ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ХИМИИ. [1]

Р. Мекке, Бонн.

Введение.

Линейный спектр испускается атомом, полосатый спектр — молекулой. Этот факт делит совокупность спектров на два резко разграниченных класса, которые, как показывают сами названия, характерным образом отличаются друг от друга уже по внешности. С одной стороны, в случае линейных спектров, мы имеем некоторое число видимым образом беспорядочно расположенных линий, которые с большим или меньшим успехом стараются собрать в группы (так называемые мультиплеты), а эти в свою очередь — объединить в серии, и таким образом исследовать электронную структуру атома. С другой стороны, в случае полосатых спектров, мы имеем сильное скопление линий в определенных участках спектра, причем закономерное расположение этих линий в полосы и закономерное следование всей системы полос тотчас бросается в глаза, так что отыскание груп и серий — разумеется, за некоторыми исключениями — является нетрудной задачей. Но именно вследствие этого изобилия линий, — обычно приходится иметь дело со спектрами, состоящими из нескольких тысяч линий, — первоначально было трудно из огромного числового материала, доставляемого полосатыми спектрами, извлечь

---

[1] Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie. Bd. 20, H. 3. 1929.

сведения, необходимые для распознания строения молекул. Однако время, когда при исследовании строения атома линейным спектрам уделялся предпочтительный интерес перед полосатыми спектрами, уже прошло; теперь оба класса спектров в равной мере оказывают ценные услуги химии.

В нижеследующем дается краткий обзор современного состояния спектроскопии полосатых спектров, причем главное внимание уделяется вопросам, интересным с химической точки зрения, как-то: спектроскопическое определение энергии диссоциации, изотопия, химия валентности, химические постоянные, и т. д.; вопросы чисто теоретического или экспериментально-технического характера, как, например, условия возбуждения спектров или изменение их под влиянием внешних воздействий, вообще не рассматриваются или рассматриваются очень кратко.

После нескольких замечаний относительно строения и теории полосатых спектров мы переходим к краткому обзору важнейших из известных и более или менее детально изученных полосатых спектров с точки зрения их отношения к периодической системе, и, наконец, в особых главах подробно рассмотрены отдельные вопросы, интересные с химической точки зрения.

I. Теория полосатых спектров.

Цель исследования атомных спектров состоит в том, чтобы на основании изучения серий спектральных линий выводить следствия относительно взаимного расположения и движения атомных электронов. Ядро атома при этом рассматривается как покоящееся, его движения в этом случае нас не интересуют. В случае молекул, которые построены из электронов и нескольких ядер, мы принимаем во внимание, кроме того, еще взаимное расположение ядер и их движения. В соответствии с бо́льшим числом исходных элементов мы имеем здесь дело с большим числом степеней свободы движений. Если мы остановимся, например, на простейшем случае двуатомной молекулы, которым мы в последующем по вполне понятным причинам главным образом

и ограничимся, то к движениям электронов присоединяются еще две возможности движения обоих ядер: 1) ядра могут вращаться около их общего центра тяжести; 2) ядра могут совершать колебания вокруг положения равновесия в направлении соединяющей их оси, т. к. они не связаны между собой абсолютно неизменным образом.

В основе всей теории спектрального анализа лежит известное условие частот Бора $h\nu = W' - W''$, которое представляет частоту каждой линии в виде разности двух энергий W' и W'' или, пользуясь терминологией спектроскопии, в виде разности двух термов. Вследствие такой тесной связи между длиною волны линии и энергией атома и молекулы, вся теория спектров сводится к расчету энергии подобных движений, выполненному с точки зрения теории квантов. В случае молекул в соответствии с упомянутыми тремя видами движений естественно разбить всю энергию молекулы на три слагаемых: 1) энергия вращения, 2) энергия колебания ядер и 3) электронная энергия. Каждое из этих слагаемых мы и рассмотрим в отдельности.

1. Мы рассматриваем прежде всего энергию вращений и берем простейший случай двух ядер, которые мы первоначально, кроме того, предположим соединенными между собой неизменяемым образом: модель двуатомной молекулы, напоминающая гирю для гимнастических упражнений. Теория квантов Бора требует, чтобы момент импульса, — т. е. величина, равная моменту инерции × угловая скорость ω, — взятый в среднем за один полный оборот периодического движения, равнялся целому кратному m величины $\frac{h}{2\pi}$ (квант действия Планка). Так как, однако, угловая скорость вращения постоянна, то мы получаем тотчас $J\omega = \frac{mh}{2\pi}$, с другой стороны, энергия такого вращательного движения выражается формулой:

$$W_r = \frac{1}{2} J\omega^2,$$

откуда, по исключении не интересующей нас в данном

случае угловой скорости ω^2, мы получаем для энергии выражение:

$$W_r = \frac{m^2h^2}{8\pi^2 J} \qquad (1)$$

Вычисление момента инерции J производится на основании закона движения центра тяжести $m_1 r_1 = m_2 r_2$ (r_1 и r_2 суть расстояния масс ядер m_1 и m_2 от центра тяжести, $r = r_1 + r_2 =$ расстоянию между ядрами). В самом деле $J = \mu r^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$, причем, как показывает простое вычисление, в качестве μ следует взять так называемую „приведенную массу“:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

$\left(\text{или } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$. Если далее измерять энергию не в эргах, но спектроскопически, на основании условия Бора, т. е. в единицах частоты, то уравнение (1) нужно еще разделить на hc,[1] и тогда получается для энергии вращения величина:

$$W_r = \frac{h}{8\pi^2 cJ} m^2 = Bm^2,$$

в которой $B = \frac{h}{8\pi^2 cJ}$ имеет значение $27{,}7 \cdot 10^{-40}$. Новая теория квантов Гейзенберга и Шредингера дает для энергии несколько видоизмененное выражение

$$W_r = Bm(m+1), \qquad (2)$$

в котором однако значение постоянной B остается тем же самым. Если к последнему выражению прибавить величину $\frac{B}{4}$, спектроскопически не обнаруживаемую, то формулу (2) можно написать в виде $W_r = B\left(m + \frac{1}{2}\right)^2$, т. е. новая теория квантов непосредственно ведет к столь

[1] В спектроскопии частоты всегда выражаются в единицах обратных длине волны ($см^{-1}$); поэтому энергию, выраженную в эргах, нужно разделить на hc, где $c =$ скорости света $\left(E = h\nu = hc \cdot \frac{1}{\lambda}\right)$.

часто обнаруживаемым „полуцелым“ квантовым числам $m^* = m + \frac{1}{2}$, которые в старой теории квантов были мало понятны.

Мы сделаем дальнейший шаг и рассмотрим теперь многоатомную, первоначально однако также неизменяемую молекулу. Такая молекула обладает, вообще говоря, тремя различными главными моментами инерции, т. е. может совершать вращение около трех перпендикулярных друг другу главных осей инерции. В случае, когда два из этих моментов инерции друг другу равны, $J_1 = J_2$, теория квантов позволяет вычислить энергию, и при этом получается выражение, в котором уже фигурируют два квантовых числа m и p $(J_2 < J_1)$:

$$W_r = \frac{h}{8\pi^2 c}\left[\frac{1}{J_1} m(m+1) + \left(\frac{1}{J_2} - \frac{1}{J_1}\right) p^2\right]; \qquad (3)$$

вывода этой формулы мы здесь давать не будем.

2. Мы снимем теперь ограничивающее условие неизменяемости молекулы. Пусть ядра могут совершать колебания около положения равновесия, но первоначально мы положим, что они не вращаются. Рассмотрим здесь вновь простейший случай, а именно положим, что между обоими ядрами действует чисто-упругая сила, т. е. сила, пропорциональная расстоянию x ядер от их положения покоя: $K = 2kx$; это соответствует потенциальной энергии $P = -kx^2$. Принимая во внимание квантовые правила, мы выразим энергию колебаний формулой $W = nhc\nu$, где ν собственная частота этих колебаний (вновь измеренная в единицах обратных длин волн). В этом случае, следовательно, энергия возрастает пропорционально квантовому числу, а потому амплитуда возрастает пропорционально $\sqrt{n}$. Это выражение в новой теории квантов также испытало небольшое изменение, причем вместо „целого“ квантового числа вновь вводится „полуцелое“ $n + \frac{1}{2}$.

Однако ясно, что написанный выше закон силы является чрезмерно упрощенным. Поэтому в качестве дальнейшего приближения к действительности берут для потенциальной

энергии выражение из нескольких членов, зависящих от x:

$$P = -K_1x^2 + K_2x^3 + K_3x^4 + \ldots$$

Тогда выражение для энергии можно представить в виде аналогичного ряда, расположенного по степеням квантового числа.

$$W_s = a_1n + a_2n^2 + a^3n^3 + \ldots\ldots$$

Практика показывает однако, что во многих случаях ряд можно оборвать уже на втором члене, так что получается формула, содержащая лишь две постоянных $W_s = an - bn^2$; в дальнейшем мы будем еще часто встречаться с этой формулой. Но и этот расширенный закон для потенциала предполагает, что атомы связаны между собой упругими силами. В действительности это, конечно, не выполняется, ибо связь в молекуле поддерживается электронами, которые своими электрическими зарядами воздействуют друг на друга с отталкивательными и притягательными силами. По этой причине Кратцер[1] в свое время, исходя из допущения, что в первом приближении справедлив закон Кулона, в качестве дальнейшего приближения выбрал ряд, расположенный по обратным величинам расстояния между ядрами, и положил

$$P = -\left[\frac{e^2}{r} + \frac{c_1}{r_2} + \frac{c_2}{r^2} + \ldots\right] \qquad (4)$$

Если своевременно оборвать этот ряд, то вновь получается уже знакомое нам выражение для энергии колебания $W_s = an - bn^2$. Эти предпосылки для случая так называемой полярной связи безусловно вполне приемлемы, так как в этом случае мы имеем положительный и отрицательный ион, которые, конечно, поскольку электронные оболочки еще не деформируют друг друга, притягиваются по закону Кулона. Однако в большинстве случаев имеется „неполярная связь“ нейтральных атомов, и здесь обстоятельства могут быть иными. Для того чтобы получить первоначально качественную картину зависимости потенциальной энергии

[1] A. Kratzer: Z. Physik. 3, 289, 1920.

сил связи от расстояния атомов, рассмотрим рис. 1, который дает графическое изображение этой зависимости. При большом расстоянии ядер, по мере приближения атомов потенциал первоначально убывает, так как преобладают притягательные силы; пройдя через минимум, он однако очень быстро возрастает, так как теперь электронные оболочки обоих атомов начинают действовать друг на друга с весьма быстро возрастающими отталкивательными силами. Абсцисса минимума потенциала отвечает положению равновесия, в котором устанавливаются атомы, ибо здесь как раз компенсируются отталкивательные и притягательные силы; тем самым определяется и момент инерции молекулы. Ордината минимума также имеет наглядное значение: она представляет работу, которая должна быть затрачена, чтобы вновь разделить атомы, т. е. энергию диссоциации молекулы D_0, о которой впоследствии мы еще будем говорить подробнее.

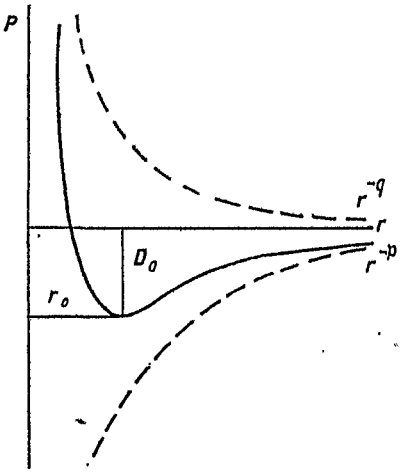

Рис. 1.

Этот общий ход кривой потенциала можно представить чрезвычайно простым выражением, а именно потенциал разлагается на две части, из которых одна представляет потенциал притягательных сил (нижняя пунктирная кривая рис. 1), другая — потенциал отталкивательных сил (верхняя кривая); разница этих двух частей даст тогда истинный потенциал.

Путем испытания на отдельных примерах я показал, что здесь пригодна уже простая формула

$$P = -e^2 \left[\frac{c_1}{r^p} - \frac{c_2}{r^q} \right] \tag{5}$$

При пользовании этой формулой, кроме r_0 и D_0, с физической точки зрения имеют определенный смысл еще и показатели p и q, которые определяют уменьшение потенциала

притягательных и отталкивательных сил с расстоянием (уменьшение самих сил, в таком случае, как известно, определяется показателями $p+1$ и $q+1$); между тем в предыдущих формулах постоянные разложения в ряд особого физического значения не имеют. Забегая несколько вперед, укажем, что в случае гомеополярных молекул показателей p и q получаются значения соответственно от 3 до 4 и от 6 до 9, лишь гидридные соединения XH оказались квази-полярными, т. е. у них $p=1$, $q=3-4$.

Конечно, и формула (5) ведет к такой же величине для энергии колебаний ядер, как и прежние:

$$W_s = an - bn^2, \tag{6}$$

где в частности для собственных колебаний ядер $\nu = a$ получается значение

$$2n\nu = \sqrt{\frac{D_0 \cdot p \cdot q}{J}} \tag{7}$$

и для b:

$$2b = B\left[\frac{11}{12}p \cdot q + \frac{1}{6}(p-q)^2 + p + q + 1\right] \tag{8}$$

До сих пор мы предполагали, что молекула не вращается; если, однако, к колебаниям ядер присоединяется еще вращение, то оказывается, что хотя в первом приближении обе составные части энергии (т. е. энергия колебаний и энергия вращений) складываются аддитивно, во втором приближении становится заметным взаимное влияние колебаний и вращений, — влияние, которое и сказывается в выражении для энергии. А именно, энергия вращения вследствие колебаний ядер несколько уменьшается; поэтому приходится заменить

$$Bm^2 \text{ [или же } Bm(m+1)\text{]}$$

выражением

$$B_n m^2 (1 - u^2 m^2),$$

где

$$u = \frac{2B_n}{a} \tag{9}$$

Расстояние ядер, а следовательно и момент инерции,

возрастает вместе с увеличением амплитуды колебаний, т. е. имеет место формула

$$B_n = B_0(1 - \alpha n), \tag{10}$$

где α имеет значение

$$\alpha = \frac{2B}{a}(p + q) \tag{10a}$$

У многоатомных молекул, в соответствии с увеличенным количеством возможностей движения, одновременно существуют несколько колебаний ядер, например, у трехатомной молекулы этих колебаний будет уже три. В первом приближении и здесь отдельные энергии этих колебаний складываются; при теоретическом исследовании взаимодействий колебаний между собой встречаются однако затруднения.

