ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.

В. Кондратьев.

В вопросе о строении молекул спектроскопии суждено, повидимому, сыграть ту же главную, решающую роль, как и в вопросе о строении атома. Проблема строения молекул развивается в двух направлениях, одно другое дополняющих: в направлении теоретического исследования молекул[1]), построения моделей молекул, подчас сугубо формального, и в направлении спектроскопического исследования. Задачей настоящего реферата является объединение тех уже значительных результатов, которых достигло последнее, спектроскопическое направление.

§ 1. Структура полосатых спектров.

В соответствии с той сложностью, какую представляет молекула по сравнению с атомом, полосатый молекулярный спектр является несравнимо сложнее линейчатого атомного спектра. Эта сложность полосатого спектра находит себе объяснение в новых степенях свободы молекулы, каких не знает отдельный атом, — в колебаниях атомов, образующих молекулу, и во вращении этих атомов вокруг их общего центра тяжести. Энергия, связанная с этими движениями, естественно, принимает участие в процессах испускания и поглощения света молекулами. Перескок электрона с одной орбиты в молекуле на другую сопровождается, вообще говоря, изменением квантовых состояний колебания и вращения молекулы, при чем частота излучаемого (или поглощаемого) при этом света определяется формулой Бора:

$$h\nu = W_1 - W_2, \tag{1}$$

где W_2 и W_1 — уже значения полной энергии молекулы (включая колебание и вращение атомов) соответственно в начальном и конечном состояниях. Оставляя пока в стороне вращение молекулы, на долю

---

[1]) См. A. Kratzer. Enc. d. mat. Wissensch. V_3, 821, 1925; Hund. ZS. für Phys. *33*, 345, 1925 и др.

которого приходится незначительное количество энергии, результат наложения колебаний атомов на электронный перескок можно представить формулой Деландра (Deslandres), с достаточной точностью описывающей большинство излученных полосатых спектров:

$$\nu = \nu_e + n(a - bn) - n'(a' - b'n') \text{ [1]}. \qquad (2)$$

В этой формуле ν_e — частота, соответствующая чисто электронному перескоку, n и n', — квантовые числа (целые числа) соответственно начального и конечного состояний колебаний молекулы, a, b, a' и b' — числа, характеризующие динамические условия двух состояний колебания. Как это явствует из формулы (2), каждый электронный перескок в молекуле (ν_e) оптически проявляется в виде группы линий, соответствующих различным значениям чисел n и n' (начиная с $n = 0$ и $n' = 0$), т.-е. различным изменениям колебательного режима молекулы, сопутствующим электронному перескоку. Каждый полосатый спектр является, таким образом, двойным многообразием полос [2]).

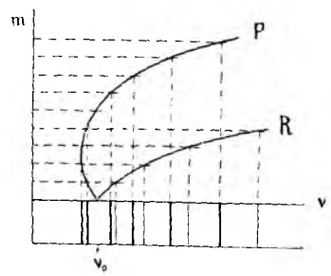

Рис. 1.

Полосы получаются в результате нового наложения вращения молекулы на движения, обусловливающие испускание частот, определяемых формулой (2), и представляют собою группы линий, происходящих от расщепления каждой из этих частот. Каждая линия полосы соответствует, таким образом, определенному состоянию вращения молекулы. Так как, согласно принципу отбора, квантовое число m, характеризующее определенное состояние вращения, может изменяться лишь на ± 1 или 0, то для каждого m мы должны ожидать три линии, соответствующие переходам $m \to m - 1$, $m \to m + 1$ и $m \to m$. Эти три возможности дают три ветви, так называемые: R — положительную ветвь, P — отрицательную ветвь и Q, — нулевую ветвь, на которые распадается каждая полоса (очень часто Q-ветвь отсутствует). Эти ветви расходятся из одного места полосы (см. рис. 1), которое отличается минимумом интенсивности, получающимся в результате выпадения линии, соответствующей $m = 0$ и носящей название нулевой линии. Эта нулевая линия отвечает невращающимся молекулам, вероятность появления которых, согласно закону Масвелла-Больтцмана, очень мала.

