Delta\omega = \frac{D}{m\omega'} \quad (6,19)$$

и 3. Изменение равновесного расстояния, определяемое (6,10)я. Оценим численно эти эффекты. Как A , так и B и C складываются аддитивно из членов, характерных для трех видов ван-дер-ваальсового взаимодействия, которые мы обозначим индексами o , i , d . Проведем расчет опять-таки для молекулы HCl с $\omega_0 \approx 5,4 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$ и $m \approx 1,7 \cdot 10^{-24} \text{ г}$. Расстояние между молекулами в жидкости R при наиболее плотной упаковке $\cong 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $I \cong 10 \text{ эВ} \cong 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$, $T = 300^\circ$. Значения $\delta\omega$, $\Delta\omega$ и $\bar{q}$ будут определяться величинами $\frac{\partial \mu}{\partial q}$, $\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}$, $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$, $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}$. Для этих производных берем прежние порядки величин. Расчет дает одинаковые порядки величины как для $\delta\omega$, так и для $\Delta\omega$, а именно: Для ориентационного взаимодействия

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \sim 0,04\% \text{ при } \frac{\partial \mu}{\partial q} = 1,10^{-10}; \quad \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \sim 1\% \text{ при } \frac{\partial \mu}{\partial q} = 5 \cdot 10^{-10};$$

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \sim 4\% \text{ при } \frac{\partial \mu}{\partial q} = 1 \cdot 10^{-9}.$$

Те же порядки величин ω_0 для $\frac{\delta\omega}{\omega_0}$.

Для индукционного взаимодействия

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \sim 0,02\% \text{ даже при } \frac{\partial\mu}{\partial q} = 1 \cdot 10^{-9}$$

и для дисперсионного взаимодействия

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \sim 0,005\% \text{ при } \frac{\partial\mu}{\partial q} = 1 \cdot 10^{-9}.$$

Что касается величины $\bar{q}$, то ее значения очень малы, а именно

$$q_0 \sim 10^{-11} \text{ см}; \quad q_i \sim 10^{-13} \text{ см}; \quad q_d \sim 10^{-13} \text{ см},$$

$\frac{\partial\mu}{\partial q}$, вероятно, больше $1 \cdot 10^{-10}$ и несомненно меньше $1 \cdot 10^{-9}$. Мы видим, что заметный эффект, достигающий порядка процента от значения частоты, получается лишь при ориентационном взаимодействии, несмотря на то, что энергия дисперсионного взаимодействия значительно выше. Это объясняется тем, что дипольный момент сильнее меняется с q , чем поляризуемость, а именно значениями производных определяются величины $\Delta\omega$ и $\delta\omega$. Опыт пока-

ТАБЛИЦА 3

Вещество	ω_0 (см ⁻¹)		$\delta\omega$	%	$\mu \cdot 10^{18}$	Примечание
	газ	жидкость				
H ₂	4162	4149	13	0,3	0	в газе наблюдались лишь 2 частоты частоты полностью симметрических колебаний
N ₂	2331	2326	5	0,2	0	
O ₂	1555	1550	5	0,3	0	
N ₂ O	1286	1282	4	0,3	0,14	
	2229	2223	6	0,3		
SnCl ₄	367	368	-1	0	0	
	400	403	-3	0	0	
PCl ₃	523	511	12	2,3	1,1	
AsCl ₃	422	405	17	4,0	2,1	
AsBr ₃	287	276	11	4,0	1,63	
SbCl ₃	382	355	27	7,0	3,1—4,6	
SF ₆	772	776	-4	0	0	
H ₂ S	2615	2576	39	1,5	0,93	
HCl	2886	2770	116	4,0	1,04	
HBr	2558	2466	92	3,6	0,79	
HJ	2233	2165	68	3,1	0,38	
SO ₂	546	526	20	4,0	1,61	
	1152	1146	6	0,5		
	1361	1340	21	1,4		

зывает, что действительно раман-линии дипольных жидкостей шире, чем у бездипольных. Смещение частоты при переходе от газа к жидкости так же более значительно у дипольных веществ. Здесь будет уместно привести таблицу раман-частот в жидком и газообразном состоянии (табл. 3). Мы видим, что смещения особенно велики у дипольных веществ, причем они тем больше, чем выше дипольный момент. Для молекулы HCl эффект достигает 4% от значения частоты, что превышает в несколько раз вычисленный нами эффект ($\frac{\partial \mu}{\partial q}$ для HCl , несомненно, меньше $5 \cdot 10^{-10}$), хотя их порядки величин совпадают. Подобное расхождение понятно. Как расчет Бухгейма, так и наш расчет являются весьма грубыми и приближенными. Во-первых, самый метод принципиально неточен, так как он основывается на грубой классической теории явления. Во-вторых, сведение взаимодействия к связи между колебаниями лишь двух молекул также заведомо неправильно. Ошибка вносится и при ограничении выражения производной линейными членами. Наконец, численные оценки производных α и μ являются очень неточными. Таким образом, эти расчеты могут дать лишь порядок величины эффекта. Но ряд заключений физического характера остается правильным. Таковы общие результаты рассмотрения, дающие нам причины появления смещения, расширения линий и изменения равновесного расстояния. Физически верен вид зависимости $\Delta\omega$, $\delta\omega$ и $\bar{q}$ от производных μ и α , от ω_0 и приведенной массы молекулы. Кроме того, существенным и достоверным является тот факт, что лишь ориентационное взаимодействие может явиться причиной наблюдаемых изменений в спектре, а индукционное и дисперсионное взаимодействие ошутимого эффекта не дают. Таким образом, изложенные соображения имеют некоторую научную ценность, позволяя сделать ряд выводов о влиянии ван-дер-ваальсовых сил на раман-спектр молекулы.

В экспериментальной части своей работы Бухгейм исследовал изменения интенсивностей раман-линий бензола в бинарных смесях с циклогексаном и хлороформом, CCl_4 с ацетоном и бензолом, CHCl_3 с бензолом и циклогексаном. Ему удалось наблюдать изменения относительных интенсивностей на несколько процентов, равно как и расширения линий. Последние часто наблюдались в бинарных смесях и другими авторами.

С существованием междумолекулярных сил должны быть связаны смещение и размазывание раман-частот в бинарных смесях. Этот эффект по существу аналогичен эффекту изменения агрегатного состояния. Такие смещения удавалось фиксировать далеко не всегда — большей частью имела место аддитивность спектров. К сожалению, измерения интенсивностей и поляризации линий делались лишь в немногих случаях. Перечислим некоторые наиболее интересные работы.

Дадье и Кольрауш³¹ впервые предприняли обширное исследование бинарных смесей. Они изучали раман-спектры смесей бензола с хлороформом, уксусной и бензойной кислотой, хлороформа с эфи-

ром, метилацетатом и ацетоном, этанола с гексахлорэтаном, уксусной и бензойной кислотами, эфира с теми же веществами, уксусной кислоты с водой, нитробензола с четыреххлористым углеродом и нитрометана с метанолом. Почти во всех случаях имела место аддитивность спектров в пределах ошибки опыта (до 5 см^{-1}). Однако в смесях с карбоновыми кислотами наблюдались слабые, но заметные изменения, в особенности частот, относящихся к группе $\text{C}=\text{O}$, — составной части молекулы, обладающей наиболее значительным дипольным моментом. Здесь имело место как смещение, так в некоторых случаях и расщепление частоты. Например, частота 1669 см^{-1} чистой уксусной кислоты принимает в эквимолекулярной смеси с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ значение 1706 см^{-1} , а с C_6H_6 — 1656 см^{-1} , падающие при повышении температуры до 16° и до 1641 см^{-1} . В смеси с эфиром появляются две частоты: 1664 и 1750 см^{-1} . Однако в смеси уксусной кислоты с таким дипольным веществом, как пиридин, имеет место полная аддитивность ³². Мы вернемся еще к уксусной кислоте в § 7.

Бродский, Зак и Безуглый изучали спектры AsCl_3 в C_6H_6 , CCl_4 и спиртах ³³. Найденные изменения слишком малы, чтобы им можно было приписать какое-либо определенное значение. Это подтверждается также работой

ТАБЛИЦА 4

HCl

Газ 1 ат ³⁶ . . .	2885 см^{-1}	Ширина 35 см^{-1}
Жидкость ³⁷ . . .	2776 „	„ 45 см^{-1}
Растворы 0,2 м в ³⁸ :		
SiCl_4	2860 „	
PCl_3	2824 „	
CHCl_3	2826 „	
CH_3COCl	2804 „	
SO_2	2798 „	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	2797 „	
Твердый ³⁹	2763 „	„ 40 см^{-1}

Сопоставим данные в табл. 4.