3. Относительно третьего вида энергии — электронной энергии — мы можем сообщить мало количественных результатов. Как известно, в случае атомных спектров электронная энергия может быть представлена формулами Ридберга, имеющими вид $W_e = -\frac{R}{n^2}$; среди полосатых же спектров мы знаем пока только два случая, где это оказалось возможным, а именно: у электронной системы молекулы гелия, которая спектроскопически исследована весьма точно, и у некоторых серий молекулы водорода. В случае этой энергии интересно знание не только абсолютной величины, но и другие данные, которые связаны с физико-химическими свойствами молекулы; к ним мы еще вернемся впоследствии. Здесь же электронную энергию мы будем просто прибавлять как аддитивную величину $W_e = \nu_0$ к двум другим видам энергии, так что мы получим для полной энергии молекулы выражение

$$W = W_e + W_s + W_r = \nu_0 + (an - bn^2) + \\ + B_n(m+1)\cdot[1 - u^2 m(m+1]\,, \tag{11}$$

где постоянные a, b, B_n и u связаны уравнениями (5) — (10) с молекулярными величинами. Относительно величины трех слагаемых энергии нужно сказать, что всегда $W_e \gg W_s \gg W_r$.

Для того чтобы от этой энергии молекулы перейти к спектральной линии, следует еще только принять во внимание условие частот Бора, т. е. тот факт, что каждая линия может быть представлена разностью двух подобных термов энергии. Испускание спектральной линии происходит, следовательно, таким образом, что молекула из более богатого энергией начального состояния, в которое она пришла путем предварительного „возбуждения", переходит в менее богатое энергией конечное состояние. При абсорбции, которая протекает с поглощением энергии, само собой разумеется, имеет место обратная картина: здесь начальное состояние менее богато энергией, конечное состояние — более богато энергией. Принято величины, которые относятся к состоянию более богатому энергией, обозначать буквами с одним штрихом, состояние менее богатое энергией — буквами с двумя штрихами. Пусть будет известно графическое изображение спектра в виде диаграммы энергии, в которой расстояние уровней энергии представляют испускаемые частоты (напр., рис. 5). Тогда самое низкое, наиболее бедное энергией состояние, которое молекула (или атом) вообще может принимать и от которого в большинстве случаев отсчитываются энергии, называется основным или нормальным состоянием. Так как атомы и молекулы при не слишком сильном возбуждении, т. е. при не слишком высоких температурах, в большинстве случаев находятся в этом основном состоянии, то оно играет в спектроскопической химии большую роль, к которой мы еще вернемся.

На ряду с условием частот Бора испускание спектральной линии регулируется еще одним столь же важным законом: правилом отбора. В то время как квантовое число колебаний ядер может изменяться на любые величины, квантовое число вращения подлежит жесткому ограничению, согласно которому оно не может изменяться более чем на одну единицу. Таким образом

$$m'' = m'$$

или

$$m'' = m' + 1$$

или

$$m'' = m' - 1 \qquad (12)$$

С этим правилом отбора мы еще встретимся при обсуждении структуры отдельной полосы.

2. Строение полосатых спектров.

Для того чтобы показать характер полосатого спектра, на рис. 2 приведены некоторые типичные полосы. Этот рисунок представляет увеличение фотографий, сделанных уже максимальными имеющимися в настоящее время дис-

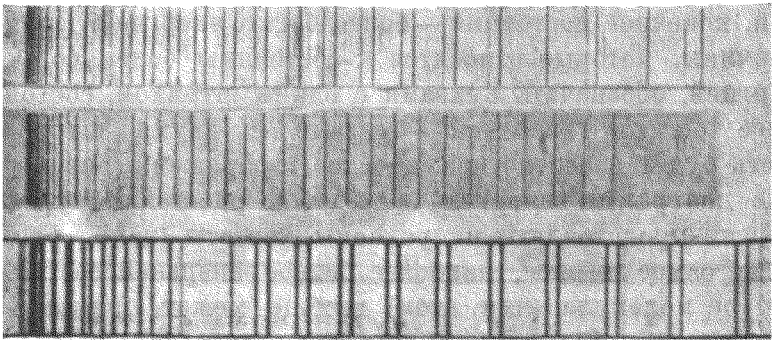

Рис. 2.

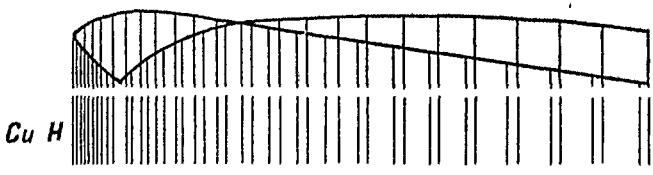

Рис. 3.

персиями. Мы видим, как от „пробела“ в полосе — так называемой нулевой линии — вправо и влево идут закономерные последовательности линий, серии; в одной из этих серий расстояние между линиями все время возрастает, в другой — убывает до тех пор, пока линии не сольются, образуя столь характерный для полосатых спектров „кант“ полосы. Здесь серия „поворачивается“ и вновь идет назад (см. рис. 3, который дает диаграмму спектра CuH, пред-

ставленного вверху на рис. 2). Смотря по тому, по какую сторону канта лежат линии, т. е. идут ли они в сторону длинных или коротких волн, говорят, что полоса оттенена в красную или в фиолетовую сторону.

Каждый полосатый спектр всегда состоит из нескольких подобных полос (рис. 4), число которых однако может быть весьма различным: от немногих полос (например, у OH, CuH, CH и т. д.) вплоть до спектров, состоящих более чем из ста полос. В качестве примера спектров последнего типа можно указать на спектры иода и других галоидов. Нетрудно установить, что эти полосы все обусловлены

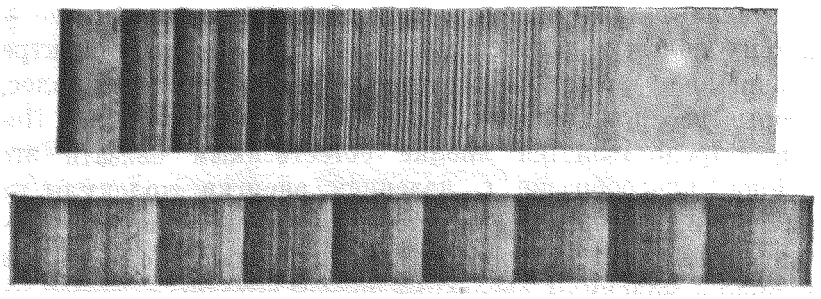

Рис. 4.

одинаковым механизмом колебаний: при изменении условий возбуждения все они изменяются одинаковым образом, они обладают все одинаковой структурой, оттенены в одну и ту же сторону, лежат в относительно узкой области спектра и исчезают все вместе, когда можно полагать, что носители их разрушены. Совокупность подобных полос образует поэтому одно целое и называется системой полос. У этих полос можно также установить закономерные распределения, — они часто собираются в группы полос и образуют последовательности полос, которые, как мы увидим, подчиняются закону, выражаемому равенством (6). Такова в общих чертах характерная картина полосатого спектра. Разумеется, от этой типичной картины встречаются отступления. Так, например, мы знаем совершено диффузные полосы, которые не позволяют обнаружить тонкую структуру,

равным образом встречаются полосы, у которых канты совершенно размыты, и мы имеем дело здесь лишь с широкими лентами и весьма сильными скоплениями линий. С другой стороны, мы опять-таки знаем полосатые спектры, у которых линии отдельных полос лежат так далеко друг от друга, что эти спектры по внешности нельзя признать за полосатые, — они производят впечатление линейных спектров. Это — так называемые многолинейные спектры, характерным представителем которых является второй спектр водорода. Однако во всех этих случаях после детального изучения мы обнаруживаем тройное многообразие. Множество линий собирается в полосы, некоторое число последних опять-таки образует единое целое — систему полос, и наконец мы находим, что в одном спектре одновременно может иметься несколько таких систем полос, которые все принадлежат одной и той же молекуле. Поэтому представляется вполне естественным связать это тройное многообразие с делением энергии молекулы на три части, и опыт вполне подтвердил такое заключение. Отдельные линии полосы представляют различные состояния вращения молекулы, отдельные полосы вызваны различными колебаниями ядер, а изменение электронной энергии определяет положение системы полос в спектре.

Если мы рассмотрим сначала отдельную полосу как целое, то она вызвана, следовательно, изменением состояния колебания ядер, и потому — может быть, по уравнению (6), однозначно фиксирована указанием пары чисел n', n''. Поэтому мы можем каждую систему полос всегда рассматривать как двойную последовательность полос и распределить ее в плоскостную схему кантов (см. пример „кантовая схема спектра циана“ на след. странице). Эта кантовая схема в таком случае расположена так, что все полосы, которые стоят в одном горизонтальном ряду, обладают одним и тем же начальным состоянием (n'), а все полосы вертикального ряда — одним и тем же конечным состоянием (n''). Все эти различные продольные и поперечные серии, как их иногда называют, можно охватить одной формулой:

$$\nu = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2) \qquad (13)$$

Кантовая схема спектра циана.

n'	$n''=0$	1	2	3
0	λ 3884 ν_0 25 797,8 (2042,3) (2123,5)	4216 23 755,4 (2015,9) (2123,6)	4606 21 739,5 (2123,5)	
1	λ 3590 ν_0 27 921,3 (2042,3)	3872 25,879,0 (2016,0) (2083,7)	4197 23 863,0 (1989,6) (2082,5)	4578 21 873,4 2083,1
2	λ ν_0	3586 27 962,7 (2017,2)	3862 25 945,5 (1989,0) (2044,2)	4181 23 956,5 (2043,7)
3	λ ν_0		3584 27 989,7 (1989,4)	3855 26 000,3

Существует ряд критериев, которые позволяют определенно решить, правильна ли выбранная кантовая схема. Так, например, разности между частотами двух продольных серий или двух поперечных серий должны быть всегда соответственно равны между собой. В качестве примера я привожу здесь схему циановых полос. Указанный критерий вытекает из того факта, что при таком образовании разностей в первом случае выпадает конечный член, а во втором случае — начальный член в уравнении (13). Правда, это соотношение постоянных разностей для длин волн кантов справедливо лишь приближенно, так как канты представляют собой лишь места поворота серий линий, и эти места поворота для различных полос могут лежать в различных местах серий. Однако оно справедливо совершенно строго для нулевых линий, т. е. для линий с вращением „0“ или для всех остальных линий в отдельных полосах, которым соответствует один и тот же импульс вращения m. Другие критерии правильности распределения мы сообщим при обсуждении структуры полос.

Следующий вопрос, который при установлении схемы полос часто представляет затруднения, — это вопрос об абсолютных значениях квантовых чисел колебания. У це-

лого ряда систем полос, и при том как раз у тех, у которых полосы уже чисто внешне собираются в характерные группы (например, у CN), можно всегда указать первую полосу, которая в то же время будет и наиболее интенсивной.

Этой полосе всегда приписывают колебательные квантовые числа $n' . n'' = 0,0$.

У так называемых многокантовых спектров (например, у иода) максимум интенсивности лежит однако у средних

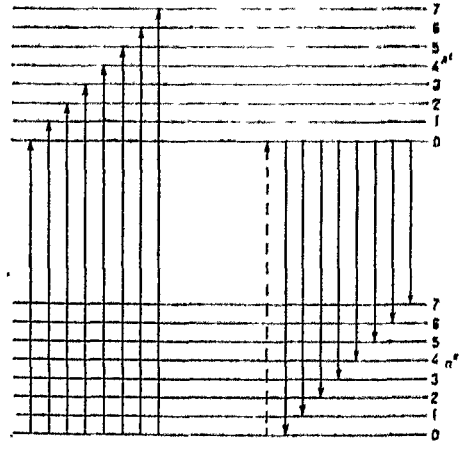

Рис. 5.

квантовых чисел, между тем как полосы с малыми числами вообще не появляются; здесь счет квантовых чисел часто оставляет сомнения. Иногда в таких случаях помогает одновременное рассмотрение спектров испускания и поглощения, ибо у первых наибольшей интенсивностью обладает последовательность полос $n' = 0$ (горизонтальный ряд), а у последних — последовательность полос $n'' = 0$ (вертикальный ряд).

Для того чтобы объяснить этот факт, рассмотрим диаграмму энергии колебаний ядер (рис. 5).

Стрелки, указывающие вверх, означают на такой диаграмме всегда линии абсорбции; стрелки, указывающие вниз — линии испускания. Обыкновенно большинство моле-

кул находится в самом низком, невозбужденном состоянии $n''=0$. Если однако поглощение света доставляет энергию, то молекулы, смотря по поглощенной длине волны, поднимаются на различные ступени возбужденного состояния. Таким образом получается последовательность полос $n''=0$, $\nu=\nu_0+(a'n'-b'n'^2)$. Другие последовательности полос при этом совершенно стушевываются. Иначе дело обстоит при испускании. Здесь молекула в результате предварительного подведения энергии — например, путем поглощения света — уже поднята в определенное состояние возбуждения электронной системы, причем предпочтение имеет состояние $n'=0$; при испускании полос молекула из состояния возбуждения переходит в отдельные конечные состояния. Таким образом здесь получается последовательность полос $n'=0$ (1,2...), $\nu=\nu_0-(a''n''-b''n''^2)$. Этот факт есть не что иное как известное правило Стокса в несколько необычной, более общей формулировке: полосы абсорбции лежат преимущественно со стороны коротких волн от нулевого места $n',n''=0$; полосы испускания (полосы флуоресценции) преимущественно со стороны длинных волн от нулевого места.