Распределение интенсивности в полосе обычно таково, что, начиная от края полосы, называемого в этом случае кантом, интенсивность спадает к другому краю, постепенно размываясь. Канты полос

[1] См. Heurlinger. ZS. für Phys. *1*, 82, 1920.
[2] Mecke. Phys. ZS. *26*, 227, 1925.

являются чисто случайным скоплением линий, зависящим от распределения линий в ветвях (ср. рис. 1). Скопление линий на R-ветви, которая простирается от нулевой линии в сторону коротких длин волн, является причиной канта на фиолетовом конце полосы (размытость красного конца полосы). Если же скопление линий имеет место на P-ветви — кантированы красные концы полос. и полосы размыты в направлении к фиолетовой части спектра.

Кроме только что описанных полос, весьма часто наблюдаются полосы с более сложной структурой. Последние обладают или сложными ветвями (например, в полосах CN каждая из трех ветвей — двойная), или несколькими нулевыми линиями (три в полосах N_2). Последнее обстоятельство обусловлено, как легко сообразить, сложностью энергетических уровней излучающего электрона.

Здесь мы отметим еще одно весьма важное обстоятельство. Кроме нулевой линии ($m=0$), отличают еще нулевую полосу: это полоса, для которой $n=n'=0$. Как это явствует из всего вышеизложенного относительно структуры полос, нулевая линия нулевой полосы должна соответствовать линии, испускаемой молекулой при условии, что начальное и конечное состояния вращения и колебания атомов в молекуле идентичны и отвечают покою молекулы, т.-е. линии, имеющей чисто „электронное“ происхождение.

§ 2. Исследование полосатых спектров.

В противоположность линейчатым спектрам атомов, полосатые спектры позволяют в большинстве случаев легко установить природу носителей этих спектров и родственную связь между отдельными полосами. Ключ к этому дает именно сложность спектра. Полосы, обязанные своим происхождением одному и тому же электронному перескоку и различающиеся только разными колебательными квантами (n), расположены обычно в узкой спектральной области, всегда имеют одинаковую структуру, одинаковое расположение кантов и появляются при одинаковых условиях возбуждения. Совокупность таких полос называется системой полос. В значительной мере все сказанное о полосах одной системы относится и к различным системам полос, принадлежащих одной и той же молекуле. Установив принадлежность полос к одной системе, уже легко найти нулевую полосу ($n=n'=0$). Почти всегда (исключение представляют так называемые многокантовые спектры) нулевая полоса является самой интенсивной полосой системы[1]). С помощью обычных методов приближенного вычисления пытаются,

---

[1]) Это явствует из того, что количество молекул, обладающих n-колебательными квантами, пропорционально величине $e^{-\frac{h\nu}{kT}\times n}$.

далее, уложить канты полос (или нулевые линии) исследуемой системы в формулу вида (2). Существуют различные критерии для проверки правильности такой классификации. Чаще всего применяемый критерий заключается в составлении разностей частот кантов полос, расположенных в определенном порядке. Именно, располагая полосы так, что в каждом горизонтальном ряду разместятся полосы (канты), соответствующие одному и тому же начальному колебательному квантовому числу n (продольная серия), а в каждом вертикальном ряду — полосы с одинаковыми n' (поперечная серия) — так составлены таблицы на стр. 390, — мы должны ожидать, что разности частот двух соседних полос каждой серии будут одинаковы. Это следует из формулы (2), из которой при составлении разностей выпадает, в случае продольной серии, конечный терм $(n'a' - n'^2b')$, и в случае поперечной серии — начальный (обычно порядок величин a и b таков: 1000 и 10). В виду случайного характера кантов (см. выше), этот критерий оказывается более строгим в применении к нулевым линиям полос. В большом количестве полос нулевые линии расположены очень близко к кантам — тогда критерий достаточно строг и в применении к кантовой схеме (2). Однако не редки случаи, когда нулевую линию трудно найти. Здесь можно указать на критерий, основывающийся на исследовании так называемых возмущений. Возмущениями называются те нарушения правильности расположения линий в полосе, которые часто наблюдаются в различных спектрах и которые заключаются в неожиданном скучивании или разрежении линий, в выпадении линий или в появлении новых, или же в аномальной интенсивности отдельных линий. Эти возмущения можно себе представить, как явления резонансного характера: при некоторой частоте вращения молекулы в такт с вращением попадает та или иная частота электронного или колебательного движения, в результате чего и появляется то или иное „возмущение“ [1]). В виду наличия общих термов в случае полос, принадлежащих к одной и той же серии (поперечной или продольной), полосы каждой серии должны иметь те же самые возмущения. Это позволяет установить однозначно кантовую схему.