Симон и Фехэр ⁴⁰ исследовали раман-спектры диоксиана в смесях с H_2O , H_2O_2 , CCl_4 , CH_3CN , NH_2CH_3 , HCN , NH_3 , HCl , PCl_3 , AsCl_3 . Заметные смещения им удалось наблюдать лишь в наиболее дипольных растворителях H_2O и H_2O_2 . Ряд работ был посвящен растворам в спиртах. Кришнамурти ⁴¹ нашел, что в смеси с водой частота $\nu(\text{C}-\text{O})$ метанола понижается с 1034 до 1018 см^{-1} ($\sim 1,5\%$). Аналогичные эффекты наблюдались Губо ⁴² при растворении в спирту LiClO_4 и Воге ⁴³ при растворении LiBr . С этанолом эффект значительно слабее. Гиббен ⁴⁴ нашел, что ZnCl_2 в метанольном растворе понижает частоту $\nu \text{C}-\text{O}$ с 1034 до 1012 см^{-1} (на 2%) и повышает частоты CH_3 -группы с 2835 до 2844 см^{-1} , что объясняется облег-

чением колебаний этой группы. Результаты Гиббена находятся в хорошем соответствии с нашими данными, показывающими, что добавление HCl к метанолу приводит к значительному понижению частоты ν (C—O) (с 1034 до 1000 см^{-1} , $\sim 3,3\%$) и к большому ее расширению. Частоты CH_3 -группы повышаются на 15—20 см^{-1} . С этанолом такого эффекта нет, но большое расширение линий имеет место и в этом случае. Нами был исследован ряд бинарных смесей с NH_3 , SO_2 и пиридином. Спектры растворов в аммиаке

ТАБЛИЦА 5
 $\text{Hg}(\text{CN})_2$

	Частоты (см^{-1})	
	$\text{Hg}-(\text{CN})_2$	C—N
Кристалл ⁴⁷	275	2192
Насыщенный водный раствор ⁴⁸	260	2194
Раствор в CH_3OH ⁴⁹ . . .	—	2204
Раствор в NH_3 $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$. . .	—	2164
Раствор в NH_3 $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 23\text{NH}_3$. . .	—	2163
Раствор в пиридине . . .	260	2180

таких веществ, как NH_4NO_3 , NH_4CNS ⁴⁵, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ⁴⁶, показали, что здесь имеет место значительное междумолекулярное взаимодействие, сопровождающееся как смещениями частот NH_3 , так и изменениями частот $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и CNS' -иона. Сопоставляя данные наши и других исследователей относительно $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в различных растворителях, получаем следующую табл. 5.

Мы видим, что частота CN-группы очень зависит от растворителя. Что касается SO_2 , то оно было исследовано нами в жидком виде в смесях с CCl_4 и CHCl_3 (аддитивность), с BCl_3 (химическая реакция) и с $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ⁵⁰. В последнем случае взаимодействие выразилось в понижении частоты ν (C—O) с 920 до 908 см^{-1} и в повышении частот CH_3 -группы. Взаимодействие, несомненно, ориентационное (см. ниже).

Перечень работ можно было бы и продолжить, однако это не представляется нам необходимым.

В этом параграфе мы говорили о тех случаях междумолекулярного взаимодействия, при которых не образуются определенные молекулярные соединения и новые связи. Иными словами мы ограничились рассмотрением возможных изменений уже существующего спектра без появления новых линий. Далее мы разберем возможность образования молекулярных соединений, явление ассоциации и связанные с ним вопросы.

§ 7. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И РАМАН-ЭФФЕКТ

До сих пор речь шла о междумолекулярном взаимодействии, не приводящем к образованию устойчивых продуктов. Между тем,

как ван-дер-ваальсовы силы, так и другие виды связи—обменная, кулоновская, водородная—могут привести к образованию прочих продуктов взаимодействия уже насыщенных молекул. Такие молекулярные соединения оказываются имеющими весьма определенный состав—подчиняются стехиометрическим соотношениям^{51, 52}. Формально такого рода соединения истолковываются в химии несколькими способами.

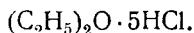
Рассмотрим параллельно продукты присоединения HCl к аммиаку и диметиловому эфиру—хлористый аммоний и оксониевое соединение диметилаэфира



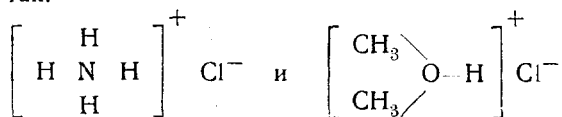
Наиболее примитивным является представление об увеличении валентности того или иного атома при взаимодействии с насыщенными молекулами. Указанные соединения прежде изображались таким способом



Азот повышает свою валентность с трех до пяти, а кислород с двух до четырех. Все валентности считаются равноправными; межмолекулярное взаимодействие в этой картине сопряжено с появлением новых химических связей с энергией порядка сотни калорий. Однако, не говоря уже о прочих фактах, противоречащих такому взгляду (см. ниже), следует уже сейчас отметить, что целый ряд молекулярных соединений не может быть уложен в такую схему, таковы, например, все аномальные оксониевые соединения типа



Вторым способом является распространение на молекулярные соединения представлений Вернера о координационных связях, с успехом примененных им к комплексным соединениям⁵³. В этом случае связь отличается от обычной химической именно тем, что центральный атом, повышая свою валентность, приобретает заряд. Энергия связи здесь того же порядка, что и в обычных соединениях и связь создается за счет тех же сил—обменных, кулоновских и поляризационных. Формулы наших соединений при этом запишутся так:

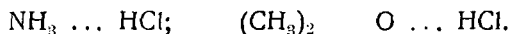


с четырехвалентным азотом и трехвалентным кислородом. Такие вещества должны вести себя, как ионные соединения, в частности хорошо проводить ток в расплавленном состоянии. Надо сказать, что возможность образования таких соединений следует непосредственно из квантовомеханических соображений, согласно которым

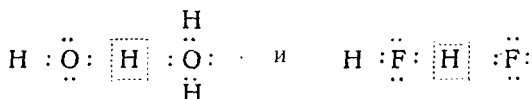
азот может быть гомеоплярно четырехвалентным и одновременно одновалентным гетероплярно. Кислород может быть трехвалентным гомеоплярно и одновалентным гетероплярно ⁵³.

Мы знаем что для NHCl_4 координационная формула больше отвечает фактам, чем формула с пятиявалентным азотом. Однако, представление о всяком молекулярном соединении, как о соединении комплексном, неправильно. В частности, как это будет показано ниже, такая формула непригодна для $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$.

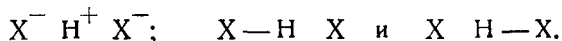
Третьим способом представления молекулярных соединений является введение понятия о новом виде сил междумолекулярного взаимодействия, более слабых, чем обычные валентные силы. Изображая эти силы пунктирной линией, запишем формулы хлористого аммония и хлористоводородного диметилэфира так:



В этих случаях связь является либо чисто ван-дер-ваальсовой, либо водородной. Вкратце охарактеризуем эту последнюю. Уже давно было известно, что особенно сильная ассоциация имеет место в водородосодержащих жидкостях — в воде, плавиковой кислоте, в карбоновых кислотах и спиртах. В настоящее время приобретает все большую достоверность объяснение ассоциации водородосодержащих веществ при помощи водородной связи. Понятие водородной связи было введено Латимером и Родебушем ⁵⁴ в 1920 г. Ввиду особого положения водорода в менделеевской системе — ввиду отсутствия у него внутренних электронов и малого атомного радиуса, водород способен помещаться между двумя атомами, такими, как кислород, азот, фтор, и осуществлять новый вид связи. В рамках октетной теории Льюиса формулы ассоциированных молекул воды и плавиковой кислоты изобразятся следующим образом:



Родебуш ⁵⁵ указывает, что можно формально рассматривать водородную связь как координацию с протоном. Координационное число протона при этом равно двум. Водородная связь имеет место лишь между атомами O, N и F, и энергия ее не превышает 6—8 кал. Расстояние между двумя кислородами, соединенными H, меньше их атомного диаметра и равно 2,6 Å. Расчеты, произведенные Джиллетом и Шерманом ⁵⁶ для энергии взаимодействия двух молекул HCOOH , дающих ассоциационное бинарное соединение (опытная величина энергии 14,125 кал ⁵⁷, для уксусной кислоты 13,790 ⁵⁸), приводят к представлению в водородной связи как о суперпозиции трех видов взаимодействия:



Следовательно, водородная связь складывается из полярного и неполярного взаимодействия. Два последних состояния формально можно

описать как обмен водородом. Помимо водородной связи, осуществляемой одним атомом водорода, помещенным между атомами O, N, F, Берналь и Миго^{58a} рассматривают связь, осуществляемую между двумя гидроксилами. В случае гидроксильной связи расстояние между двумя кислородами порядка $2,7 - 2,9 \text{ \AA}$, а энергия связи около 5 кал . Очевидно, что и здесь мы встречаемся с водородной связью, но ослабленной благодаря электростатическому отталкиванию двух атомов водорода. Гидроксильной связью объясняется в частности явление ассоциации спиртов.