Область длин волн, в которой лежит система полос, определяется главным образом изменением электронной энергии, доля которой из трех слагаемых энергии молекулы самая большая. Если, например, электронная энергия молекулы вообще не изменяется, то вся система полос естественно перемещается в инфракрасную часть, так как энергия колебаний и вращений ядер имеет относительно малую величину. Мы имеем дело тогда с так называемыми ротационными и ротационно-вибрационными полосами, которые наблюдаются в целом ряде случаев (галоидо-водородные соединения, CO, CO_2 и большинство органических соединений). Вследствие трудности наблюдения здесь речь может итти только о спектрах абсорбции.[1] Они

[1] Предпосылкой для появления абсорбции является наличие электрического момента, который либо уже существует в молекуле, либо

характеризуются рядом почти равно отстоящих полос, которые подчиняются простой формуле

$$\nu = a(n' - n'') - b(n'^2 - n''^2) \qquad (14)$$

В последнее время Раману[1] изящным косвенным методом удалось переместить исследование этого весьма неудобно расположенного инфракрасного спектра в область коротких волн, которая прежде всего легче доступна фотографически. Раман заставлял рассеиваться свет от интенсивного монохроматического источника (ртутная лампа) в исследуемой жидкости или в газе. Рассеянный свет при этом, конечно, обнаруживает те же самые ртутные линии, что и падающий свет. Но, кроме того, происходит еще и квантовая абсорбция энергии: рассеивающие молекулы для увеличения своей энергии колебания заимствуют у света как раз столько квантовой энергии, сколько соответствует этим колебаниям. Вследствие этого рядом с рассеянной линией со стороны более длинных волн выступает еще вторая линия, расстояние которой по шкале частот как раз соответствует исследуемому колебанию ядер. При известных обстоятельствах, однако значительно реже, рассеивающая молекула может также сообщить рассеянному свету добавочный запас энергии за счет своей собственной энергии. В результате такого рассеяния появляется линия с более короткой длиной волны. Мы получаем таким образом, при благоприятных условиях опыта, вправо и влево от исходной линии весь инфракрасный спектр, рассеивающей молекулы. Этот метод пока еще находится в стадии разработки, сейчас еще имеются сравнительно немногочисленные результаты (стр. 667); однако он обещает стать

возникает вследствие ассиметрии колебаний. Симметричные молекулы как N_2, O_2, I_2 не обнаруживают никакой абсорбции в инфракрасной части спектра.

[1] А также независимо от него Г. С. Ландсбергу и Л. И. Мандельштаму. См. C. V. Raman. Ind. Journ. Phys. *2*, III, 1; *2* IV, 399, 1928. G. Landsberg und L. Mandelstam. Z. Physik. 50, 789, 1928. См. также P. Pringsheim. Naturwiss. *16*, 597, 1918; Г. Ландсберг. Усп. физич. наук. *9*, 35, 1929. Явление это было предсказано А. Смекалем A. Smekal. Naturwiss. *16*, 612, 1928.

весьма плодотворным, несмотря на то, что вследствие слабости рассеянного света здесь неизбежны длительные экспозиции.

Мы рассмотрим теперь линии отдельной полосы, которым должны отвечать различные состояния вращения молекул. Простейший случай мы имеем, когда ни электронная энергия ни энергия колебаний не изменяется. В этом случае мы имеем дело с так называемым ротационным спектром, который вследствие незначительности энергии вращения всегда лежит в далекой инфракрасной части. Для установления закона распределения линий в этом спектре, мы выберем опять формулу (2) новой квантовой теории, которая, если к ней присоединить принцип отбора (12) $m'' = m' - 1$ (обе остальных возможности перехода $m'' = m' + 1$ и $m'' = m'$ по легко понятной причине в данном случае отпадают), дает сериальную формулу

$$\nu = 2Bm \tag{15}$$

Таким образом в этом особенно простом случае спектр состоит из равноотстоящих линий,[1] которые начинаются в начале спектра и следуют друг за другом на расстоянии $2B$. Такие простые спектры действительно найдены у водяного пара, аммиака и в особенности хорошо измерены Черни[2] у хлористого водорода. Линии в этом спектре таковы:

$m =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 =	(480μ	240μ	160μ	120μ)	96,0μ	80,45μ	68,95μ	60,40μ	53,83μ

10	11
48,49μ	44,15μ

(первые четыре линии были только вычислены).

Я упомянул эти измерения потому, что они дали прямое доказательство правильности новой квантовой теории. Ибо по этой теории первая линия должна лежать у $2B$, а следующие у $2Bm$, между тем как старая теория [уравнение (1a)] фиксировала первую линию у B, а следующие у $B(2m + 1)$. В случае водяного пара, который дает пример

[1] На самом деле расстояния между линиями не в точности одинаковы, ибо по уравнению (9) $\nu = 2Bm(1 - 2u^2m^2)$.

[2] M. Czerny. Z. Physik. *34*, 227, 1925.

другой хорошо исследованной в инфракрасной части спектра молекулы, мы имеем дело с несимметричной молекулой ($I_1 \neq I_2 \neq I_3$), и потому мы обнаруживаем здесь в ротационном спектре три серии, а именно:

$$\nu_1 = 24{,}5m, \qquad \nu_2 = 16{,}8\left(p + \frac{1}{2}\right), \qquad \nu_3 = 55{,}5\left(r + \frac{1}{2}\right).$$

Две из них мы можем непосредственно отожествить с нашим уравнением энергии для многоатомной молекулы [уравнение (3)]:

$$\nu_1 = 24{,}5m = \frac{h}{4\pi^2 I_1} m \qquad (p = \text{const},\ m \to m - 1)$$

$$\nu_2 = 16{,}8\left(p + \frac{1}{2}\right) = \frac{h}{4\pi^2}\left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1}\right) \qquad (m = \text{const},\ p \to p - 1)$$

для третьей серии мы должны принять во внимание третий момент инерции, с каковой целью мы полагаем:

$$\nu_3 = 55{,}5\left(r + \frac{1}{2}\right) = \frac{h}{4\pi^2 I_3}\left(r + \frac{1}{2}\right)$$

$$(p = \text{const},\ m = \text{const},\ r \to r - 1).$$

Отсюда вычисляются три момента инерции:

$$I_3 = 0{,}98 \cdot 10^{-40}, \qquad I_2 = 1{,}35 \cdot 10^{-40}, \qquad I_1 = 2{,}33 \cdot 10^{-40},$$

которые хорошо удовлетворяют условию справедливому для молекулы воды $I_1 = I_2 + I_3$. Аналогичные измерения имеются также в случае аммиака.[1] Следует еще подчеркнуть, что и ротационно-вибрационный спектр, который из расстояния линий полос должен давать и на самом деле дает те же величины для постоянных, так как он содержит те же самые серии.

Найдено например:

Спектр	HCl	H_2O			NH_3
Ротационный	$2B = 20{,}8$	24,5	16,8	55,5	19,96
Ротац.-вибрационный . .	$2B = 20{,}9$	24,2	17,9	56,9	19,9

[1] R. M. Badyer. Nature. *121*, 942, 1928; R. Robertson, I. Fox, E. S. Hiscocks. Proc. Roy. Soc. *120*, 148, 1928.

В других спектрах, в которых изменяется также электронная энергия и энергия колебаний, в нормально построенной полосе, согласно принципу отбора (12), мы должны ожидать три серии вместо одной. Их называют ветвями и обозначают буквами: R-, P- и Q- R-ветвь, которая идет в сторону коротких длин волн (большие частоты), — она называется также положительной ветвью, — отвечает квантовому переходу $m'' = m' - 1$; P-ветвь (называемая также отрицательной ветвью) отвечает переходу $m'' = m' - 1$; она простирается в сторону длинных волн; наконец, Q- ветвь (нулевая ветвь), для которой квантовое число не изменяется, $m'' = m'$. Для того чтобы понять, каким образом „переход" $m'' = m'$ может дать начало серии, следует принять во внимание, что при одновременном изменении электронной энергии [согласно уравнению (10) также и при изменении энергии колебаний] всегда изменяется также момент инерции, ибо связывающая молекулы электронная система преобразовывается, в результате чего, конечно, получается новое положение равновесия ядер. Поэтому в этих случаях в отличие от чисто ротационного спектра B'' всегда будет отличаться от B'. Мы должны поэтому ожидать для трех серий следующие сериальные формулы (ν_0 означает здесь результат изменения двух других видов энергии, которые внутри полосы сохраняются неизменными):

$$\left.\begin{array}{lll} R\text{-ветвь } m'' \to m'+1, & \nu = \nu_0 + (B'+B'')m + (B'-B'')\,m^2 \\ Q\text{-} \quad „ \quad m'' \to m', & \nu = \nu_0 + (B'-B'')m + (B'-B'')\,m^2 \\ P\text{-} \quad „ \quad m'' \to m'-1, & \nu = \nu_0 + (B'+B'')(m+1) + (B'-B'')(m+1)^2 \end{array}\right\} \quad (16)$$

Мы видим таким образом, что сериальные формулы в первом приближении представляют собой уравнения парабол вида $\nu = A + 2Bm + Cm^2$, которые для значения $m = -\frac{B}{C}$ образуют места поворота, т. е. канты. На рис. 6 изображена подобная нормальная полоса в функции „текущего числа" m. Из этого рисунка видно, как отдельные линии серии размещаются в промежутках между линиями другой серии. Смотря по тому, имеет ли величина $C = B' - B''$

положительный или отрицательный знак, момент инерции в начальном состоянии будет меньше ($B' > B''$) или больше ($B' < B''$) нежели в конечном состоянии; в первом случае место поворота будет на P-ветви, во втором случае — на R-ветви. Для $B' > B''$ мы получим поэтому фиолетовое оттенение, для $B' < B''$ — красное оттенение полос.

Следует упомянуть еще эмпирическое правило:[1] оттенение и величина колебаний ядер идут друг

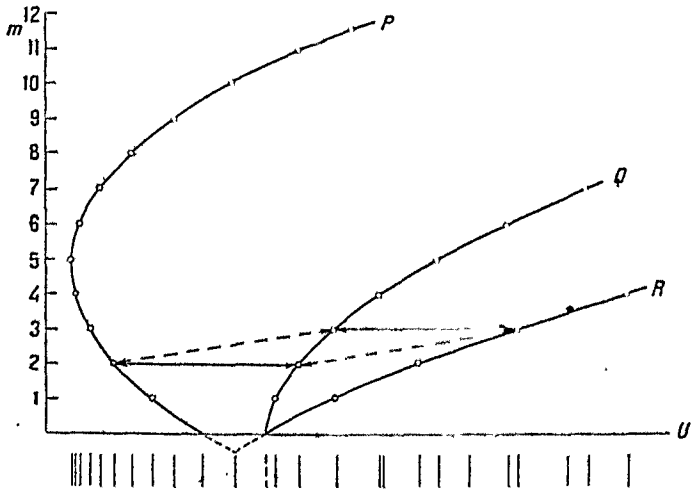

Рис. 6.

другу параллельно: если B' больше нежели B'', то почти без исключения также и $a' > a''$ и наоборот. Это значит, что большему колебанию ядер соответствует меньший момент инерции, — правило, которое при расшифровывании полос часто оказывает существенные услуги.

Мы теперь не будем придерживаться какой-либо определенной сериальной формулы, но просто обозначим оба ротационных терма через $F'(m)$ и $F''(m)$, для того чтобы из совершенно общего условия

$$\left.\begin{aligned} P(m) &= \nu_0 + F'(m) - F''(m+1) \\ Q(m) &= \nu_0 + F'(m) - F''(m) \\ R(m) &= \nu_0 + F'(m) - F''(m+1) \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

[1] R. Mecke. Z. Physik. 32, 823, 1925.

получить два важных соотношения,— так называемые комбинационные соотношения. А именно, совершенно точно имеют место соотношения:

$$\left.\begin{aligned} Q(m) - P(m) &= R\,(m+1) - Q\,(m+1) \\ &= F''(m+1) - F''(m) \qquad \sim 2B''(m+1) \end{aligned}\right\} \quad (18a)$$

$$\left.\begin{aligned} Q(m+1) - P(m) &= R\,(m+1) - Q\,(m) \\ &= F\,(m+1) - F\,(m) \qquad \sim 2B'\,(m+1) \end{aligned}\right\} \quad (18b)$$

Эти соотношения важны потому, что они позволяют из ветвей, которые ведь одновременно содержат оба терма, изолировать друг от друга начальный и конечный терм вращения. Действительно, первое уравнение содержит только разность двух следующих друг за другом состояний вращения конечного терма, второе равенство — то же самое для начального терма. Путем простого сложения всех образованных таким образом разностей можно таким образом вычислить сами ротационные термы. На нашем графическом изображении полосы можно, следовательно, всегда соединить в параллелограм четыре прямые, из которых две горизонтальные представляют расстояние двух следующих друг за другом ротационных термов конечного состояния, а прямые справа и слева — то же самое для начальных состояний. Комбинационные соотношения указывают также место, где серии начинаются и откуда надо начинать счет. Правда, при благоприятных условиях это нулевое место ($m = 0$) в спектре можно узнать уже по внешнему виду спектра, ибо на этом месте внезапно отсутствует линия. На рис. 2, где отсутствуют Q-ветви, этот пробел виден совершенно ясно; видно также, как интенсивности линий вправо и влево от нулевых линий возрастают до максимума и затем снова убывают. Но во многих случаях нулевые места вследствие слишком сильного скопления линий не могут быть найдены, и тогда отысканию их помогают комбинационные соотношения (18).