Когда кантовая схема различных систем полос твердо установлена, задача исследования спектра уже почти решена. Теперь остается, может быть, самая сложная задача — задача установления энергетических уровней молекулы и связи между отдельными уровнями, что уже обозначает крупный шаг в изучении молекулы. Здесь большую помощь спектроскопии оказывают ионизационные методы, позволяющие измерить резонансные потенциалы (т.-е. энергетические уровни) таких молекул, резонансные спектры [2]) которых лежат в недосягаемой для

[1]) Меске. Loc. cit.

[2]) Резонансным спектром называется спектр, происходящий от перескока электрона с одной из орбит, занимаемых им в возбужденном состоянии, на нормальную.

исследования далекой ультрафиолетовой области. Большую роль играет здесь также аналогия, существующая между спектрами целого ряда молекул, с одной стороны, и хорошо изученными спектрами различных атомов — с другой.

§ 3. Энергетические уровни молекул.

Прямым методом установления энергетических уровней молекулы представляется метод бомбардировки газа медленными электронами („ионизационный метод"), с успехом применяемый в случае одноатомных газов[1]). Этот метод заключается в измерении тех минимальных разностей потенциалов, которые должен пробежать бомбардирующий электрон, чтобы быть в состоянии возбудить те или иные линии (или полосы в случае сложных молекул). Однако этот метод встречает затруднения в малой интенсивности разряда (а следовательно и сопутствующего разряду излучения) при малых напряжениях, требующей колоссально длинных экспозиций тем более, что в случае многих газов первые энергетические уровни лежат ниже 1,5—2 вольт, когда объемный заряд исключает всякую возможность получения сколько-нибудь интенсивного разряда. Действительно, в литературе мы находим только два случая (см. ниже) применения этого идеального метода (в случае молекул). Во многих случаях, однако, уже одно исследование спектра дает возможность установить энергетические уровни молекулы — в случаях, когда эти последние не настолько высоки, чтобы нельзя было оптически наблюдать по крайней мере первую резонансную полосу (перескок электрона с ближайшей орбиты на нормальную). В других случаях оптическое исследование вместе с видоизменением описанного „ионизационного" метода — наблюдением первого неупругого столкновения электрона в соответствующем газе или наблюдением фотоэффекта, вызываемого излучением резонансной полосы, возбужденной электронной бомбардировкой, — позволяют однозначно установить энергетические уровни молекулы[2]).

Еще в 1915 году Фаулеру удалось установить сериальную формулу для частот различных полос в многолинейчатом (полосатом) спектре

В случае легко возбуждаемых молекул (или атомов) резонансный спектр исследуется обычно в виде спектра поглощения. Резонансным потенциалом называется та минимальная энергия (выраженная в вольтах), которую необходимо сообщить свободному электрону для того, чтобы при столкновении с соответствующим атомом или молекулой он мог перебросить их наружный электрон с нормальной на одну из соседних возможных орбит (часто речь идет только об одной ближайшей к нормальной орбите). Резонансный потенциал V_R следующим соотношением связан с частотой резонансной линии: $V_R e = h\nu$.

[1]) См. напр.: Hertz. ZS. für Phys. *18*, 307, 1923; Hertz und Kloppers. ZS. für Phys. *31*, 463, 1925; Hertz und S. de Visser. ZS. für Phys. *31*, 470, 1925.

[2]) Fowler Proc. Roy. Soc. *91*, 208, 1915.