Задачей физических методов исследования — таких, как измерение дипольных моментов, изучение эффекта Керра, спектров поглощения и, наконец, раман-эффекта, является определение природы межмолекулярной связи в молекулярных соединениях — решение вопроса о том, какова энергия и характер межмолекулярной связи. Мы уже говорили, что есть основания думать, что побочные (не химические и не координационные) связи получаются за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия — ориентационного, индукционного и дисперсионного⁵⁹ или за счет водородной связи. Так, для молекулярных соединений тринитробензола с ароматическими углеводородами Бриглеб с сотрудниками^{60, 61, 62} предполагают индукционное взаимодействие — дипольная нитро-группа поляризует облако p -электронов углеводорода. Бриглеб и Шаховской⁶⁰, изучая отклонение коэффициента поглощения от аддитивности и ход его с температурой, находят для таких соединений теплоту связи около $1 - 2 \text{ кал}$ и лишь в отдельных случаях $3 - 4 \text{ кал}$. Взаимодействие между дипольными молекулами может идти с уменьшением среднего дипольного момента при антипараллельной ориентации диполей или с увеличением момента, когда диполи становятся в хвост друг другу. Аномально высокие значения моментов вплоть до 9 единиц Дебая были найдены Улихом и сотрудниками⁶³ для молекулярных соединений AlCl_3 , SnCl_4 и BeCl_2 с органическими молекулами. Эти значения аномальны и могут быть объяснены лишь сильной деформацией образующегося комплекса. Спектроскопически образование молекулярных соединений в ряде случаев обнаруживается непосредственно по появлению окраски соединения двух неокрашенных молекул. Такое смещение полосы поглощения в более длинноволновую часть спектра называется явлением галохромии. Так например, хингидрон, получающийся из бесцветных хинона и гидрохинона, окрашен в темно-зеленый цвет. Явление галохромии имеет место и для многочисленных неорганически-органических соединений, таких, как соединения SnCl_4 и др.

Молекулярные соединения часто могут быть выделены в кристаллическом виде; многие из них являются весьма устойчивыми, сохраняя индивидуальность и в парах. Так например, двойные молекулы уксусной кислоты диссоциируют лишь при довольно высокой температуре, а реакция образования простейшего оксониевого соединения — уже упомянутого соединения диметилового эфира с хлористым водородом — идет в парах практически мгновенно, как

это показано Сыркиным и Гладышевым. Эти обстоятельства обычно заставляют химиков приписывать в таких соединениях повышенную валентность связующим атомам и говорить о таких соединениях, как об обычных молекулах. Между тем факт относительной устойчивости молекулярного соединения ничего еще не говорит об энергии связи и величине упругой постоянной связи. Подлинная природа таких соединений может быть изучена лишь при помощи прямых физических методов исследования, среди которых раман-спектроскопия является весьма эффективной.

До настоящего времени опубликованы лишь единичные работы по раман-эффекту, посвященные молекулярным соединениям. Одновременно и независимо были предприняты раман-спектроскопические исследования оксониевых соединений нами и Сыркиным и Бриглемом и Лауппе. В первой своей статье ⁶⁴ эти последние приводят данные о спектрах соединений $(C_2H_5)_2O \cdot HBr$ и $(C_2H_5)_2O \cdot SnCl_4$. При комнатной температуре быстро идет реакция бромирования и спектра молекулярного соединения наблюдать не удалось. При температуре -40° спектр эфира сильно меняется (табл. 6). Несмотря на большой избыток HBr , наблюдалась лишь слабая полоса $2100-2200\text{ см}^{-1}$, очевидно принадлежащая HBr , связанному с молекулярным соединением $(C_2H_5)_2O \cdot HBr$ силами побочной валентности. Молекула HBr является в этих условиях, очевидно, сильно деформированной, так как частота газообразного HBr — 2558 см^{-1} , а жидкого— 2487 см^{-1} ³⁷. Как показывает наш расчет (см. выше), такое смещение и размазывание полосы может быть вызвано ориентационными силами. Данные Бриглеба и Лауппе относительно полосы 3394 ± 32 , характерной для OH -связи, по их собственному признанию являются сомнительными.

В спектре соединения $(C_2H_5)_2O \cdot SnCl_4$, которое эти авторы изучали в расплавленном состоянии при $100^\circ C$, им не удалось наблюдать каких-либо изменений. Напротив, такие изменения имели место в бензольном растворе комплекса. Эти данные были получены однозначно лишь во второй части работы Бриглеба и Лауппе ⁶⁵ и будут изложены нами в § 9. В этой же статье ими приводятся данные для спектра расплавленного $(C_2H_5)_2O \cdot AlCl_3$ (табл. 6). Здесь также имеют место значительные изменения спектра эфира. Частоты 310(8) и 534(6) принадлежат, очевидно, молекуле $AlCl_3$ ¹⁰. Как подчеркивают Бриглеб и Лауппе, изучение молекулярных соединений $AlCl_3$ может пролить свет на природу каталитической активности $AlCl_3$ и роль его при крекинге.

Для соединения $(C_2H_5)_2O \cdot HCl$ Бриглеб и Лауппе не дают каких-либо данных. Очевидно, им не удалось наблюдать отклонения от аддитивности. Это подтверждается также нашей работой. Автором этой статьи и Я. К. Сыркиным были исследованы раман-спектры смесей диметилового эфира с HCl и с HBr и диэтилового эфира с HCl ⁶⁶. Оказалось, что спектр $(CH_3)_2O \cdot HCl$ не содержит новых линий по сравнению со спектром чистого эфира и что имеют место лишь небольшие смещения частот. Наибольшее смещение имеет

место для частоты $\nu(\pi)$ симметрического колебания кислорода относительно метильных групп с 920 см^{-1} до 890 см^{-1} . Это становится понятным, если учесть, что присоединение HCl к кислороду, каким бы образом оно не осуществлялось, должно замедлить колебания кислорода и одновременно облегчить колебания в метильных группах, что действительно имеет место.

Три из 5 частот CH_3 -группы оказываются в смеси с HCl несколько повышенными. Полное отсутствие новых частот и значительных изменений в спектре противоречит представлению о повышении валентности кислорода в оксониевом соединении. Этим представлениям противоречат также

данные Сыркина и Гладышева, а также Мааса и Моррисона⁴⁷, нашедших теплоту реакции $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{HCl}$, равной 6 кал. Грубый расчет показывает, что теплота образования комплекса

ТАБЛИЦА 6 *

Частоты в см^{-1}

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{HBr}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{AlCl}_3$
		310 (8)
435 (5)	406 (5)	406 (10)
500 (1)	573 (1)	534 (6)
	678 (1 s.b.)	{ 625 (4)
		{ 690 (2 b.)
841 (5)		823 (3)
934 (0)	920 (0)	891 (4)
1026 (1)	996 (4 b.)	1054 (4)
1144 (1)	1137 (0)	1206 (1)
1286 (9)	1270 (1)	1262 (2)
1459 (6 b.)	1459 (6 b.)	1450 (5 b.)
2866 (8)	2866 (0)	
2933 (10)	2940 (10)	2901 (10)
2978 (10)	2984 (10)	2976 (10)
	3394 $\pm$ 32? (0)	
	2100—2200 (0)	

ТАБЛИЦА 7 **

Частоты в см^{-1}

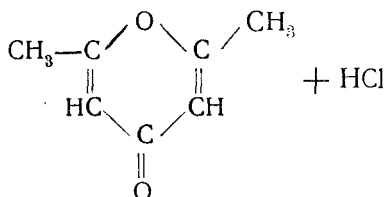
Значения частот	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$
$\nu(\text{CH}_3)$ {	2988 s. st.	3003 st. b.	2996 st.
	2947 st.	2953 m. b.	2952 m.
	2908 st.	2923 m.	2919 m.
	2868 st. b.	2875 m.	2868 m.
$\delta(\text{CH}_3)$ {	2813 s. st.	2829 s. st.	2821 st.
	1448 m. b.	1449 m. b.	1453 st. b.
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$ { $\nu(\sigma)$	1095 s. s.	1081 s. s.	1088 s.
	$\nu(\pi)$ 920 st.	891 st. b.	908 st.
	$\delta(\pi)$ 408 s. s.	418 s.	411 s.

* В скобках — интенсивности: b. — широкая, s. b. — очень широкая.

** s. st. — очень интенсивная, st. — интенсивная, m. — средняя, s. — слабая, s. s. — очень слабая, b. — широкая линия.

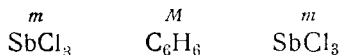
с четырехвалентным кислородом, равная сумме теплот образования ОН и ОСл связей минус теплота образования НСл, имеет существенно иной порядок величины: она примерно в 10 раз больше. Равным образом следует отклонить представление о трехвалентном кислороде, ибо, с одной стороны, повышение валентности должно было бы сопровождаться появлением новых разрешенных линий в раман-спектре, с другой — полученное нами для $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ низкое значение электропроводности показывает, что нельзя рассматривать это вещество как расплавленную соль. Как отсутствие новых линий, так и значение теплоты образования позволяют думать, что взаимодействие в этом случае осуществляется за счет водородной связи. Интересно, что смещения частот в тех же направлениях, хотя и несколько меньшие, имеют место, по нашим измерениям, в молекулярном соединении $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ с SO_2 , образующемся, очевидно, за счет ориентационных сил ⁵⁰. Сопоставим все эти данные в табл. 7.

Значительный интерес представило бы спектроскопическое изучение оксониевых соединений пиринового типа, например соединения диметилпирона с НСл



Это позволило бы выяснить, к какому кислороду преимущественно присоединяется НСл — к эфирному или к карбонильному.