Далее комбинационные соотношения представляют собою весьма точный и достоверный критерий правильности распределения полос в кантовую схему, ибо все полосы, которые имеют одно и то же конечное состояние колебания

ядер, n'' или одно и то же начальное состояние n', т. е. полосы одних и тех же продольных или поперечных серий, должны давать в точности совпадающие комбинационные соотношения (18a и 18b). Во многих случаях Q-ветвь отсутствует; тогда приходится для изолирования термов и установления правильного распределения полос ограничиваться несколько более простыми соотношениями:

$$\left.\begin{aligned} R(m) - P(m) &= F''(m+1) - F''(m-1) \sim 4B\left(m+\frac{1}{2}\right) \\ R(m+1) - P(m-1) &= F'(m+1) - F'(m-1) \sim 4B\left(m+\frac{1}{2}\right) \end{aligned}\right\} \quad (1$$

Из этих соотношений можно вычислить постоянную и отсюда более всего интересующий нас момент инерции молекулы.[1]

До сих пор мы рассматривали тот простой случай, когда в каждой полосе имеется только одна P-, одна Q-и одна R-ветвь. Обычно однако полосы обладают не такой простой структурой (она имеется, напр., у CuH, CO и т. д.), но обнаруживают существование нескольких серий часто весьма сложного строения, так называемой тонкой структуры.[2] В таком случае простое условие типа (17) уже неприменимо; в Q—ветвях появляются характерные „перекрестные комбинации“, которые подчиняются уравнениям:

$$\left.\begin{aligned} P_1(m) &= \nu_0 + F_1'(m) - F_1''(m+1) \\ P_2(m) &= \nu_0 + F_2'(m) - F_2''(m+1) \\ Q_1(m) &= \nu_0 + F_1'(m) - F_2''(m) \\ Q_2(m) &= \nu_0 + F_2'(m) - F_1''(m) \\ R_1(m) &= \nu_0 + F_1'(m) - F_1''(m-1) \\ R_2(m) &= \nu_0 + F_2'(m) - F_2''(m-1) \end{aligned}\right| \quad (20)$$

Таким образом, для того чтобы получить комбинационные соотношения типа уравнения (18), нужно, напр., комби-

---

[1] Старая теория квантов дала бы величину $2B''\left(m+\frac{1}{2}\right)$ или соответственно $2B'\left(m+\frac{1}{2}\right)$.

[2] Выпадение нулевой линии следует из общих правил для интенсивности, в обсуждение которых мы однако здесь не можем входить.

нировать R_1 с Q_2 и P_2 с Q_1. Я приведу только одну из различных возможностей комбинаций:

$$Q_1(m+1) - P_2(m) = R_1(m+1) - Q_2(m) + F_1'(m+1) - F_2'(m).$$

Таким образом в этом случае строгое разделение термов уже невозможно. Приходится еще принимать во внимание комбинации, выражаемые уравнением (19).

Как показали полученные до сих пор результаты, подобные тонкие структуры можно подвести под один из следующих трех основных типов [1].

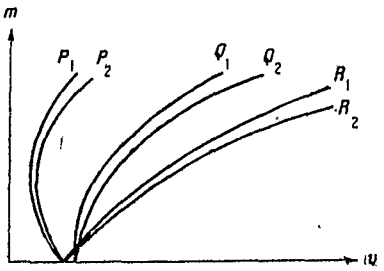

Рис. 7.

В первом типе (в качестве примера назову известный спектр циана) каждая линия обладает двумя компонентами, расщепление которых возрастает пропорционально текущему числу (рис. 7). Мы назовем полосы этого типа, следуя Герлингеру, полосами с простыми сериями или сингулетными полосами; почему мы даем такое название, об этом мы скажем позднее. У второй группы полос мы имеем как

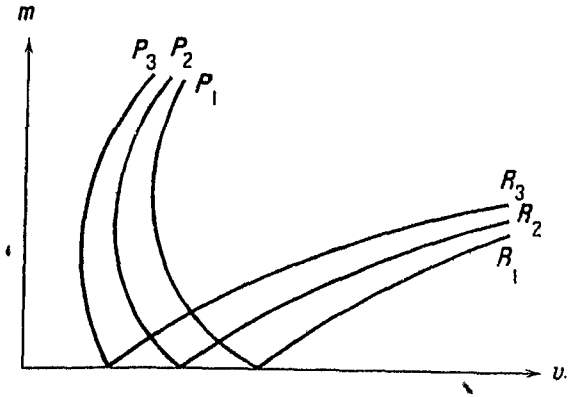

Рис. 8.

[1] R. Mecke. Z. Physik. *28*, 261, 1924 R. Mulliken. Phys. Rev. *28*, 1202, 1926.

раз обратную картину (рис. 8). Здесь расщепление вблизи нулевой линии имеет наибольшую величину и непрерывно убывает с возрастанием текущего числа. Это так называемые дублетные полосы (пример: полосы-OH и CH). Но здесь еще возможна комбинация типа I с типом II путем присоединения трех дальнейших дублетных серий, так что получается в высшей степени сложно построенная полоса, состоящая в общем из 12 отдельных серий с подразделением на 3×4 серии с указанным на рис. 7 расположением (пример: полосы-CH). Часто расщепление вблизи нулевых линий может быть настолько большим, что сближение соответствую-

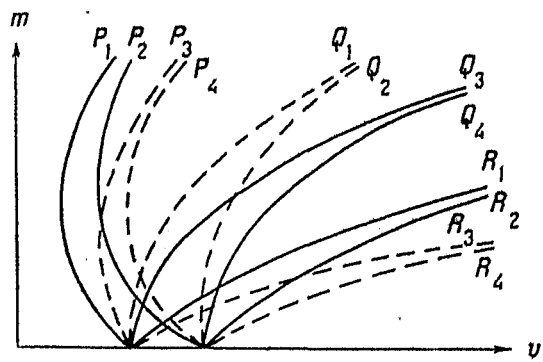

Рис. 9.

щих P-, Q- и R- при больших m наблюдать уже нельзя, и потому этот случай можно смешать с двойной полосой типа I. Однако путем точного исследования можно немедленно установить истинную природу подобных полос (пример: полосы HgH, NO). В некоторых случаях дублетных полос (NO, BO) мы находим вместо ожидаемых 2×6 ветвей только 8 (2×4); это обусловливается особой формой энергии вращения, при которой P- ветвь совпадает с Q- ветвью, а другая Q- ветвь с P- ветвью; эти ветви имеют в таком случае удвоенную интенсивность. Третий тип, триплетные серии (рис. 9), на котором однако не изображены Q- ветви, обнаруживает строение, сходное с типом II, с тою только разницей, что здесь три серии исходят из различных точек и постепенно между собой сближаются (пример: полосы-N_2, C_2 и NH). И здесь также три серии

в свою очередь могут обладать тонкой структурой, так что, напр., у положительных полос азота две *P*- или *Q*-серии, а именно средняя и идущая в фиолетовую сторону еще расщепляются на тесные дублеты с видимо постоянным расстоянием; то же имеется и у серий углеродных полос. Эти тонкие расщепления так же как и расщепления сингулетных полос, вызываются, как оказалось, влиянием вращения на электронную энергию. Они не имеют в атомных спектрах прямых аналогов, в противоположность большим расщеплениям типа II и III, которые представляют собой обычные расщепления электронной энергии в полной аналогии с мультиплетами атомных спектров с тою только разницей, что у атомных спектров уже известны еще квартеты и квинтеты, которые пока еще мы не знаем у полосатых спектров. Сближение отдельных ветвей опять-таки вызывается влиянием вращения на электронную энергию, т. е. причинами вторичного характера.

У молекул, которые содержат два одинаковых атома, т. е. у молекул типа Me_2, обнаруживается в полосах своеобразное, характерное только для таких молекул, явление. Это явление состоит в том, что линии в ветвях обладают чередующейся интенсивностью, т. е. за сильной линией следует слабая, потом опять сильная и т. д. У некоторых молекул, как, например, He_2, O_2, даже отсутствует каждая вторая линия. Явление получило в последнее время объяснение на основании новой квантовой теории; оно сводится к свойствам симмерии молекулы, и для подобных молекул весьма характерно, что они безупречно удовлетворяют критерию двуатомной симметричной молекулы. Это явление пока наблюдено у H_2, He_2, C_2, N_2 N_2^+ (см. рис. 2), O_2 и O_2^+.

3. Полосатые спектры и периодическая система.

В этой статье, задача которой — сообщить результаты исследования полосатых спектров, наиболее интересные для химии, конечно, нет надобности подробно рассматривать все до сих пор изученные полосатые спектры. Для того чтобы дать возможность наилучшим образом обозреть

полученные результаты, мы ограничимся приведением числового материала (табл. 1—5). Ход анализа полосатых спектров коротко очерчен уже в предшествующем параграфе. Он состоит из следующих стадий: 1) распределение полос в кантовую схему и установление формулы полосы; 2) установление структуры полос (сингулет, дублет, триплет) с тем, чтобы отсюда делать заключение об электронной структуре молекулы, — в следующем параграфе мы на этом остановимся подробнее; 3) установление комбинационных соотношений с тем, чтобы изолировать ротационные термы и получить достоверный критерий правильности установления серий. Из полученного числового материала можно тотчас вычислить частоты колебаний ядер и моменты инерции в начальном и конечном состоянии, а отсюда в свою очередь — если известен носитель спектра — вычислить расстояние ядер. Но как раз вопрос о носителе полосатого спектра был в течение долгого времени предметом оживленной дискуссии, ибо спектроскопия полос познакомила нас с соединениями, которые химикам до сих пор были неизвестны и к которым относились весьма скептически до тех пор, пока не были найдены точные критерии для установления носителей. Теперь, когда в нашем распоряжении имеется уже большой достоверно установленный числовой материал, мы можем легко распознать носителя спектра. Мы пользуемся для этого величиною колебания ядер, величиной момента инерции, характером тонкой структуры и, наконец, в тех случаях, когда существуют изотопы, — также и эффектом изотопии, который мы рассмотрим далее в отдельном параграфе. Кроме того, мы, само собой разумеется, должны еще принять во внимание условия возбуждения спектров.

При обсуждении вопроса о носителе полос прежде всего следует принять во внимание две точки зрения. Во-первых, большая чувствительность спектрального анализа позволяет спектроскописту с достоверностью обнаружить такие количества, которые чисто физическим методам уже недоступны, так что даже нестойкие быстро распадающиеся молекулы не ускользают от спектрального анализа. Во-вторых, спектро-

скопист при своих исследованиях редко встречается с нормальными атомами и молекулами, которыми распоряжается химик как конечными продуктами своих реакций. Напротив, спектроскопист имеет дело почти исключительно с такими молекулами, которые предварительно путем подведения электрической, тепловой или световой энергии приведены в возбужденное состояние, в котором они обнаруживают совершенно другие возможности реакций, нежели в нормальном основном состоянии. Эта новая химия возбужденных молекул и атомов возникла только на основе спектрального анализа. Так, например, гелий, такой, каким его знают химики, не способен к реакциям, так как оба его электрона соединяются в особенно устойчивое образование — оболочку благородного газа — и потому вовне не могут действовать химически. Однако в гейслеровой трубке эти устойчивые конфигурации электронов разрушаются, и мы имеем тогда оболочку, состоящую из двух электронов с весьма большой способностью к реакции; атом с такой возбужденной электронной оболочкой при столкновении с другим таким же возбужденным атомом может вступить с ним в соединение. И в самом деле мы знаем — правда лишь спектроскопически — молекулу гелия He_2.

Для удобства обозрения сопоставленного в приведенных таблицах числового материала, спектры расположены по следующим типам соединений: 1) гидридные соединения, формы MeH; 2) окислы и нитриды MeO, MeN; 3) молекулы элементов Me_2; 4) галоидные соединения MeX; 5) многоатомные молекулы. Первый столбец дает соединения, которые возбуждают спектр, второй — оттенение полос R и V, третий — истолкование электронного перехода, которое мы будем рассматривать в следующем параграфе; остальные пять столбцов — постоянные формулы полосы: [1] $\nu = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2)$, далее идут моменты инерции и расстояния ядер в начальном и конечном состоянии и, наконец, обозначение спектра. Если сравнить внутри

[1] Из практических соображений здесь взяты старые целые значения n. Перечисление на полуцелые значения весьма просто.

упомянутых групп соединений прежде всего моменты инерции различных молекул, или, еще лучше, вычисляемые на основании моментов инерции расстояния ядер, то можно отчетливо видеть, как в них отражается строение атомов. Особенно характерна у гидридов зависимость расстояния ядер от атомного номера соответствующего элемента (рис. 10). Видно, как после прохождения в периодической системе благородного газа на кривой всякий раз появляется скачок, который обусловлен тем, что именно здесь атомный электрон начинает заполнять новую оболочку. Внутри периода, с возрастанием атомного номера расстояние ядер непрерывно убы-

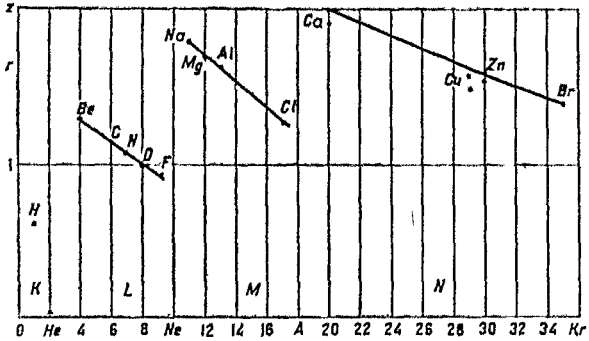

Рис. 10.

вает, так как усиливающееся с возрастанием заряда ядра притяжение вызывает сжатие электронной оболочки. Существование боровских замкнутых слоев электронов иллюстрируется этими данными нагляднее, чем каким бы то ни было другими. Аналогичную картину мы наблюдаем и у других типов соединений, у окислов и нитридов величины расстояний ядер в периоде Li—Ne лежат все между 1,0 и $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ *см*, в следующем периоде (Na—A) вблизи от $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ *см*, соответствующие значения дают и группы 3 и 4, где однако наблюдения весьма немногочисленны. Путем таких сравнений можно хорошо оценить моменты инерции еще не исследованных соединений.

Совершенно аналогичен ход данных для колебания ядер, величина которых согласно уравнению (7), определяется массой молекул и расстоянием ядер. Легкие гидриды имеют все сплошь весьма большие частоты колебаний ядер,

ТАБЛИЦА 1. Гидриды.

		Терм	ν_0	a'	b'	a''	b''	J'	J''	r'	r''	Примечания
BeH	V	$^2P_i - {}^2S$	20 032	2050	—	—	—	2,68	2,72	1,54	1,35	
	R	$^2S - {}^2S$	39 059	1460,5	14,5	2182,0	41,0	3,85	2,50	1,60	1,29	
CH	V	$^2D - {}^2P$	23 163,3	2851		2797 и	2815	1,90	1,95	1,11	1,13	C + H λ 4300
	R	$^2S - {}^2P$	25 715	—	—	—	—	2,21	1,95	1,20	1,13	C + H λ 3900
NH	—	$^3P_i - {}^3S$	29 750	—	—	—	—	—	1,71	—	1,05	Полосы NH_3
OH	R	$^2S - {}^2P$	32 422,7	3085,4	97,4	3569,8		1,633	1,498	1,02	0,97	Полосы водяного пара.
NaH	V	?	21 543	—	—	—	—	3,20	4,06	1,42	1,60	Многолинейн. спектр.
MgH	V	$^2P_i - {}^2S$	19 280	1603,5	34,75	1493,5	31,2	—	4,65	—	1,71	
AlH	R	$^1P - {}^1S$	23 477,0	1082		1625		4,58	4,38	1,69	1,66	
CaH	V	$^2S - {}^2S$	28 353,4	—	—	—	—	5,733	6,546	1.886	2,009	
	R	$^2P_i - {}^2S$	14 392,3	—	—	—	—	6,78	6,55	2,03	2,01	
			14 472,2	—	—	—	—	6,18	6,55	1.94	—	
	V	$^2S - {}^2S$	15 753,8	—	—	—	—	6,30	—	1,96	—	
ZnH	V	$^2P_i - {}^2S$	23 263,6	—	—	1552	—	3,80	4,23	1,53	1,61	
			23 594,0	—	—	—	—	3,708	4,234	1,505	1,608	
CdH	V	$^2P_i - {}^2S$	22 277,6	—	—	1374	—	4,647	5,201	1,679	1,776	
			23 279,0	—	—	—	—	4,594	5,201	1,669	1,776	
HgH	V	$^2P^1/_2 - {}^2S$	24 933,9	1938,7		1308	104	4,24	5,14	1,597	1,763	
	V	$^2P^3/_2 - {}^2S$	28 617,1	1938,1	43,8	1308	104	4,18	5,14	1,589	1,763	
	R	$^2S - {}^2S$	33 876,5	—	—	1308	104	6,77	5,14	2,02	1,763	
CuH	R	$^1S - {}^1S$	23 311,1	1658,8	44,71	1903,5	37,18	4,10	3,54	1,59	1,47	
AgH	R	$^1S - {}^1S$	29 900	1489		1693		4,57	4,37	1,67	1,63	
AuH	R	$^1S - {}^1S$	27 342,1	1631	80	2249,4	34,0	4,74	4,00	1,70	1,56	
		$? - {}^1S$	38 230	(1600)	—	2249,4	34,0	4,85	4,00	1,74	1,56	
HF	—	^1S	0	3962		то же	—	1,35	то же	0,924	то же	Инфракрасн. абс.
HCl	—	^1S	0	2940,8	53,6	„	—	2,645	„	1,279	„	„ „
HBr	—	^1S	0	2559		„	—	3,303	„	1,418	„	„ „

ТАБЛИЦА 2. Окислы и нитриды.

		Терм.	ν_0	a	b'	a''	b''	J'	J''	r'	r''	Примечания
BeO	R	$^1S-{}^1S$	21 230,6	1354	8,9	1465	12,7	17,65	16,85	1,37	1,33	
BO	R	$^2P-{}^2S$	23 960,4 23 834,2	1258,1	10,6	1885,4	11,71	19,62	15,68	1,35	1,21	BO α-группа B II
	R	$^2S-{}^2S$	43 167,4	1280,3	10,07	1885,4	11,71	—	15,68	—	1,21	BO β-группа B II
	V	$^2S-{}^2Pi$	19 333,2 19 207,0	1280,3	10,07	1259,1	10,6	—	19,62	—	1,35	Комбинационные полосы
CO	R	$2\,^3P-1\,^1S$	48 530	1724,8	14,47	2149,7	12,70	—	—	—	—	Полосы Каморона
	R	$2\,^1P-1\,^1S$	64 737	1499,8	17,24			—	—	—	—	4. Положит. группа
	V	$1\,^3S-2\,^3P$	35 390	2214		1724,8	14,47	—	—	—	—	3. „ „
	V	$2\,^1S-2\,^1P$	22 156	2158	76	1499,3	17,24	14,2	18,2	1,12	1,27	Полосы Ангстрема
		^1S	0	2148	9,7	То же	То же	14,9	То же	1,15	То же	Инфракрасные полосы CO
C^+O	R	$^2P-{}^2S$	20 471,6 20 346,1	1550,5	14,07	2198,6	15,00	17,7	14,05	1,25	1,11	Спектр комет
	V	$^2S-{}^2P$	25 285 25 158	1697,8	24,33	1550,5	14,07	16,2	17,7	1,20	1,25	Комбинационные полосы Бальке-Джонстона
	R	$^2S-{}^2S$	45 637,3	1697,8	24,33	2198,6	15,00	16,2	13,5	1,20	1,09	1. Отрицат. группа C
CN	V	$^2S-{}^2S$	25 799,8	2143,9	20,25	2055,6	13,75	14,1	14,6	1,15	1,17	Фиолетовые полосы CN
	R	$^2Pi-{}^2S$	14 430 14 374	1728,5	13,5	2055,6	13,75	—	14,6	—	1,17	Красные полосы CN
CS		$^1P-{}^1S$	38 796,3	1062,2	10,11	1276,5	6,00	—	—	—	—	
NO	V	$^2S-{}^2Pi$	44 076	2345,1	14,4	1891,97	14,45	14,06	16,55	1,07	1,16	3. Положит. группа N
	R	$^2Pi-{}^2Pi$	45 394,6 45 486,1	1030,88 1029,43	7,45 7,46	1891,97	14,45	24,80	16,55	1,42	1,16	β-полосы активн. азота
AlO	R	$^2S-{}^2S$	20 646,0	866,1	4,0	971,0	7,2	46,02	43,28	1,67	1,62	
SiO	R	Сингулеты	42 643	844,5	3,8	1236,0	6,04	—	—	—	—	Si 28
SiN	R	$^2S-{}^2S$	24 234	1016,3	17,7	1145,0	6,57	38,6	38,0	1,58	1,56	Si 28
PO	V	$^2P-{}^2S$	40 384 40 509	1385,5	7,5	1228	7	—	—	—	—	
SO	R	—	36 890	623	6	1094,6	6,3	—	—	—	—	
CaO	R	Сингулеты	23 057	740	3,3	848	4	—	—	—	—	
ScO	R	Дублеты	16 561 16 521	867	8,7	967	3,8	—	—	—	—	
TiO	R	Сингулеты	19 350	833,1	4,5	1003,5	4,5	56,76	31,87	1,69	1,62	
VO	R	—	17 424	852		1008	5	—	—	—	—	
CrO	R	Сингулеты	16 520 15 500	742	9,5	891	6	—	—	—	—	
MnO	R	—	17 906	758,9	10,2	836,7	5,05	—	—	—	—	
SrO	R	Сингулеты	24 638	516	3	648	3,9	—	—	—	—	
BaO	R	Сингулеты	14 664	510	2,7	664	1,5	—	—	—	—	
BiO	R	—	22 196	410	3	530	7	—	—	—	—	
LaO	R	—	17 844	730	1,9	813	2,4	—	—	—	—	
PbO	R	$^3P-{}^3S$	24 770 22 170 19 728	522 496 440	1,5 1,4 1	717	3,5	—	—	—	—	

ТАБЛИЦА 3. Молекулы элементов.

Молекула		Терм.	ν_0	a'	b'	a''	b''	J'	J''	r'	r''	Примечания
H_2	R	$2\,^1P - 1\,^1S$	99986	2374	66,5	4264	144,4	0,92	0,467	1,06	0,75	Ультрафиолетовая абсорбция H_2
		$2\,^1P - 1\,^1S$	91 562	1327	11,7							
He_2	R	$3\,^1P - 2\,^1S$	21 507,3	1688,5	36,0	1772,0	39,2	3,86	3,64	1,08	1,05	λ 4650
	V	$3\,^1D - 2\,^1P$	17 436,6	1760	—	1530	—	3,66	3,78	1,05	1,07	λ 5730
C_2	V	—	25 951	1773,4	19,3	1590	—	15,84	17,03	1,26	1,31	Полосы Деландра-Свана
	V	$^3P_i - {}^3P_i$	19 374			1629,9	11,7					
	R	Триплет	15 540	1105	9,8	1714	—	—	—	—	—	Триплетные полосы
			15 623									
N_2	R	$? - {}^1S$	68 956	1681,4	15,2	2345,1	14,4	—	—	—	—	Абсорбция в у. ф.
	V	—	44 214	—	—	—	—	—	—	—	—	4. Положит. группа
	V	$^3P_i - {}^3P_i$	29 663	2018,7	26,05	1718,45	14,5	15,7	17,0	1,17	1,22	2. „ „
	V	—	9 529	1718,4	14,5	1474,4	13,98					1. „ „
N_2^+	V	$^3S - {}^2S$	25 546,6	2397,7	26,2	2187,1	16,1	13,4	14,5	1,08	1,12	1. Отрицат. группа
	R	$? - {}^2S$	26 142	1459,5	15,2							Вегард
O_2	R	$? - {}^3S$	49 359,3	708	13	1565,4	11,37	34,2	19,20	1,609	1,20	У. ф. абсорбция
	R	$? - {}^3S$	13 122,9	1418,7	13,96			19,93	19,20	1,22	1,20	Атмосферные полосы O
O_2^+	R	$^2P_i - {}^2P_i$	38 308	885,2	13,7	1859,9	16,58	—	—	—	—	1. Отрицат. группа O
			38 108									
	V	—	16 592,2	1180,3	17,8	1026,1	11,1	—	—	—	—	Отрицат. красн. группа O
S_2	R	—	32 140	424,4	2,7	724,5	2,94	—	—	—	(1,81)	Полосы флюоресценции и абсорбц.
Se_2	R	—	27 307	247,2	2,3	397,5	1,32	—	—	—	(2,20)	
Te_2	R	—	22 671	163	1	250,4	0,53	—	—	—	(2,63)	
F_2	R	—	17 439	(690)	—	1071,5	9,9	—	29,0	—	1,35	Полосы испускания
Cl_2	R	—	18 976	201,3	5,4	555,0	2,6	—	—	—	1,93	„ абсорбции
Br_2	R	—	16 463	152	1,9	326,1	1,2	—	—	—	(2,26)	„ „
J_2	R	—	15 598,1	126,5	0,85	213,9	0,57	1200	742	3,4	2,66	„ „
			41 900	70	—	90	—	—	—	—	—	„ „
JCl	R	—	14 825,4	182,7	3,1	381,9	0,7	(995)	(576)	4,6	3,5	„ „
Li_2	R	—	20 398,4	267,5	3,2	347,5	2,2	—	—	—	—	
Na_2	R	$^1P - {}^1S$	20 301,7	123,8	0,79	157,7	0,55	220,9	179,5	3,41	3,08	Полосы абсорбции
		—	15 005,7	115,7	0,43	157,7	0,55	—	—	—	—	
K_2	R	—	15 368,0	74,6	0,30	91,5	0,32	212	184	2,56	2,39	„ „
		—	11 574,9	71,0	0,40	91,5	0,32	—	—	—	—	
NaK	R	—	16 967,9	69,44	1,03	122,9	0,40	78	66	1,81	1,66	„ „

ТАБЛИЦА 4. Галоиды.

		ν_0	a'	b'	a''	b''	Примечания
BeF	*R*	33 217,5	1156,1	8,4	1252,6	10,2	
	R	33 180					
MgF	*V*	27 825,5	713,1	3,80	684,1	3,70	
CaF	*V*	16 559	588,1	2,93	582,4	2,75	
	V	16 485					
SrF	*V*	15 356,3	504,6	2,22	497,7	1,85	
		15 076,6					
	R	17 302,6	487,1	1,91			
BaF	*R*	19 997,3	452,9	1,75	465,0	1,85	
CuF	*R*	20 270,0	641,0	4,15	617,8	3,78	Cu 63
		19 752,9	647,1	3,70	612,4	3,58	
		17 556,7	638,7	3,62			
CuCl	*R*	25 281,4	(371)	—			Cu 63 Cl 35
		23 071,2	401,6	1,05			
		22 961,7	393,4	1,87	415,6	1,60	
		20 626,0	397,5	1,68			
		20 479,7	398,5	1,5			
		18 997,7	408	2			
CuBr	*R*	23 452,4	294,3	1,25			Cu 63 Br 79
		23 029,3	282,7	1,18	313,6	0,90	
		20 489,3	294,4	0,94			
CuJ	*R*	23 982,7	228,9	1,00			Cu 63
		22 929,7	211,4	0,93			
		21 851,4	230,2	0,78	264,3	0,76	
		21 748,3	243,4	2,18			
		19 707,7	211,8	2,26			
SnCl	*V*	31 262,5	431,3	1,2	353,5	1,0	Cl 35
		33 622,6			351,4	1,2	
	R	26 579,1	297,5	4,1	349,5	1,1	Cl 35
		28 665,1	246,2	4,2	350,7	1,0	
AgJ	*R*	31 148	—	—	206,7	0,7	
AuCl	*R*	19 078,5	311,3	0,70	381,5	1,30	Cl 35

ТАБЛИЦА 5.