Ашкинази и Курносовой удалось наблюдать образование молекулярного соединения $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{SbCl}_3$ ³⁵. Помимо неизменных частот бензола и треххлористой сурьмы, они находят две частоты 477 и 1236 см^{-1} . Если приписать молекулярному соединению строение



и рассчитать по формулам Дадье и Кольрауша ⁶⁸ одну из частот, считая другую (1236 см^{-1}) известной, то получается хорошее совпадение численных значений (470 вместо 477 см^{-1}). Однако, к результатам этой работы следует относиться с осторожностью, так как высокое значение частоты 1236 см^{-1} при такой большой величине колеблющихся масс свидетельствует о высоком значении упругой константы связи, маловероятном для молекулярного соединения. Кроме того, отсутствие каких-либо изменений в спектрах C_6H_6 и SbCl_3 при наличии высоких частот новых связей также не подтверждает выводов авторов этой работы.

Еще один пример раман-спектроскопического изучения молекулярных соединений дает работа Лейтмана и Ухолина ⁶⁹ об уккус-

ной кислоте. Эти авторы нашли, что интенсивность частоты 622 см^{-1} в спектре уксусной кислоты падает при понижении концентрации $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ в водном растворе сильнее, чем у других частот. Это заставляет предполагать, что мы имеем здесь дело с частотой междумолекулярных колебаний двух молекул $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ относительно друг друга в их ассоциированном двойном соединении. Такое соединение по всем данным создается за счет двух водородных связей (энергия взаимодействия $13,79\text{ кал}$), причем имеет место либо симметрическая конфигурация (рис. 3), либо такая конфигурация, в которой четыре кислорода образуют тетраэдр. Можно было бы ожидать, что при разбавлении кислоты частоты $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ связей изменятся благодаря уничтожению водородной связи. Однако, выбор растворителя является неудачным — вода сама содержит водородные (гидроксильные) связи, и освобожденная молекула уксусной кислоты может вступить во взаимодействие с водой. Результаты, полученные при повышении

температуры, были бы более однозначными. Джиллет и Даниэльс

ТАБЛИЦА 8

 CH_3COOH

	25°	172°
ν_1	2985	2985
ν_2	1740	1786
ν_3	1435	1398
ν_4	1296	1288
ν_5	1190	1185

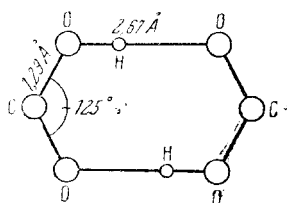


Рис. 3.

изучали инфракрасный спектр уксусной кислоты при температуре в 25 и в 72°C. Они нашли следующие изменения (табл. 8) ⁷⁰. Можно представить графически колебания бинарных и отдельных молекул следующим образом (рис. 4). Активные в инфракрасном спектре колебания димера ω'_2 , ω'_3 и ω'_5 соответствуют колебаниям мономера ω_2 , ω_3 , ω_5 . Расчет показывает, что $\omega'_5 \cong \omega_5$, как это имеет место и на опыте. Неизменная частота ν_1 принадлежит CH связи. Что касается отнесения частоты 622 см^{-1} к междумолекулярным колебаниям, то этому противоречат данные, полученные К. П. Годиной в нашей лаборатории. Частота 622 см^{-1} не исчезает и не ослабляется в смеси $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ с HCl состава 1:1, хотя здесь можно было ожидать образования ионов $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2)^+$ и Cl^- с разрывом водородной связи. Окончательное решение вопроса может быть получено лишь на основе более обширного экспериментального материала.

С вопросом о природе соединений молекул с молекулами тесно связаны вопросы соединения молекул с ионами. Простейшим примером является сольватированный протон — ион гидроксония H_3O^+ в воде, ион аммония NH_4^+ в аммиаке и протон, к которому присоединено

больше одной молекулы растворителя $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, $[\text{H}(\text{NH}_3)_n]^+$ ^{45, 96}. В частности в нашей работе⁴⁵ о раман-спектрах растворов NH_4NO_3 и NH_4CNS в аммиаке показано, что ион аммония в аммиаке те-

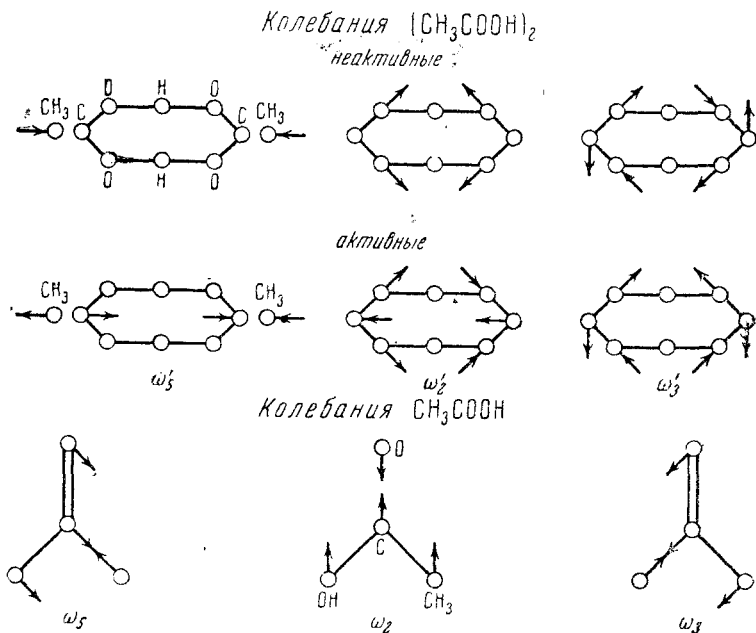


Рис. 4.

ряет свою индивидуальность, присоединяя еще одну или две молекулы аммиака. Наряду с молекулярными соединениями, образован-

ТАБЛИЦА 9

Цианиды

Вещество	Частота координ. связи	Частоты CN
K [Cu(CN) ₂]	239 st. 855 s.	2110
K [Ag(CN) ₂]		2134 st.
K ₂ [Ni(CN) ₃]		2142 st.
K ₂ [Zn(CN) ₄]		2055 s. 2149 st.
K ₂ [Cd(CN) ₄]		2140 s. b.
K ₂ [Hg(CN) ₄]		2149 s. b.
K ₂ [Ni(CN) ₄]		2144 st.
K ₂ [Cu(CN) ₄]		2090 st. 2176 s. s.
K ₃ [Cr(CN) ₆]		782 st. 2137 s.
K ₃ [Co(CN) ₆]		340 st. 2070 st. 2144 st.
K ₃ [Rh(CN) ₆]	593 s.	2149 st.
K ₄ [Cr(CN) ₆]	619 s.	2130 st.
K ₄ [Fe(CN) ₆]	281 s. s.	2051 st. 2092 st. 2153 s. 2195 s.
K ₄ [Ru(CN) ₆]		2068 st. 2107 m.

ными ван-дер-ваальсовыми и полухимическими силами (водородная связь), остановимся, полноты ради, на комплексных соединениях. Здесь, как это уже указывалось выше, мы имеем дело с силами, по величине и характеру аналогичными силам в обычных молекулах — обменным, кулоновским и дисперсионным. Раман-эффекту комплексных соединений посвящено большое число работ. Интерес

ТАБЛИЦА 10
Галоидосодержащие комплексы

Вещество	Частоты координац. связи					
K_2HgCl_4	266 <i>st.</i>					
$(NH_4)_2HgCl_4$	273 <i>st.</i>					
K_2HgBr_4	166 <i>st.</i>					
K_2HgJ_4	126 <i>s.</i>					
K_2CdBr_4	160					
Na_2CdJ_4	109					
$(NH_4)_4ZnCl_6$	274					
H_2SnCl_6	154 <i>st.</i>	235 <i>m.</i>	313 <i>s. st.</i>			
Li_2SnCl_6	159 <i>m.</i>	234 <i>m.</i>	314 <i>st.</i>			
$MgSnCl_6$	157 <i>m.</i>	237 <i>m.</i>	320 <i>st.</i>			
H_2SbCl_6	172 <i>st.</i>	277 <i>st.</i>	337 <i>s. st.</i>	419 <i>s.</i>	605 <i>s. s.</i>	
H_2SiF_6	—	—	—	—	649 <i>st.</i>	

представляют как изменения частот молекул, находящихся в координационной сфере, так и самая частота координационной связи. Сопоставим данные, полученные для ряда комплексных соединений различными авторами (Дамашун⁷¹ и др., табл. 9, 10 и 11).

ТАБЛИЦА 11
Аммиакаты

Вещество	Частоты координац. связи	Частоты аниона	Частоты NH_3		
$Ag(NH_3)_2Cl$	—		3228 <i>m.</i>	3308 <i>st.</i>	3396 <i>st.</i>
$Cu(NH_3)_4Cl_2$	419				
$Cu(NH_3)_4SO_4$	410 <i>s.</i>	977 <i>st.</i>	3173	(3309)	
$Zn(NH_3)_4Cl_2$	418 <i>st.</i>		3183	3274, 3307	
$Zn(NH_3)_6SO_4$	428 <i>st.</i>	979 <i>st.</i> 1110 <i>s.</i>	3193 <i>st.</i>	3268 <i>m.</i>	
$Cd(NH_3)_6Cl_2$	340 <i>st.</i>			3287, 3327	
$Ni(NH_3)_6Cl_2$	—			3386,	3374
$Co(NH_3)_6Cl_3$	482,570				

В первой половине таблицы единственная частота для каждого соединения принадлежит полносимметрическому колебанию. Мы

видим, что частоты координационной связи аниона почти не зависят от катиона. Нами получены данные для H_2SiF_6 ⁷² (табл. 10) и для $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ ⁴⁵ (табл. 11).