	Mg	Cu	Sr	Ba
F . . .	684	582	498	465
Cl . . .	402	360	301	289
Br . . .	350	281	215	192
J	316	241	171	—

а у окислов и нитридов мы встречаем средние величины которые в первом периоде располагаются между цифрой 1300 и 2000, во втором — между 1000 и 1200, в третьем — между 800 и 1000, и в более высоких периодах — всегда между 500 и 800. У молекул элементов величина частоты колебаний ядер весьма быстро убывает с возрастанием атомного веса; наименьшее значение наблюдается у иода (213) и щелочей, что связано с их большим атомным объемом. На основании этих результатов можно приблизительно оценивать частоты колебаний ядер, особенно у гомологичных соединений. А именно приближенно выполняется эмпирическая формула $a\sqrt{Z_1 Z_2} = \text{const}$ или также $a\sqrt{\mu}\sqrt{Z_1 Z_2} = \text{const}$ (Z_1 и Z_2 суть атомные номера соответствующих элементов). Галоидные соединения следуют этому правилу особенно хорошо. Для того, чтобы показать зависимость частот колебаний ядер от атомного номера я приведу еще в особой таблице, частоты щелочно-земельных соединений галоидов, которые дают наиболее полный материал для этого правила.

Весьма трудная глава спектроскопии полосатых спектров посвящена многоатомным молекулам, у которых возможности колебаний и вращения столь значительно увеличиваются, что спектр становится почти недоступным для расшифрования. В виду этого мы должны, к сожалению, констатировать, что до настоящего времени мы не можем еще ни один полосатый спектр многоатомной молекулы анализировать с той полнотой, к какой мы привыкли в случае двуатомных молекул. Мы можем только указать, что в этом направлении сделаны многообещающие первые шаги, особенно благодаря работам Анри и его сотрудников.

Рассмотрим в качестве первого примера простую молекулу углекислоты, которую на основании различных критериев [1] (инфракрасная абсорбция, удельная теплота, дисперсия, диэлектрическая постоянная) следует рассматривать как палочкообразную молекулу с углеродом посредине. Таким образом здесь возможны уже три различных вида

[1] См. сопоставление K. L. Wolf. Z. Phys. Chem. *131*, 90, 1927.

колебаний ядер, а именно колебания углерода в направлении обоих атомов кислорода: a_1, колебания атома углерода перпендикулярно к этому направлению: a_2, и, наконец, симметричное колебание обоих атомов кислорода относительно друг друга: a_3. Эти три колебания — величины их постоянных будут $a_1 = 2350$, $a_2 = 680$, $a_3 = 1330$ (для сравнения следует указать на колебания $CO = 2150$ и $O_2 = 1550$) — налагаются со своими значениями энергии $an - bn^2$. Вследствие этого наша первоначальная двухмерная кантовая схема (стр. 643) усложняется теперь в схему в 3×2 измерениях. Ожидаемый спектр таким образом должен быть в высокой степени сложным, и как раз эта на самом деле существующая сложность представляет собой достоверный критерий того, что мы имеем дело с многоатомной молекулой. Следует еще заметить, что в случае углекислоты колебание углерода $a_2 = 680$ обнаруживается также в ультрафиолетовых спектрах поглощения, между тем как оба остальные здесь уже не наблюдаются, однако точного анализа спектра еще не имеется.

В спектре многоатомных молекул значительно возрастает не только число полос, но также и число линий внутри полосы, — последнее потому, что здесь возможны вращения около нескольких осей. Для случая, когда имеются только два различных момента инерции, формула энергии вращения была уже приведена [ур-ие (3)]; на основании этой формулы все линии нашего простого спектра двуатомной молекулы теперь являются исходными пунктами новых серий *P*-, *Q*- и *R*-ветвей. Таким образом полоса обладает двойной структурой, что, конечно, сильно осложняет ее анализ. Нужно приветствовать, что подобный случай двойной структуры детально анализирован Анри и Шу у формальдегида $O{=}C\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$, т. е. для относительно простой молекулы.

Из многоатомных молекул бензол и его бесконечное число производных обладают наиболее характерными и чаще всего подвергавшимися исследованию спектрами. Эти спектры

все лежат в области λ 3000 до λ 2300, при замещении — изменяются мало и, как правило, состоят из 6 — 8 резко выступающих групп, которые следуют друг за другом на расстоянии по шкале частот равном в круглых числах 930. Это одно из главных колебаний молекулы в возбужденном состоянии. На ряду с ним обнаруживается еще и второе, которое, повидимому, в большей степени зависит от замещений, нежели первое. Оно лежит у отдельных производных между 300 и 600. Существуют ли иные колебания, с достоверностью установить нельзя, однако это весьма вероятно. Равным образом, мы еще мало можем сказать о колебаниях основного состояния, ибо последние никогда не выступают достаточно отчетливо в спектрах абсорбции, а с ними преимущественно и приходится иметь дело. Приходится обращаться к весьма мало светосильным спектрам флуоресценции, так как в случае этих спектров конечные состояния фигурируют чаще всего (правило Стокса). При этом обнаруживается, что колебание, соответствующее колебанию 920 возбужденного состояния, обладает мало отличающейся от последнего величиной. Кроме того, в спектрах абсорбции обнаруживается еще колебание в 63 $см^{-1}$, которое у всех производных остается почти неизмененным; о природе этого колебания пока еще ничего сказать нельзя. Интересно однако проследить детально за влиянием замещения в бензольном кольце на главное колебание 920. Когда какой-либо элемент или группа атомов входит в бензольное кольцо, то симметричное само по себе строение кольца приобретает асимметрию.

Вследствие этой асимметрии колебание 920, которое обусловлено внутренними колебаниями углеродных атомов, относительно друг друга, расщепляется на два основные колебания. У простых монодериватов F, Cl, Br, CH_3 и C_2H_5 влияние этой асимметрии еще незначительно (930 и 965), но оно становится уже больше у фенола, анизола, анилинов, нитрилла и альдегида (OH, OCH_3, NH_2, CN и COH_3); здесь наблюдаются колебания 950 и 790. У бидериватов [напр., Cl_2, Br_2, $(CH_3)_2$] асимметрия становится еще больше: здесь наступает увеличение частоты колебаний ядер 1100 и 960

В особенности интересны пара-положения, где оба замещающие атома расположены в бензольном кольце диаметрально противоположно

. Вследствие такого расположения в кольце возникает резко выраженная ось симметрии, которая оптически сказывается в значительной разнице колебаний в направлении этой оси и перпендикулярно к ней 1050 и 780. Подробные данные приведены в табл. 7, из которой видно также как в результате замещения спектр все более перемещается в сторону длинных волн. Так, нулевое место спектра (в то же время и наиболее интенсивная полоса) у бензола лежит у 38 625 и смещается до 34 040 у анилина. В табл. 6 я пользуюсь только сериальными формулами толуола, этил-бензола и хлор-бензола, так как эти формулы представляются мне наиболее достоверными.

ТАБЛИЦА 6.

Многоатомные молекулы.

Молекула	ν_0	a_i'	b'	a_i''	J''	r''
Вода H_2O . .	0	3750	0	то же	$0{,}98\cdot10^{-40}$	H-H = $1{,}09\cdot10^{-8}$
		1850	—	„	1,35	O-H = 0,87
Углекислота		—	—	„	2,32	
CO_2. . . .	0	2350	—	„	50	O-O = 1,95
		1330	—	„	—	C-O = 0,96
Толуол		680	—	„	—	—
$C_6H_5CH_3$.	37 493	964	0	—	—	—
		932	1,6	(890)	—	—
Этилбензол		570,5	0	63,9?	—	—
$C_6H_5C_2H_5$.	37 595	960	—	—	—	—
		930	1,6	(890)	—	—
Хлорбензол		564,5	0	64,3	—	—
C_6H_5Cl . .	37 066	963,7	0	(900)	—	—
		932	0	443	—	—
		530	0	60?	—	—
C—H-Связь .	—	3090	58	—	—	$\sim 1{,}0\cdot10^{-8}$

В инфракрасном ротационно-вибрационном спектре присоединяется еще колебание 3090 n — 58 n^2, которое соответствует CH-связи в молекуле. Оно встречается во всех органических соединениях, которые содержат CH-группу.

и представляет собой чаще всего наблюдаемое колебание. Это колебание установлено также и при посредстве эффекта Рамана, который перемещает инфракрасный спектр в более коротковолновую фотографически доступную область (стр. 646); на ряду с этим однако эффект Рамана обнаружил еще целый ряд других инфракрасных колебаний, которые еще не получили истолкования. Некоторые из них, быть может, тождественны с указанными выше колебаниями ультрафиолетового спектра.

ТАБЛИЦА 7.

Производные бензола.

Вещество	Формула	ν_0	a_1	a_2	a_3
Бензол	C_6H_6	38 624	922	922	465
Толуол	$(C_6H_5)CH_3$	37 493	932	964	570
Этилбензол . . .	$(C_6H_5)C_2H_5$	37 595	930	960	564
Фторбензол . . .	$(C_6H_5)F$	37 827	920	970	600
Хлорбензол . . .	$(C_6H_5)Cl$	37 065	932	964	530
Бромбензол . . .	$(C_6H_5)Br$	37 008	930	958	512
Фенол	$(C_6H_5)OH$	36 365	782	935	475
Анизол	$(C_6H_5)OCH_3$	35 210	800	953	408
Анилин	$(C_6H_5)NH_2$	34 044	797	954	492
Бензонитрил . .	$(C_6H_5)CN$	36 535	706	940	508
Бензальдегид . .	$(C_6H_5)COH$	35 210	800	953	408
m-ди-хлорбензол .	$(C_6H_4)Cl_2$	36 199	1102	958	366
m-ди-бромбензол .	$(C_6H_4)Br_2$	36 061	1051	957	—
m-хлортолуол. . .	$(C_6H_4)CH_3 \cdot Br$	36 646	1220	960	—
m-бромтолуол . .	$(C_6H_4)CH_3Br$	36 581	—	960	—
o-ди-хлорбензол .	$(C_6H_4)Cl_2$	36 240	1089	958	440
o-ди-бромбензол .	$(C_6H_4)Br_2$	36 123	1029	955	365
o-хлортолуол. . .	$(C_6H_4)ClCH_3$	36 882	1190	970	—
o-бромтолуол . .	$(C_6H_4)BrCH_3$	36 853	—	960	—
p-ксилол	$(C_6H_4)(CH_3)_2$	35 907	1190	780	—
p-ди-хлорбензол .	$(C_6H_4)Cl_2$	35 735	1063	735	—

У всех этих спектров многоатомных молекул обнаруживается одно благоприятное обстоятельство, которое обещает оказать ценные услуги химии строения. А именно оказывается, что колебание между двумя атомами или группами атомов сохраняется и в сложных молекулах, так что другие группы оказывают на такие колебаия малое влияние, что подтверждается, как мы увидим ниже, и энергиями отщепления

этих групп. Таким образом, раз подобное колебание, напр., колебание CH-связи, установлено у простых молекул, мы всегда его можем отыскать и у более сложных; вновь возникающие колебания могут быть приписаны в таком случае определенным связям, что ведет к синтезу колебаний, который в свою очередь позволяет делать заключение о строении молекул.

С трудом поддаются истолкованию пока еще сплошные спектры, — не те сплошные спектры, которые примыкают со стороны коротких волн к полосатым или линейным спектрам, — о них еще ниже будет речь, — но те, которые появляются часто, повидимому, вне связи с другим спектром. Подобные сплошные спектры наблюдаются у галоидов, у галоидо-водородных соединений, у самого водорода и у щелочно-галоидных соединений. Их истолковывают частью как спектры „сродства к электрону", частью как спектры распада или, наоборот, как спектры воссоединения. Но единства в объяснении еще не удалось достигнуть. Характерным представителем этого типа спектров является сплошной спектр водорода, который простирается от видимой части вплоть до далекой ультрафиолетовой. Его истолковывали различным образом: 1) как спектр воссоединения нейтральных атомов (Шюлер и Вольф); [1] 2) как свечение распада возбужденной водородной молекулы (Блэкет и Франк); [2] 3) как свечение, сопровождающее реакцию $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$ (Дорш и Кальман); [3] в этом случае, по исследованиям Герцберга, [4] главную роль должны играть ионизированные молекулы водорода, так что явление по Герцбергу следует рассматривать как свечение распада H_2^+. Мы видим, сколько различных толкований предложено в этом одном случае; с другой стороны, эти спектры при истолковании механизма реакции играют большую роль.

---

[1] H. Schüler und K. L. Wolf. Z. Physik. *33*. 42, 1925; *35*, 477, 1926.

[2] P. M. S. Blackett und J. Franck. Z. Physik. *34*, 389, 1925.

[3] K. L. Dorsch und H. Kallmann. Z. Physik. *44*, 565, 1927.

[4] G. Herzberg. Ann. d. Physik. *84*, 565, 1927.

4. Химия валентности и полосатые спектры.[1]

Химические свойства атомов и молекул, в особенности их валентность, объясняют электро-динамическими действиями их электронов. Вот почему мы сейчас остановимся несколько подробнее на электронных оболочках, поскольку это имеет интерес для спектроскопии полос. С точки зрения теории квантов, движение электронов должно однозначно характеризоваться указанием пяти квантовых чисел. Нет надобности при этом исходить из представления о боровских эллиптических орбитах, которые в новой квантовой теории потеряли свой непосредственный смысл. Мы можем чисто формально описать движение при помощи этих пяти чисел и представить его при посредстве символа терма. Прежде всего мы имеем главное квантовое число n (не тождественно с употреблявшимся нами до сих пор числом колебаний n). Это главное квантовое число указывает лишь, в каком именно слое электронной оболочки находится электрон. В спектроскопии рентгеновых лучей эти оболочки называются K-, L-, M-, N-оболочкой, причем между этими обозначениями и величинами главного квантового числа имеется следующее соотношение:

Оболочка	K	L	M	N	O	P
n	1	2	3	4	5	6
Период	H—He	Li—Ne	Na—A	K—Kr	Rb—X	Cs—Em
Z	1—2	3—10	11—18	19—36	37—54	55—86

Одновременно главное квантовое число определяет также оболочку, где разыгрывается химическая деятельность электронов, т. е. период периодической системы, в котором находится данный элемент.