Матье ⁷³ изучал платиновые и родиевые комплексы с аммиаком и этиленом. Комплексные частоты получались настолько интенсивными, что удалось изучить даже их поляризационные свойства. В полном согласии с теорией Плачека, Матье находил наиболее интенсивными частоты полносимметрических колебаний, наименее деполаризованные. Для последнего комплекса, приведенного в табл. 12,

ТАБЛИЦА 12

Вещество	Группа симметрии	Частота в см^{-1}	Свойства
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	D_{4h}	505	Малая деполариз. полносимметр.
$[\text{Pt en}_2]\text{Cl}_2$	V_h	525 225	Интенсивн. поляр. слабая
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	O_h	475 390 560	Интенсивн.
$[\text{Pt en}_3]\text{Cl}_4$	D_3	250 439 550 960	Симметр.

ему удалось получить все 4 частоты, следующие по теории для симметрии пирамиды D_3 . Эти факты лишний раз подтверждают направленный характер координационных связей.

Кроме того, Дамашун и другие авторы исследовали комплексные молибдаты, вольфраматы и др. Сюда же следует отнести нашу работу по раман-спектру иодистого тетраэтиламмония ¹¹. Мы нашли для полносимметрического колебания тетраэдрического иона $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ частоту 667 см^{-1} .

§ 8. РАМАН-ЭФФЕКТ И СТРУКТУРА ЖИДКОСТИ

За последние годы точка зрения науки на природу жидкого состояния изменилась существенным образом. Если ранее сближали жидкость с газом, исходя из возможности непрерывного перехода между этими двумя состояниями, то теперь, несмотря на принци-

пиальную невозможность непрерывного перехода от жидкости к твердому телу (благодаря отсутствию анизотропии в жидкости), теория развивается в сторону сближения жидкости с кристаллом. Именно, результаты исследований, предпринятых современными физическими методами, такими, как рентгенография и раман-эффект, привели к появлению нового взгляда на жидкость. Согласно этим представлениям, большинство жидкостей может быть сближено с кристаллами в том смысле, что молекулы в жидкости расположены относительно друг друга не вполне беспорядочно. Как показал Дебай ⁷⁴, кривая рассеяния рентгеновых лучей жидкой ртутью содержит максимумы, подобные наблюдающимся при рассеянии твердым телом. Из этой кривой можно вывести, что атомы ртути (ртуть—атомная жидкость) располагаются преимущественно на расстоянии $3,3 \text{ \AA}$, а расстояния $4,4 \text{ \AA}$ они избегают. Таким образом жидкая ртуть представляет собой некоторое подобие кристалла — ее атомы расположены более или менее упорядоченно. Как пишет Берналь ⁷⁵, кривая рассеяния от жидкости есть размытая копия кривой кристалла. Он полагает, что молекулярная структура простой жидкости всегда может быть представлена статистической функцией распределения, определяемой лишь тремя переменными: средним наименьшим расстоянием между двумя молекулами, числом ближайших соседей молекулы и параметром, характеризующим иррегулярность распределения. Истинная конфигурация жидкости может быть получена из условий минимума потенциальной энергии относительно изменений междумолекулярных расстояний и минимума свободной энергии относительно изменений двух других переменных.

Исходя из этих представлений, Берналь предлагает следующую классификацию жидкостей (табл. 13).

ТАБЛИЦА 13
Типы жидких структур

Тип междумолекулярных сил		Тип молекул	
		сферическ.	несферическ.
Ненаправленные	Медленно падают с расстоянием	Жидк. металл	—
	Быстро падают с расстоянием	Жидкие благородные газы CH_4 , CCl_4 , C_6H_{12}	Жидкие парафины, бензолы и пр.
Направленные		Вода, NH_3 , глицерин и др.	Спирты с длинными цепями и кислоты

Если можно так выразиться, единичная ячейка жидкой структуры есть вся жидкость.

Особенно интересной жидкостью является вода. Здесь издавна привлекали внимание ее аномалии. Мы можем лишь кратко остановиться на природе воды, хотя количество работ, ей посвященных, и особенно работ по раман-эффекту, чрезвычайно велико.

Берналь и Фаулер⁷⁶ построили теорию структуры воды, оканчивающуюся пригодной для истолкования как электрических, так и оптических свойств воды и в частности ее раман-спектра. В основном эта теория сводится к следующему. Вода представляет собой квазикристаллическую структуру, причем характер относительного расположения молекул воды различен при различных температурах.

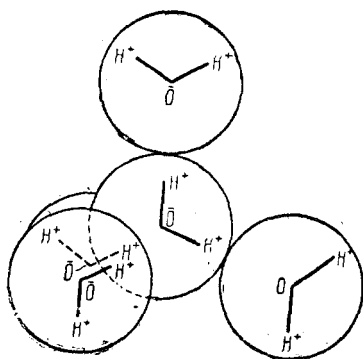


Рис. 5.

Именно возможны три модификации: 1) типа льда — тридимита (SiO_2), с четверной координацией при температурах ниже 4°C , 2) типа кварца, с четверной координацией, в интервале $4\text{—}200^\circ\text{C}$, 3) типа плотноупакованной жидкости — между 200°C и критической температурой. Конечно, переход от одной структуры к другой получается не сразу скачком, а непрерывно. Таким образом при комнатной температуре можно, например, ожидать одновременного сосуществования всех трех структур, но преимущественно кварце-

подобной. Молекулы воды, связанные гидроксильной связью, группируются тетраэдрически (рис. 5). Способность воды образовывать такого рода структуру, связана с ее геометрическим строением, в частности со значением угла H—O—H , близким к тетраэдрическому. Структура является бесконечно повторяющейся; весь объем жидкости представляет собой как бы одно целое — в этом смысле справедливо выражение Лэнгмюра, говорящего, что весь океан есть одна молекула, а ловля рыбы в нем — процесс диссоциации⁷⁷. Такая трехмерная бесконечно-повторяющаяся структура невозможна для изоэлектронного с водой аммиака, образующего лишь краткие цепи или кольца. Напротив, также изоэлектронная с водой фтористоводородная кислота может полимеризоваться бесконечно и именно при помощи водородной связи.

Раман-спектр воды интересен своим отличием от раман-спектра пара. Последний содержит в области частот OH одну характерную узкую линию с частотой около 3700 см^{-1} . В жидкой воде, в этой области наблюдается чрезвычайно широкая (шириной до 600 см^{-1}) полоса с тремя максимумами при 3220 , 3440 , 3580 см^{-1} . Повышение температуры ослабляет первый максимум, усиливая сначала второй, и затем третий и сильно сужает полосу. Так же дейст-

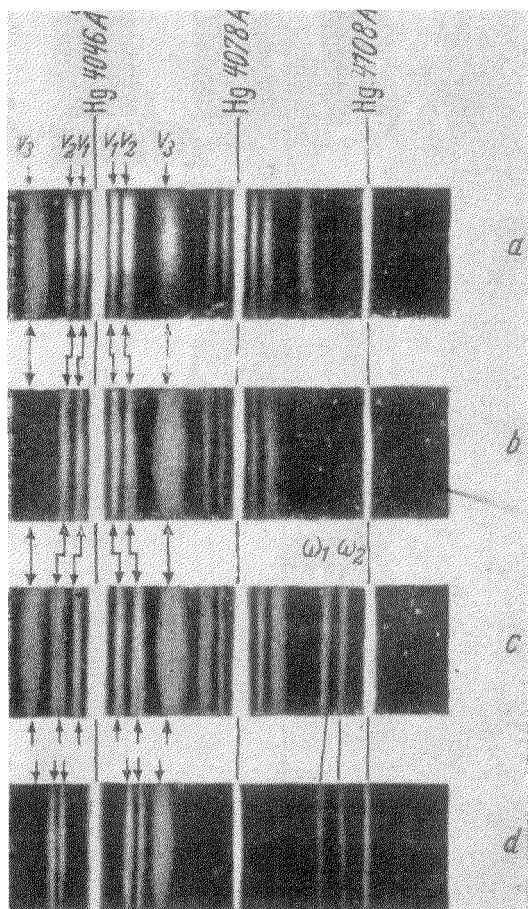


Рис. 6. Спектры рассеяния кристаллов вблизи релеевской линии Hg 4047 Å (по Вуксу, Acta Physicochimica URSS, 6, № 1, 1937), *a* — *p*-дибромбензол; *b* — *p*-бромхлорбензол, *c* — α -модификация *p*-дихлорбензола (стабильна при $t < 32^\circ \text{C}$), *d* — β -модификация дихлорбензола (стабильна при $t > 32^\circ \text{C}$).

вует добавление сильных электролитов, как это показывает изучение спектра $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, например, предпринятое Герлахом ⁷⁸ и нами. Преобладающим максимумом для льда является 3200 см^{-1} , для холодной воды— 3400 см^{-1} , для горячей— 3600 см^{-1} . Эти факты можно истолковать, исходя из теории Бернала и Фаулера, считая соответствующие частоты характерными для трех вышеперечисленных структур воды. Естественно, что добавление электролита нарушает квазикристаллическую структуру и должно действовать в том же направлении, что и повышение температуры.