---

[1] Необходимым добавлением к этой главе служит статья Кондратьева: Усп. физ. наук. *9*, 380, 1929. *Ред.*

Если электрон вращается около атомного ядра, то по физическим законам он всегда обладает моментом импульса (моментом количества движения), который, как мы уже видели при рассмотрении вращательного движения ядер, в теории квантов всегда является целым, если его измерять в единицах $\frac{h}{2\pi}$.

По Бору этот момент импульса, так называемое азимутальное квантовое число k, может принимать значения 1, 2, 3, 4..., с тем однако ограничением, что $k < n$. Однако эмпирически и из новой теории квантов был получен весьма трудно понятный результат, согласно которому вопреки, повидимому, существующему обращению электрона усредненный для этого обращения импульс, при известных обстоятельствах, может принимать значение 0 и во всяком случае оказывается на единицу меньше, нежели боровское k. Это обстоятельство ни в коем случае не может быть согласовано с боровским представлением об эллиптических орбитах. Это новое квантовое число в настоящее время обозначается через l и притом $l = k - 1 \leqq n - 1$. Чтобы иметь возможность ввести это число в символ терма, принимают уже ранее установленные символы для термов s (= scharf — резкая серия), p (= prinzipal — главная серия), d (= diffus = диффузная серия и т. д.) и отождествляют их с квантовым числом l по следующей схеме:

l	0	1	2	3	4
Терм	s	p	d	f	g

При этом главное квантовое число ставится перед той или иной буквой, например, $2p$ (L-оболочка), $3d$ (M-оболочка). К этому моменту импульса в настоящее время присоединяют еще другой, благодаря открытию которого Гаудсмит и Уленбек одним взмахом поставили всю теорию спектральных серий на более широкий и прежде всего более единообразный фундамент. Этот момент импульса обусловлен вращением электрона около собственной оси; он измеряется числом $\frac{1}{2}$ в единицах $\frac{h}{2\pi}$, — дальнейшее физически трудно

доступное пониманию свойство электрона. Этот импульс обычно обозначается через s (не смешивать с термом s!).

Однако в структуру атома или молекулы всегда входит несколько электронов, каждый из которых обладает импульсом, обусловленным его обращением по орбите и вращением около собственной оси. Эти импульсы, как векторы, складываются по законам геометрического сложения, однако так, что результирующий импульс вновь является целочисленным или же в случае s — кратным половины. Мы получаем таким образом результирующий импульс орбиты $l = \Sigma l_i$ и результирующий собственный импульс $s = \Sigma\left(\frac{1}{2}\right)$. Эти результирующие импульсы также должны найти выражение в символе терма, вследствие чего для полного импульса орбиты вместо малых букв берут большие. Поэтому:

Σl_i	0	1	2	3	4
Терм	S	P	D	F	G

Следующий шаг вперед в характеристике электронной системы: результирующий импульс орбиты l и результирующий собственный импульс s электронов складываются в полный импульс всей электронной системы j, но опять-таки по законам целых чисел, т. е. j может при этом принимать только целые значения, которые лежат между максимальным значением $= l + s$ и минимальным значением $= l - s$. Если, например, s имеет значение половины, то полный импульс может иметь только те значения, которые расположены между $l + \frac{1}{2}$ и $l - \frac{1}{2}$, т. е. при $s = 1$ он может иметь три значения: $l + 1$, l, $l - 1$, и, говоря вообще, он ограничен $2s + 1$ различных значений.

Так как различные взаимные расположения обоих импульсов относительно друг друга вызывают различие в энергии, то возможностями расположения l и s определяется и кратность терма (= расщепление = число возможностей установки $= 2s + 1$). Поэтому $\Sigma\left(\frac{1}{2}\right)$ определяет мультиплетность терма, и это $(2s + 1)$ пишется с левой стороны вверху

перед символом терма; тем самым отмечается и собственный импульс (^2P = дублет, ^3P = триплет и т. д.). Мы получаем, следовательно.

$s = \sum\left(\frac{1}{2}\right) \ldots$	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$
Мультиплетность	Сингулет	Дублет	Триплет	Квартет	Квинтет	Секстет
Валентность [1]	0	1	2	3	4	5

Это соотношение между мультиплетностью и собственным импульсом электронов тотчас ведет к важному закону, так называемому закону перемен, согласно которому атомы и молекулы с четным числом электронов ($s = 0, 1, 2, \ldots$) обладают всегда нечетной мультиплетностью, атомы и молекулы с нечетным числом электронов $\left(s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \ldots\right)$—четной мультиплетностью. Поэтому в периодической системе элементы с четной и нечетной мультиплетностью следуют попеременно друг за другом. Нейтральные молекулы элементов (Me_2) всегда обладают нечетной мультиплетностью (напр. C_2 = триплеты, N_2 = триплеты, сингулеты, O_2 = триплеты). У гидридов (MeH) мультиплетность всегда противоположна, а у окислов — всегда такая же, как и у соответствующих элементов. Я приведу в качестве примера лишь установленные до сих пор мультиплетности [2] у элементов первого периода и сопоставлю их с соответствующими числами электронов.

Гидрид	BeH	BH	CH	NH	OH	HF
Число электронов	5	6	7	8	9	10
Мультиплетность	Дублет	?	Дублет	Триплет	Дублет	Сингулет
Окисел	BeO	BO	CO	NO	O_2	—
Число электронов	12	13	14	15	16	—
Мультиплетность	Сингулет	Дублет	Сингулет Триплет	Дублет	Триплет	—

[1] Относительно валентности см. ниже.

[2] R. Mecke. Z. Physik. *42*, 590, 1927.

Но если атом или молекула ионизированы, то при каждой ступени ионизации изменяется мультиплетность и элемент принимает все свойства того элемента, который обладает одинаковым с ним числом электронов (так называемый закон смещения). Напр., у молекул установлено:

N_2 — триплет;	N_2^+ — дублет	сходен с CN
O_2 — триплет;	O_2^+ — „	„ „ NO
CO—синглет;	C^+O „	„ „ BO

Эти законы особенно важны у молекулярных спектров, ибо они здесь часто помогают найти правильное решение относительно молекулы, которой принадлежит полосатый спектр.

Для того чтобы в обозначение терма включить также и характеристику отдельных компонентов подобных мультиплетов, т. е. для того чтобы указать отдельные значения полного импульса j, последний пишут в качестве индекса справа внизу рядом с символом терма (для того чтобы избежать дробей в индексах, при четных мультиплетностях увеличивают его еще на половину и пишут, например, 1 вместо $^1/_2$, 2 вместо $^3/_2$ и т. д.).

Таким образом символ 2^3P_2 означает, что в этом спектральном терме принимают участие электроны L-оболочки, импульсы орбит которых, складываясь, дают величину $l=1$, собственные импульсы, складываясь, дают величину $s=1$ и полный импульс из l и s составляет $j=2$.[1] К этим четырем квантовым числам присоединяется еще пятое и последнее — i, когда электронная система подвергается действию внешних сил, что происходит, например, при наличии магнитного поля; это последнее квантовое число называется магнитным. В этих случаях также и j устанавливается определенным образом по отношению к данному избранному направлению, а именно устанавливается так, что проекция его на это направление в свою очередь может

[1] Этим однако еще не указано, какое количество электронов принимает участие в терме. Чтобы сделать и это, импульсы орбит отдельных электронов ставят в скобках перед символом терма. Так, например, пишут $(SSpp)^3P_2$ или $(S^2p^2)^3P_2$; это значит что терм возникает из двух S-электронов ($l=0$) и двух p-электронов ($l=1$).

изменяться целочисленными ступенями. Мы имеем, следовательно, здесь снова $2j+1$ различных возможностей установки. Эти возможности установки мы в особенности должны принимать во внимание у молекул. Рис. 11 представляет подобную векторную диаграмму наших четырех квантовых чисел импульса, указание которых на ряду с главным квантовым числом характеризует электронную систему во всех ее химических и спектроскопических проявлениях. Зная эти четыре квантовых числа, можно, например, вычислить интенсивности спектральных линий или расщепление их в магнитном поле, они позволяют также делать заключения о магнитных свойствах термов (например, парамагнетизм наблю-

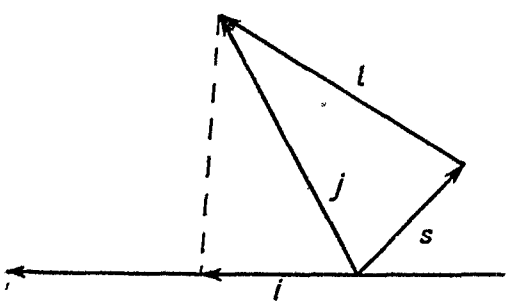

Рис. 11.

дается всегда в тех случаях, когда $j \neq 0$); из этих же квантовых чисел определяются также статистические веса $g(=2j+1)$, с которыми нам впоследствии придется иметь дело, и т. д. Для них также справедливы правила отбора, с которыми мы познакомились уже в уравнении (12), при рассмотрении вращения ядер; на этих правилах мы здесь однако останавливаться не будем.

Обозначение терма не дает никакого указания относительно абсолютной величины электронной энергии. В случае линейных спектров ее представляют формулами Ридберга $\frac{R}{n^{*2}}$, где n^* означает так называемое эффективное квантовое число, которое отличается от главного квантового числа на небольшую нецелую величину. Для полосатых спектров, как уже было упомянуто, эта величина электронной энергии может быть указана лишь в исключи-

тельных случаях. Это имеет основание в следующем: у линейных спектров каждому изменению электронной энергии отвечает только одна линия спектра. В случае полосатых спектров сюда присоединяются еще многочисленные переходы между отдельными состояниями колебания и враще-

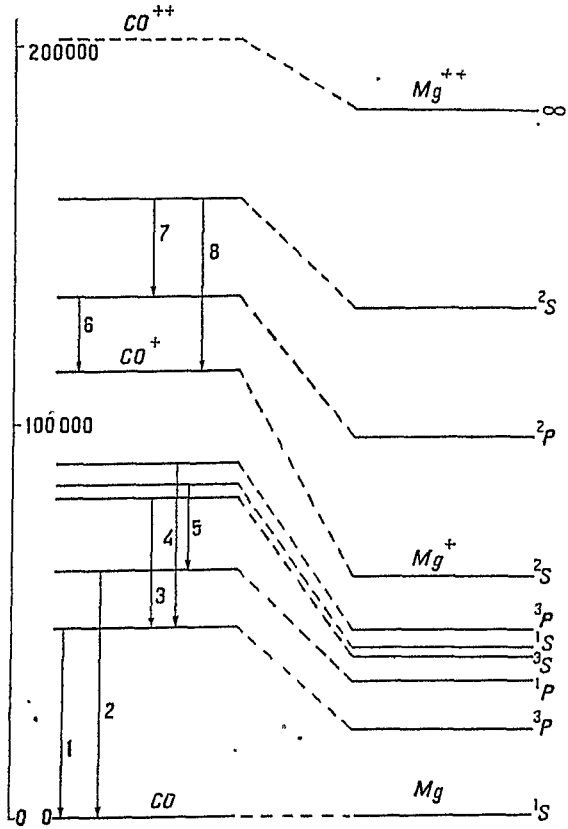

Рис. 12.

ния, так что определенное изменение конфигурации электронов влечет за собой не одну линию, но тысячи линий. Вследствие такого значительного поглощения энергии, которое, кроме того, главным образом концентрируется на малых ступенях энергии, т. е. на энергии вращения и колебаний (возбуждение происходит пропорционально $e^{-\frac{kT}{W}}$), обнаруживаются лишь немногие электронные переходы.

Поэтому вычисление абсолютных электронных термов, как правило, трудно осуществимо, если только эти термы не могут быть определены иным образом, например, по методу электронных ударов. В случаях, когда имеется немного состояний вращений и колебаний и их величины, кроме того, сравнимы с электронной энергией, а именно в случае молекул водорода и гелия, мы знаем также и большинство электронных термов. Так, у молекулы гелия можно было найти целую систему термов, которая построена совершенно аналогично системе термов атомов. Из остальных молекул

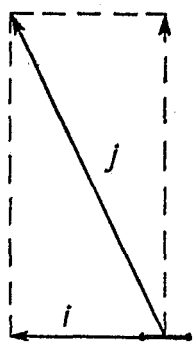

Рис. 13.

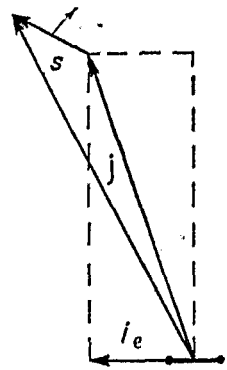

Рис. 14.

лучше всего известен спектр термов CO, который очень похож на спектр Mg или, лучше, на спектр C^{++}, так как два электрона C вследствие валентных связей выпадают (закон смещения) (рис. 12). [1]

Хотя изложенная символика термов возникла у линейных спектров, [2] она может быть однако без каких бы то ни было ограничений непосредственно перенесена на молекулы, [3] — именно по этой причине мы на ней и остановились с такой подробностью. Требуется лишь маленькое расширение в соответствии с увеличенным числом степе-

[1] Числовые данные см. табл. 2.

[2] Ср. напр. F. Hund. Linienspektren und Periodisches System der Elemente, или W. Grotrian. Graphische Darstellung der Spektren.

[3] Ср. R. Mecke. Z. Physik. *28*, 261, 1924; *36*, 795 1926; далее в особенности F. Hund. Ibid, *36*, 657, 1926; *42*, 93, 1927, и R. Mulliken. Phys. Rev. *28*, 481, 1202, 1926; *29*, 391, 637; *30*, 138, 785, 1927.