Помимо размазывания полосы пара, в жидкости должны наблюдаться междумолекулярные частоты. Эта возможность исключалась классической теорией плотноупакованной жидкости, не оставляющей места определенным комплексам молекул с временем жизни, достаточным для получения узкой полосы. Классическая теория предсказывала на месте дискретных междумолекулярных линий — континуум. Наблюдаемые в действительности междумолекулярные частоты лишний раз опровергают старую теорию.

Задачей исследования посредством раман-эффекта является определить, какая из двух гипотез о жидкости правильна — микро- или квазикристаллическая ⁷⁹. Согласно первой из них междумолекулярные частоты в жидкости обязаны своим существованием большому числу микрокристаллов, плавающих в жидкости. Согласно второй гипотезе, уже изложенной выше, вся жидкость представляет собой некое подобие кристалла. Если правильна первая гипотеза, положение и ширина междумолекулярных полос должны быть одинаковыми в жидкости и в твердом теле. Согласно квазикристаллической гипотезе, эти полосы должны быть размазаны в жидкости и смещены в сторону более низких частот. Это действительно подтверждается работами Гросса и Вукса ⁸⁰.

Гросс и Вукс занимались изучением природы „крыльев“ релеевской линии — размазанных полос, сопровождающих несмещенную линию в спектре света, рассеянного некоторыми жидкостями. Существование „крыльев“ было известно достаточно давно, и явление это изучалось многими авторами, дававшими ему различное толкование. Так Бхагавантам ⁸¹ считал, что „крылья“ обязаны своим существованием вращению молекул, заторможенному в квазикристаллических группах, имеющих в жидкости. Природа явления была раскрыта Гроссом и Вуксом, показавшими, что при замораживании жидкости на месте крыльев появляются дискретные частоты, характерные для кристалла (рис. 6). Гросс и Вукс приписали эти дискретные частоты междумолекулярным колебаниям в кристаллической решетке. Однако, Бхагавантам ⁸² продолжал настаивать на своем толковании, считая, что возможность заторможенного вращения имеется и в твердом теле. С другой стороны, Сиркар ⁸³ считает, что эти частоты характеризуют не кристаллическую решетку, а междумолекулярные колебания полимеризованных групп молекул. Сиркар полагает, что наличие крыльев в жидкости является независимым фактом, указывающим на наличие вращения молекул в жидкости. Тем не менее толкование

Гросса и Вукса, находящих в своем открытии подтверждение квазикристаллической гипотезы, представляется нам единственно верным. Это лишний раз доказывается дальнейшими работами Гросса и Вукса, Вукса и Гросса и Комарова. Так Вуксу^{84,85} удалось обнаружить, что положение малых междумолекулярных частот зависит от кристаллической модификации вещества, как например, у α и β *p*-дихлорбензола (табл. 14). В то же время спектры веществ различного химического состава, но кристаллизующихся изоморфно, в области малых междумолекулярных частот оказались весьма сходными (табл. 14 — *p*-дихлорбензол, дибромбензол, бромхлорбензол). Таким образом указанные частоты, несомненно, принадлежат именно кристаллической решетке. В свою очередь то обстоятельство, что крылья релеевской линии в жидкости характеризуют именно междумолекулярные колебания, а не вращение молекул, с достаточной ясностью иллюстрируется работой Гросса и Комарова⁸⁶, снимавших раман-спектр газообразного сероуглерода при давлении в 0,5 ат. Несмотря на имеющую здесь место свободу молекулярного вращения, крылья полностью исчезли. Вся совокупность работ в этом направлении дает нам существенное и прямое доказательство квазикристаллической структуры жидкости, подтверждаемой, с другой стороны, рентгено-структурным анализом.

Что же касается междумолекулярных частот воды, то они были изучены Мага⁸⁷ и Болла⁸⁸. Мага удалось также построить теорию⁸⁹ междумолекулярных колебаний воды, исходя из представлений Бернала и Фаулера. Мага считает, что между молекулами воды действуют электрические и дисперсионные силы, а также борновское отталкивание. Мага находит энергетически наиболее выгодную конфигурацию молекул воды и вычисляет частоты колебаний тетраэдрической группировки в хорошем согласии с опытом. Именно вместо частот 60, 175, 500 и 740 см^{-1} он находит частоты 60, 166, 670 и 700 см^{-1} . Частота 570 см^{-1} , частота крутильных колебаний, либрация была получена из несколько иных соображений Берналем и Таммом⁹⁰, сводящим к различию в ее значении различия в свойствах H_2O и D_2O . В хорошем согласии с теорией Мага находится также тот факт, что частота 175 см^{-1} практически не меняется при переходе от H_2O к D_2O , в то время как остальные частоты меняются примерно в $\sqrt{2}$ раз, как это должно следовать из расчетов Мага. Сопоставим некоторые междумолекулярные частоты в следующей таблице (табл. 14).

§ 9. Симметрические соотношения

Как было изложено выше, обычные ван-дер-ваальсовы силы не создают новых связей, и при их действии мы можем ожидать не появления новых раман-линий, а лишь смещения и расширения старых. Число атомов и связей в каждой молекуле не меняется, молекула сохраняет свою индивидуальность, а с нею сохраняется и индивидуальность спектра. Однако, до сих пор мы оставляли

в стороне возможность появления новых линий даже при действии сравнительно слабых сил вследствие искажения симметрии молекулы. Однако, такая возможность существует. Она была указана независимо Бриггсом и Лауппе ⁶⁴ и нами ⁹⁴.

ТАБЛИЦА 14

Частоты междумолекулярных колебаний в см^{-1}

Вещество	Ч а с т о т ы				
C_6H_6 ⁸⁰			62		104 (p.)
$p - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ⁸⁰	20 (p.)	38 (p.)			93 (p.)
$p - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ⁹¹ (32°)		36			93
(-40°)		37,5			95
(-180°)		42			104
$p - \text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$ ⁸⁵	22,4	42,5			94
$p - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ α ⁸⁵	27,5	46,5	54,0		93
$p - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ β ⁸⁵		43,3	54,5		82
$p - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ⁸¹ (45°)		40 (2)	50 (2)		82 (2b.)
(32°)		40 (2)	50 (2)		82 (2b.)
(-180°)			55 (2)	60 (2)	105 (2b.)
C_{10}H_8 ⁸⁰		45 (p)		73 (p)	109 (p)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ ⁸⁰	22 (st. p.)	38 (s. p)		67 (s. p.)	104 (st. p)
S (ромб) ⁹²					88 (st)
S (жидк.) ⁹²					80 (s. d.)
CS_2 ⁹³				70 (s. st.)	81 (s)
P ⁹²		36 (st.)			
H_2O ⁷⁹			60 (s)	176 (m. d.)	500 (s. p.)
D_2O ⁷⁹				170 (m.)	350 (s.)
					500 (s. s.)

p — поляризованная, d — деполаризованная линии.

Ван-дер-ваальсовы силы, недостаточные для создания новых связей, способны изменить симметрию молекулы, изменив геометрическое расположение ядер или распределение сил. Всякое изменение симметрии влечет за собой изменения правил отбора поляризационных отношений и вырождения частот. Рассмотрим прежде всего три примера.

1) Молекула XY_2 . Если оба атома Y совершенно одинаковы, то молекула может иметь два рода симметрии — она может быть либо линейной либо изогнутой. Молекула CS_2 , например, линейна и принадлежит группе симметрии $D_{\infty h}$. Расчет дают в этом случае три нормальных колебания, из которых одно двукратно вырождено. Две частоты активны в инфракрасном спектре, а в раман-спектре — только одна. Однако, может случиться, что молекула XY_2 будет изогнута ассоциационными силами. Симметрия тогда перейдет в группу C_{2v} . Здесь все три нормальных колебания невырождены и разрешены как в инфракрасном, так и раман-спектре. Междумолекулярное взаимодействие имеет своим следствием снятие вырождения и обогащения спектра.

2) Молекула XY_3 . Общесимметрические соображения допускают плоскую — треугольную или пирамидальную — модель такой моле-

кулы. Плоская молекула (например BCl_3) принадлежит к группе симметрии D_{3h} и обладает четырьмя частотами. Из них две вырождены двукратно. Три частоты разрешены в раман-спектре, столько же в инфракрасном, но не все из этих частот совпадают в обоих спектрах вследствие альтернативного запрета (центр симметрии).

В результате взаимодействия с внешними молекулами атом X может быть выведен из плоскости треугольника Y_3 . Если симметрия переходит в пирамидальную, то мы получаем группу C_{3v} тригональной пирамиды, изоморфную с D_{3h} . Число частот здесь то же, но меняются правила отбора — все 4 частоты разрешены как в инфракрасном, так и в раман-спектре.

3) Молекула XY_4 . Рассмотрим тетраэдрическую молекулу (например SnCl_4 , группа симметрии T_d). Как было указано выше, она обладает четырьмя частотами, из которых одна вырождена двукратно, а две трехкратно. В инфракрасном спектре разрешены лишь эти две последних, а в раман-спектре все четыре. Вследствие ассоциационного взаимодействия центральный атом X может сместиться в направлении одной из осей XY. При этом симметрия T_d понижается до C_{3v} , и мы получаем вместо четырех шесть частот. Три из них вырождены двукратно, три невырождены. Все частоты разрешены как в инфракрасном, так и в раман-спектре. Здесь помимо изменения правил отбора играет важную роль также снятие вырождения вследствие понижения симметрии. Тот же эффект имел место в первом примере, однако там общее число частот не повышалось, так как переход от линейной молекулы к изогнутой сопровождался потерей одной степени свободы ($3N-6$ вместо $3N-5$).

Мы могли бы ожидать следующих изменений симметрии в результате ассоциации:

- а. Понижение симметрии
- б. Переход в изоморфную группу
- в. Сохранение группы
- г. Повышение симметрии.

Из простых соображений следует, что случай г. должен быть исключен, если считать число атомов и связей в молекуле неизменным. В самом деле ван-дер-ваальсовы силы состоят из трех частей, рассмотренных в § 1 этой главы — дисперсионных, ориентационных и индукционных. Величинами, определяющими направленность ван-дер-ваальсовых сил, являются поляризуемость α и дипольный момент μ . Обе величины тесно связаны с симметрией молекулы. Главные значения эллипсоида поляризуемости направлены по осям симметрии. То же относится к вектору результирующего момента. При сохранении индивидуальности молекулы, принятой нами в качестве предпосылки, симметрия может либо сохраниться (случай в.), либо смещение частицы по направлению одной из осей симметрии приведет к случаям а. и б. Случай г. — повышения симметрии — требует полной перегруппировки атомов в молекуле, что должно сопровождаться разрывом старых и образованием новых валентных

связей. Силы, нужные для этого, имеют порядок величины больший, чем ван-дер-ваальсовы.

В наиболее интересном случае *а*. — пониженные симметрии — спектр обогащается вследствие снятия вырождения. Увеличивается не только число основных частот, но и число комбинационных и обертонов. Возможное возрастание числа запретов всегда перекрывается общим увеличением числа частот. В случае *б*. — переход в изоморфную группу — число линий меняется, но лишь вследствие изменения правил отбора. Наконец, в случае *в*. — сохранение симметрии — могут измениться лишь численные значения частот и их интенсивности, но не число активных частот и их степени деполяризации.

Порядок величины возможных изменений симметрии связан, с одной стороны, с изменениями равновесных расстояний ядер $\bar{q}$, которые, как мы показали, могут быть в случае ориентационного взаимодействия порядка величины максимум 10^{-10} см, т. е. очень немногo. Однако, искажение симметрии может иметь место и при сохранении положения ядер вследствие изменения симметрии связей, так как электронное облако может значительно сместиться в результате поляризации. Эффект может быть весьма значительным и вполне наблюдаемым. Действительно, этот эффект удалось в некоторых случаях наблюдать. Бриглеб и Лауппе⁶⁵, исследуя спектры SnCl_4 в его молекулярных соединениях с метиловым спиртом и диэтиловым эфиром, нашли увеличение числа частот с 4 до 6, как это рассмотрено в третьем примере. Приведем их результаты (табл. 15).

Мы предложили истолковать изменения в спектре аммиака при переходе его от газа к жидкости, раствору, комплексному соединению как результат искажения симметрии⁴⁵. Спектр газообразного аммиака состоит из следующих частот (табл. 16), характерных для пи-

ТАБЛИЦА 15

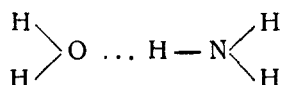
 SnCl_4

Чистое	В CH_3OH	С $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ в C_6H_6
δ_s 104 (8)	161 (3)	171 (5)
δ_a 131 (5)	218 (1) 296 (1)	253 (4)
ν_s 371 (10)	334 (10)	320 (10)
ν_a 407 (7)	404 (2) 497 (2)	395 (6)

рамидальной структуры (аммиак — пирамидальная молекула с дипольным моментом 1,5). Частота $\delta(\pi)$ расщепляется на две вследствие туннель-эффекта⁹⁷. Благодаря существованию двух положений равновесия для атома, по обе стороны треугольника H_3 азот способен осциллировать между этими двумя положениями, проходя через потенциальный барьер, и эти колебания модулируют $\delta(\pi)$ -колебание и расщепляют его частоту. Это расщепление имеет место и для других частот, но там оно меньше. Частота $\nu(\sigma)$ в раман-спектре газообразного NH_3 не наблюдается, тем не менее, она, очевидно, существует⁹⁸, так как такая σ -полоса наблюдается в инфракрасном

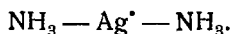
атомов водорода одной молекулы аммиака с соседними молекулами. Иными словами, водородная связь, которая здесь, несомненно, имеет место, может быть, в несколько ослабленном виде (может быть стоило бы назвать ее аммиачной связью, по аналогии с гидроксильной), осуществляется за счет одного или двух, но не всех трех водородов данной молекулы. Такая упаковка молекул, при которой носителями связи являются все три атома Н, не может осуществиться благодаря взаимному отталкиванию водородов и геометрической структуре NH_3 . Таким образом, в каждой молекуле NH_3 один из водородов становится неравноправным с двумя другими, что и выражается в переходе от симметрии C_{3v} к C_s . Одновременно в результате возникшей междумолекулярной связи должно исчезнуть расщепление частоты $\delta(\pi)$, связанное с туннель-эффектом, действительно не наблюдаемое в жидком NH_3 .

Аналогичные искажения симметрии должны осуществляться в концентрированных водных растворах NH_3 . Здесь наряду с небольшим процентом NH_4OH (частоты иона NH_4^+ в этих случаях наблюдать не удавалось), образуются комплексы типа $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$. Можно думать, что междумолекулярная связь является водородной, причем в ней участвуют опять-таки один или два, но не три водорода — вернее всего один,



что опять-таки приводит к симметрии C_s и исчезновению туннель-эффекта.

Труднее истолковать расщепление частот аммиака в комплексных соединениях^{96,45}. Мы предполагаем, что в тех случаях, когда число аммиаков в комплексном ионе велико, например в $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ или в $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, искажение симметрии осуществляется посредством взаимодействия между аммиаками, находящимися в координационной сфере, и принципиально аналогично взаимодействию в жидком NH_3 . Напротив, в тех случаях, когда число аммиаков мало, например в $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, такое взаимодействие вряд ли имеет место, так как аммиаки, вероятно, пространственно разделены ионом серебра



Здесь можно предположить, что в водных растворах молекулы воды проникают в координационную сферу и взаимодействуют с NH_3 по типу взаимодействия в водных растворах аммиака. Весьма характерно то обстоятельство, что частоты NH_3 в $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^+$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ понижены, в то время как в $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ они, как показали наши наблюдения, в пределах ошибки опыта, те же, что и в водном растворе. В комплексных ионах, кроме того, может иметь место поворот плоскости H_3 относительно соединительной линии металл — азот, опять-таки приводящий к снятию взаимодействия.

Итак, можно указать на два вида ассоциационной связи аммиака с соседними молекулами: 1) тип аммиак — аммиак, имеющий место в жидком аммиаке и в насыщенных комплексных ионах с большими координационными числами; 2) тип аммиак — вода, имеющий место в водных растворах аммиака и в комплексах с малыми координационными числами, а также в спиртовых и тому подобных растворах аммиака.

Ассоциационный характер расщепления частот NH_3 подтверждается характером изменения частот с температурой¹⁰⁴. При повышении температуры полосы жидкого NH_3 смещаются к более коротким волнам и сужаются. То же имеет место в водном растворе, причем с разбавлением эффект растет. Полоса воды в присутствии NH_3 ослабляется и исчезает.

Данные, относящиеся к обычному аммиаку, подтверждаются данными, относящимися к дейтероаммиаку. Действительно, соответствующее расщепление имеет место и в этом случае. Приведем таблицу (ср. табл. 18). Мы считаем, что расщепление в результате искажения симметрии происходит здесь по той же схеме.

ТАБЛИЦА 18
 ND_3

	Инфракрасные частоты газа ¹⁰⁵	Наблюдаемые раман-частоты газа ¹⁰⁶	Наблюдаемые раман-частоты жидкости ¹⁰⁷
$\delta(\pi)$	748	786	
$\delta(\sigma)$	1191	—	1588 (0)?
$\nu(\pi)$	2420	2420	2399 (5)
$\nu(\sigma)$	2556	—	{ 2341 (5) 2500 (3)