ней свободы молекулы. А именно у молекул как ось, соединяющая ядра, так и перпендикулярная к ним ось представляют избранные направления для электронных импульсов, так что здесь условия на первый взгляд, повидимому, не так просты, и прежде всего должно быть оценено влияние обоих этих направлений на движение электронов. Но при этом главную роль играет магнитная энергия связи, ибо по хорошо известным законам электродинамики каждый электрон, обращающийся по своей орбите около ядра или вращающийся вокруг собственной оси, как заряженное тело, возбуждает магнитное поле, сила и направление которого определяется моментом импульса. Векторы импульса устанавливаются таким образом в магнитном поле подобно магнитам. Если мы возьмем простейший случай, где импульс орбиты электрона равен 0 (т. е. S-терм), то оказывается, что вращение ядер увлекает за собой также и собственное вращение электронов: импульс, отвечающий последнему вращению, всегда устанавливается параллельно или антипараллельно оси вращения, т. е. перпендикулярно к оси, соединяющей ядра. Полный импульс молекулы, здесь еще увеличенный импульсом вращения ядер m, будет следовательно $j_m = m \pm s$, а энергия вращения, по предыдущему, в первом приближении

$$Wr = Bm\,(m+1) = B\,(j \pm s)\;(j \pm s + 1) \qquad (21)$$

Различие установки (параллельная или антипараллельная) во втором приближении влечет за собой небольшую разницу в энергии, которая с возрастанием вращения ядер увеличивается пропорционально m. А именно:

$$W_r = Bm\,(m+1) \pm \delta m;$$

мы получаем таким образом тонкую структуру, как раз отвечающую типу I, которая для сингулетных термов ($s = 0$), само собой разумеется, выпадает. Если, кроме того, имеется еще импульс орбиты, напр. ^2P-терм $\left(l = 1 \text{ и } s = \frac{1}{2}\right)$, то полный импульс электронов — для избежания смешения его с полным импульсом молекулы j_m, в который еще входит

вращение ядер, мы будем его обозначать через j_a — устанавливается так, что импульс орбиты и собственный импульс по закону пространственного квантования в направлении оси, соединяющей ядра, может принимать только квантованные значения i_l и i_s ($i = i_l + i_s$). В предыдущем примере ^2P-терма i будет принимать два возможных значения $i = \frac{3}{2}$ и $i = \frac{1}{2}$, которые так же как у атомов энергетически сильно друг от друга отличаются. Дублетные расщепления даже по величине почти тождественны с расщеплением атомов с равным числом электронов. В качестве примера я приведу некоторые спектры гидридов, которые могут быть сравнены со спектрами предшествующих элементов, так как водород при соединении молекулы захватывает один электрон элемента.

ТАБЛИЦА 8.

Молекула . . .	CH	NH	OH	MgH	CaH	ZnH	CdH	HgH
Δν	19	25 36	126	22	80	330	1001	3683
Атом	B	C	N	Na	K	Cu	Ag	Au
Δν	25	22 39	138	27	82	357	1040	3610

Полный импульс молекулы будет здесь $j_m^2 = m^2 + i^2$ (рис. 13), и энергия вращения выразится поэтому формулой

$$W_r = B\ [jm\,(jm+1) - i^2]; \qquad (22)$$

в этом случае мы считаем линии полос по значениям j, а не по значениям m [1] (i остается постоянным). Как только однако вращение молекулы становится настолько сильным, что магнитная связь между l и s может быть ослаблена, [2]

[1] Импульсы, которые здесь и в уравнении (21) являются квантованными, будут теперь j и i, $m = \sqrt{j^2 - i^2}$ не квантуется. Уравнение (22) построено аналогично уравнению (3).

[2] Когда это произойдет — зависит от величины мультиплетного расщепления Δν по сравнению с величиной B. Мы получаем чистый тип II при $\frac{\Delta\nu}{4B} < 10$; см. R. Mecke. Z. Physik. *36*, 795, 1925; R. Mulliken. Phys. Rev. *32*, 398, 1928.

то импульс собственного вращения электронов вновь стремится стать в направлении своей оси (рис. 14), и так как одновременно с этим исчезает причина для дублетного расщепления $\left(l+\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}\right)$, то дублетные линии с усилением вращения сжимаются, т. е. мы получаем тип II нашей структуры полосатых спектров. И здесь также вследствие наличия различных возможностей расположения i относительно оси, соединяющей ядра, возникает тонкая структура, которая указана на рис. 8 пунктирными ветвями. Тип III, как триплет ($s=1$), отвечает трем значениям $i=l+1$, $i=l$, $i=l-1$.

Я уже указывал на то, что в случае типа II (а также и III), согласно уравнению (22) счет линий происходит по j, а не как в случае I по $m=j+s$. Это имеет двоякого рода следствия. Прежде всего в случае дублетных термов (квартеты и т. д.) в результате присоединения электронного импульса m становится полуцелым $\left(\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}\right)$, вследствие чего наши комбинационные соотношения, например те, которые выражаются уравнением (19), принимают форму

$$\Delta^2F(j)=F(j+1)-F(j-1)=4Bm^*;\ m^*=j-\frac{1}{2}=1,\ 2,\ 3\ .\ .$$

вместо $4B\left(m^*+\frac{1}{2}\right)$ случая I. Дублетная структура становится здесь сразу заметной в этих разностях. Далее, минимальное значение, которое вообще может принимать i, совпадает с величиной электронного импульса; следовательно, для дублетных полос оно будет в одном случае $i=\frac{1}{2}$, а в другом $i=\frac{3}{2}$; поэтому между R и P — ветвью в последнем случае выпадают две линии вместо одной. Пробел в полосе таким образом расширяется, и его ширина позволяет в данном случае делать заключение относительно электронного терма. Сюда присоединяется еще один критерий для отождествления правильных термов: если переходы происходят между одинаковыми термами (например, $S-S$, $P-P$), то отсутствуют Q-ветви, или по крайней мере настолько быстро уменьшаются по интенсивности, что в лучшем случае

доступны наблюдению первые члены этих ветвей. В случае перехода между разноименными термами, как $P-S$, $P-D$, Q-ветви наступают очень интенсивно. Мы видим таким образом, что анализ структуры полосы позволяет делать достоверные заключения относительно электронных переходов, и в следующей таблице еще раз сопоставлены различные кри-

ТАБЛИЦА 9.

Истолкование термов.

Терм	Тип	Число ветвей	Тонкая структура	Отсутств. линии [3] между R и P	$\Delta^2F(m^1)$	Примеры
$^1S-{}^1S$	I	P, R	нет	1	$4B(m^*+1/2)$	CuH, HCl
$^1S-{}^1P$	I	P, Q, R	нет [1]	2	$4B(m^*+1/2)$	CO, AlH, He_2
$^1P-{}^1D$	I	P, Q, R	да	4	$4B(m^*+1/2)$	He_2
$^2S-{}^2S$	I	P, R	„	1	$4B(m^*+1/2)$	CH, N_2^+
$^2S-{}^2P_i$	II	$2P$, $2Q$, $2R$	„	1 и 2	$4B'(m^*+1/2)$ $4B''\ m^*$	NO_γ, HgH
$^2P_i-{}^2P_i$	II	$2P$, $2R$ [2]	„	2 и 4	$4B\,m^*$	NO_β, CH, λ 3900
$^2P_i-D_i$	II	$2P$, $2Q$, $2R$	„	3 и 5	$4B\,m^*$	CH, λ 4300
$^3S-{}^3S$	I	P, R	„	1	$4B(m^*+1/2)$	O_2
$^3S-{}^3P_i$	III	$3P$, $3Q$, $3R$	„	1 и 2 и 3	$4B(m^*+1/2)$	NH
$^3P_i-{}^3P_i$	III	$3P$, $3R$	„	1 и 3 и 5	$4B(m^*+1/2)$	N_2, C_2

терии: тип, число ветвей, тонкая структура, число выпадающих линий между P и R, формула полосы $\Delta^2F = F(m+1) - F(m-1)$ и типичные примеры.

После этого отступления в область теории серий вернемся к химическим вопросам. Мы видели, что в спектральном терме ($S_1P_1D\ldots$) обычно принимают участие несколько электронов, движение которых в атоме или молекуле мы

[1] Терм ^1P обладает тонкой структурой, вследствие возможности установки $\pm i$. Вследствие правил отбора она не проявляется непосредственно, но только в так называемых комбинационных дефектах при применении уравнения (18); см. Mulliken. Phys. Rev. *28*, 1202 1926.

[2] Очень слабая, быстро сходящая на-нет Q-ветвь.

[3] Число их $= i' + i'' + 1$.

должны знать. Однако для описания термов нам нет надобности привлекать все находящиеся в атоме электроны, что было бы неудобно, а у тяжелых атомов и сложных молекул, кроме того, трудно осуществимо. Оказывается однако, что электроны имеют сильную тендецию располагаться так, что их импульсы друг друга уничтожают, так что $\Sigma l = 0$ и $\Sigma s = 0$; но раз такое расположение достигнуто, то эти электроны тотчас выпадают из круга наших рассмотрений, так как они путем подобной взаимной компенсации своих импульсов электродинамически, т. е. химически становятся недеятельными и обнаруживают себя только электростатически, экранируя часть заряда ядра атома. Они образуют законченную оболочку. Конечно, для этого всегда требуется несколько электронов, но их число ограничивается так называемым „запретом Паули", согласно которому не могут существовать два электрона, которые обладают совершенно одинаковыми пятью квантовыми числами. Так, например, уже два S-электрона образуют замкнутую оболочку, в которой оба собственных импульса устанавливаются противоположно друг другу. Для той же цели p-электронов ($l = 1$) требуется шесть, d-электронов ($l = 2$) уже десять, до тех пор, пока как $\Sigma l = 0$, так и $\Sigma s = 0$; следовательно, вообще $2(2l + 1)$ электронов.[1] Если принять во внимание еще условие $l \leqq n - 1$, то эти числа определяют одновременно максимальное число электронов в различных оболочках, т. е. длины отдельных периодов периодической системы: 2, $2 + 6 = 8$, $2 + 6 + 10 = 18$ и т. д. Таким образом лишь остаток скомпенсированных электронов оказывает влияние на химические и спектроскопические свойства элемента. Но вектор момента количества движения собственного вращения электронов имеет тенденцию соединяться с партнером таким образом, что собственные импульсы друг друга компенсируют. Если он не находит такого партнера (в этом

---

[1] Число возможностей установки l есть $2l + 1$, каждого электрона: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Поэтому полное число электронов в оболочке $= 2(2l + 1)$.

играют роль энергетические соотношения) в собственной системе электронов, то он ищет его в соседнем атоме или молекуле, т. е. атом входит в валентную связь, и число некомпенсированных электронов таким образом равнозначно с валентностью элемента. Но так как это число находится в связи с мультиплетностью, то валентность w и мультиплетность M между собою тесно связаны: $w = M - 1$.

Мы видим отсюда, что синглетные термы ($M = 1$) имеют валентность 0, так что в этом мы имеем элементы или соединения типа благородных газов, т. е. с насыщенными валентностями. Далее мы заключаем отсюда, что у атома или молекулы валентность может изменяться также путем возбуждения, именно тогда, когда терм принимает другую мультиплетность. Но валентности, а также мультиплетности должны в таком случае, согласно закону перемен, изменяться всегда на 2 единицы, т. е. принимать значения 1, 3, 5 (дублетный, квартетный, секстетный, терм) или 0, 2, 4, 6 (синглетный, триплетный, квинтетный, септетный терм. Мультиплетность основного терма в таком случае определяет всегда главную валентность. Мы видим отсюда, что исследование наиболее глубоких спектральных термов атомов и молекул в то же время позволяет делать заключения относительно строения их. Рассмотрим для примера кислород. Основной терм его атома есть ^3P_l — терм со следующим расположением своих 8 электронов (через $+1, 0 - 1$

	K	L			Σl	Σs
l	0	0		1		
i_l	0	0	$+1 \quad +1$	$0 \quad -1$	1	
s	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$		1

обозначены возможности расположения l). Два собственных импульса электронов, следовательно, не компенсированы. Поэтому кислород двувалентен. По молекула кислорода имеет в качестве самого глубокого терма ^3S-терм; следова-

тельно, при своих двух не компенсированных электронах ($\Sigma s = 1$, $\Sigma l = 0$) она должна обладать еще двумя свободными валентностями, и потому — только одной валентной связью (— 0 — 0 —), чем и объясняется ее большая химическая активность. Лондон[1] установил правило, которое в случае гомеополярной валентности связывает валентность (мультиплетность) молекул с валентностями атомов и числом валентных связей следующим соотношением:

$$M_m = M_1 + M_2 - 2Z - 1$$
$$W_m = W_1 + W_2 - 2Z.$$

Это правило непосредственно вытекает из сказанного выше, ибо при каждом осуществлении валентной связи выпадают два электрона. Спрашивается однако, обладает ли это правило общностью, ибо оно ничего не говорит относительно энергетических соотношений. Оно не говорит, например, предпочитает ли электрон соединиться с партнером из электронной структуры собственного атома (внутренняя валентность) или с электроном другого атома (истинная валентная связь).

Основной терм атома углерода есть ^3P-терм; следовательно, углерод должен быть двувалентен. Это сказывается также у окиси углерода, которая обладает в основном состоянии сингулетным термом, т. е. полностью насыщена своей двойной связью ($C = O$). Тем не менее два других электрона L-оболочки (S-электроны), которые в атоме образуют замкнутую оболочку, предпочитают соединяться с чужими электронами. И в самом деле углерод, как правило, четырехвалентен. Наоборот закись азота NO обнаруживает еще одну свободную валентность, так как она образует ^2P-терм. Но спектроскопически она обнаруживает такое близкое сходство с другими окислами (OH, BO, CO), что эта свободная валентность наверное принадлежит кислороду; следовательно, азот связан одной валентностью с кислородом, а путем внутренней валентной связи оба остальных

[1] F. London. Z. Physik. *50*, 24, 1928.

валентных электрона сделаны однозначными. (В атоме основным термом, по всей вероятности, является ^1S-терм, но существуют также дублетные термы, которые являются глубокими термами; спектроскопически одновалентность вполне понятна.) Этими примерами мы и закончим главу. Ее главная задача состояла в том, чтобы показать, какое значение для структурной химии имеет изучение спектральных термов.

(*Окончание в след. выпуске*).