Подведем итоги в виде краткого резюме, хотя это и не принято делать в обзорных статьях. Мы не считаем, конечно, настоящий обзор исчерпывающим. В частности, сравнительно мало освещены такие важные и актуальные вопросы, как относящиеся к раман-спектрам воды. В связи с этим мы лишь ненадолго остановились на вопросе о водородной и гидроксильной связи. Центр тяжести обзора состоял в подробном рассмотрении влияния ван-дер-ваальсовых сил на раман-спектр как в отсутствие вызываемых этими силами искажений симметрии, так и при их наличии. С другой стороны, мы рассмотрели ряд работ, касающихся раман-спектров молекулярных соединений и комплексных соединений. Наконец, разобраны работы по раман-эффекту, относящиеся к структуре жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Smekal, *Naturwiss.*, **11**, 873, 1923.
2. H. Kramers u. W. Heisenberg, *Z. Physik*, **31**, 681, 1925.
3. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc., A* **114**, 710, 1927.
4. E. Fermi, *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 87, 1932.
5. Г. Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, ОНТИУ, 1935.
6. Г. Ландсберг, *Успехи химии*, **1**, 491, 1932.
7. K. W. F. Kohlrusch, *Der Smekal-Raman Effekt*, Berlin, Springer, 1931.
8. К. В. Ф. Кольрауш, *Успехи химии*, **3**, 1001, 1934.
9. J. Hibben, *Chem. Rev.* **13**, 345, 1933.
10. J. Hibben, *Chem. Rev.* **18**, 1, 1936.
11. J. Syrkin u. M. Wolkenstein, *Acta Physicochimica URSS*, **2**, 303, 1935.
12. W. Beezhold u. L. Ornstein, *Physica*, **3**, 154, 1936.
13. S. Parthasarathy, *Phil. Mag.*, **17**, 471, 1934.
14. H. Conrad, Billroth u. K. W. F. Kohlrusch, A. Pongratz, *Z. physik. Chem.*, **B 17**, 233, 1932.
15. G. Placzek, *Leipziger Vorträge*, 1931, 59.
16. E. Wigner, *Göttinger Nachrichten*, 1930, 133.
17. L. Tisza, *Z. Physik*, **82**, 48, 1932.
18. М. Волькенштейн, *Успехи физич. наук*, **16**, 329, 1936.
19. J. Rosenthal a. G. Murphy, *Rev. Mod. Phys.*, **8**, 317, 1936.
20. F. London, *Trans. Farad. Soc.*, **23**, 8, 1937.
21. J. Kirkwood, *Physik. Z.*, **33**, 57, 1932.
22. J. Slater & J. Kirkwood, *Phys. Rev.*, **37**, 682, 1931.
23. H. Hellmann, *Acta Physicochimica URSS*, **2**, 273, 1935.
24. Sirkar, *Ind. J. Phys.*, **8**, 77, 1935.
25. Buchheim, *Physik. Z.*, **36**, 694, 1935.
26. J. Weiler, *Z. Physik*, **68**, 782, 1931.
27. E. Imes, *Astrophys. Journ.*, **50**, 251, 1919.
28. Bourgin, *Phys. Rev.*, **29**, 794, 1927; **32**, 237, 1928.
29. Bartholomé, *Z. physik. Chem.*, **B 23**, 131, 1933.
30. Van-Vleck, *The Theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, 1932, p. 47.
31. A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrusch, *Physik. Z.*, **31**, 513, 1930.
32. Krishnamurti, *Ind. J. Phys.*, **6**, 367, 1931.
33. A. Brodsky, A. Sack, S. Besugli, *Sov. Phys.*, **5**, 146, 1934; A. Sack, A. Brodsky, *Acta Physicochimica URSS*, **2**, 215, 1934.
34. P. Kurnossowa, *Acta Physicochimica URSS*, **4**, 123, 1935.
35. M. Aschkinasiu, P. Kurnossowa, *Acta Physicochimica URSS*, **4**, 317, 1935.
36. R. Wood & G. Diehe, *Phys. Rev.*, **35**, 1355, 1930.
37. E. Salaut & A. Sandow, *Phys. Rev.*, **33**, 1096, 1929; **35**, 214, 1930; **37**, 373, 1931.
38. West & Arthur, *Journ. Chem. Phys.*, **2**, 215, 1934.
39. E. Salaut & D. Callinau, *Journ. Chem. Phys.*, **2**, 317, 1934.
40. A. Simon u. F. Fehér, *Z. Elektrochem.*, **42**, 688, 1936.
41. Krishnamurti, *Ind. J. Phys.*, **8**, 401, 1931.
42. Goubeau, *Naturwiss.*, **21**, 468, 1933; *Z. physik. Chem.*, **B 36**, 45, 1937.
43. Voge, *J. Chem. Phys.*, **2**, 264, 1934.
44. Hibben, *Proc. Nat. Ac. Sci.*, **18**, 532, 1932.
45. M. Wolkenstein, *Acta Physicochimica URSS*, **5**, 627, 1936.
46. M. Wolkenstein, *Acta Physicochimica URSS*, **7**, 1937.
47. Krishnamurti, *Ind. J. Phys.*, **5**, 651, 1930; Woodward, *Physik. Z.*, **32**, 777, 1931.
48. Braune u. Engelbrecht, *Z. physik. Chem.*, **B 11**, 409, 1931.
49. Petrikau u. Hochberg, *Z. physik. Chem.*, **B 8**, 440, 1930.
50. M. Wolkenstein, *Acta Physicochimica URSS*, **7**, 1937.

51. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, Stuttgart 1927.
52. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, Т. I, ОНТИ, 1937.
53. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, 1935.
54. W. Latimer & W. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 1419, 1920.
55. Родебуш, *Успехи химии*, **6**, 208, 1937.
56. R. Gillette & A. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1135, 1936.
57. Coolidge, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2166, 1928.
58. Fenton & Garner, *J. Chem. Soc.*, **694**, 1930.
- 58a. Bernal & Megaw, *Proc. Roy. Soc. A* **151**, 484, 1935.
59. G. Briegleb, *Z. Physik. Chem.*, **B 23**, 105, 1933.
60. G. Briegleb u. T. Schachowsky, *Z. physik. Chem.*, **B 19**, 255, 1932.
61. G. Briegleb u. J. Kambeitz, *Z. physik. Chem.*, **B 25**, 251, 1934.
62. G. Briegleb u. J. Kambeitz, *Z. physik. Chem.*, **B 32**, 305, 1936.
63. Ulich, Hertel, Nespital, *Z. physik. Chem.*, **B 17**, 21, 1932; **17**, 369, 1932.
64. G. Briegleb u. W. Lauppe, *Z. physik. Chem.*, **B 28**, 154, 1935.
65. G. Briegleb u. W. Lauppe, *Z. physik. Chem.*, **B 35**, 42, 1937.
66. M. Wolkenstein u. J. Syrkin, *Nature*, **139**, 288, 1937.
67. Maas & Morrisson, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1675, 1923.
68. Dadieu u. Kohlrausch, *Monatsh. Chem.*, **53**, 292, 1929.
69. ДАН, **4**, 12, 1934.
70. Gillette & Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1139, 1936.
71. Damaschun, *Z. physik. Chem.*, **B 16**, 81, 1932.
72. J. Syrkin u. M. Wolkenstein, *Acta Physicochimica*, **2**, 308, 1935.
73. Mathieu, C. R., **204**, 682, 1937.
74. П. Дебай, *Строение материи*, ОНТИУ, 1936.
75. J. Bernal, *Trans. Farad. Soc.*, **23**, 27, 1937.
76. J. Bernal & R. Fowler, *Journ. Chem. Phys.*, **1**, 515, 1933. *Успехи физич. наук*.
77. J. Rendall, *Trans. Farad. Soc.*, **23**, 2, 1937.
78. Gerlach, *Physik. Z.*, **31**, 695, 1930.
79. M. Magat, *Trans. Farad. Soc.*, **23**, 114, 1937.
80. E. Gross & M. Vuks, *Journ. Physique*, **6**, 457, 1935; **7**, 113, 1936.
81. S. Bhagavantam, *Ind. Journ. Phys.*, **8**, 197, 1933.
82. S. Bhagavantam, *Proc. Ind. Ac. Sci.*, **A 2**, 63, 1935.
83. S. Sirkar, *Ind. Journ. Phys.*, **10**, 109, 189, 1935.
84. М. Вукс, ДАН, **1**, 69, 1936.
85. М. Вукс, *Журн. эксп. и теор. физики*, **7**, 270, 1937.
86. E. Gross & E. Komarov, *Acta Physicochimica URSS*, **6**, 637, 1937.
87. M. Magat, C. R., 196, 1981, 1933.
88. G. Bolla, *Nuovo Cimento*, **10**, 101, 1933.
89. M. Magat, *Ann. de Phys.*, **6**, 108, 1936.
90. J. Bernal & I. Tamm, *Nature*, **135**, 129, 1935.
91. S. Sirkar & J. Gupta, *Ind. Journ. Phys.*, **10**, 573, 1936.
92. C. Venkateswaran, *Proc. Ind. Ac. Sci.*, **A 4**, 414, 1936.
93. S. Sirkar, *Ind. Journ. Phys.*, **10**, 184, 1936.
94. M. Wolkenstein, *Acta Physicochimica URSS*, **4**, 357, 1936.
95. В. Ормонт, *Acta Physicochimica URSS*, **6**, 116, 1937.
96. Г. Стюарт, *Строение молекул*, ОНТИУ, 1936.
97. J. B. Howard, *J. Chem. Phys.*, **3**, 207, 1935.
98. E. Amaldi u. G. Placzek, *Z. Physik*, **81**, 259, 1933.
99. G. Stinchcomb & E. Barker, *Phys. Rev.*, **43**, 305, 1929; P. Lueg u. K. Hedfeld, *Z. Physik*, **75**, 599, 1932.

100. A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss., **18**, 154, 1930.
101. P. Daure, A. Kastler, H. Berry, C. R., **200**, 569, 1936.
102. G. Costeanu et P. Barchewitz, C. R., **203**, 1499, 1936.
103. J. Austiu, Nature, **125**, 464, 1930.
104. G. Costeanu et P. Barchewitz, C. R., **203**, 1499, 1936.
105. M. Migeotte & E. Barker, Phys. Rev., **50**, 418, 1936.
106. G. Glocker & F. Wall, J. Phys. Chem., **41**, 143, 1937.
107. A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, Wien. Anz., **21**, 30, 1935.
-