гелия (He_2). Именно, в спектре молекулярного гелия имеются полосы с двойными кантами и серия одиночных полос. Эти два сорта полос Фаулер представил простой сериальной формулой с постоянной Ридберга. Им была установлена главная (двухкантовые полосы) и побочная (однокантовые полосы) серии, которые соответствуют главной и I побочной (диффузной) сериям атомного спектра гелия. Однако, полность аналогии между полосатым и линейчатым спектрами гелия нарушается отсутствием полос, которые соответствовали бы II побочной (Scharfe Serie) серии атомного спектра.

В сериальную формулу, повидимому, укладываются также энергетические уровни водородного иона $\overset{+}{H}_2$, резонансные потенциалы которого, измеренные Олсеном и Глоккером [1]), были истолкованы Уреем [2]); эта простая формула:

$$\nu = 16{,}68\left(1 - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3{,}4, \ldots \infty \qquad (3).$$

была выведена также и теоретически (Urey, loc. cit.) из расчета модели рассматриваемого иона (с точностью до 0,2 %).

Энергетические уровни молекулы азота установлены с наибольшей полностью. Энергетическая схема N_2, установленная первоначально Берджем [3]) на основании чисто оптических данных, была подтверждена в ионизационной установке независимо друг от друга двумя авторами — Денкэном [4]) и Гертой Шпонер [5]), наблюдавшими постепенное появление различных полос при увеличении скоростей бомбардирующих электронов. Особенной тонкостью отличается последняя работа, автору которой удалось даже наблюдать последовательное появление полос в каждой системе, соответствующих возрастающему колебательному квантовому числу n. Приведенная схема энергетических уровней молекулы азота (рис. 2) взята из цитированной работы Шпонер; обозначенные на схеме длины волн соответствуют нулевым линиям различных групп спектра азота (энергетические уровни вычислены в вольтах):

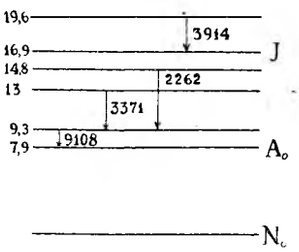

Рис. 2.

9108 Å — I положительной группы,

3371 Å — II положительной группы,

2262 Å — IV положительной группы.

---

[1]) Olsen and Glocker, Proc. Nat. Acad. Sc. *9*, 122, 1923.
[2]) Urey, Proc. Nat. Acad. Sc. *11*, 618, 1925.
[3]) Birge, Nature, *104*, 642, 1924.
[4]) Duncan, Astrophys. Journ. *62*, 145, 1925.
[5]) Sponer, ZS. für. Phys. *34*, 622, 1925.

Линия 3914 Å является нулевой линией I отрицательного спектра азота, принадлежащего иону $\overset{+}{N}_2$. Конечный терм этого спектра соответствует нормальному состоянию иона $\overset{+}{N}_2$ и численно равен ионизационному потенциалу (J) молекулы N_2. Шпонер удалось выразить совокупность нулевых линий (термов) всех трех групп спектра, испускаемого нейтральной молекулой азота, сериальной формулой Ритца

$$\frac{R}{\left(m - 0{,}073 + \frac{0{,}346}{m^2}\right)^2} \qquad (4),$$

где R — постоянная Ридберга. Возможность сохранения зависимости между энергетическими уровнями в форме, свойственной для атома, и в случае молекулы можно объяснить малым изменением момента инерции (т.-е. конфигурации атомов) молекулы азота в различных стадиях возбуждения, как это следует из анализа тонкой структуры азотного полосатого спектра. Из формулы (4) можно вычислить четвертый член серии, который приводит в область 2000 Å.

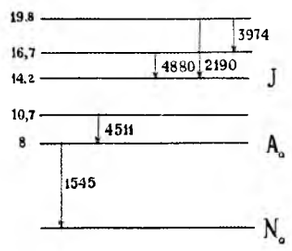

Рис. 3.

Структура спектра окиси углерода (CO) в значительной мере аналогична структуре азотного спектра. Анализ этого спектра на основании чисто оптических данных привел Берджа[1]) к установлению энергетических уровней молекулы CO, представленных схемой рис. 3. Здесь, как и в случае схемы азота, указанные значения длины волн соответствуют нулевым полосам спектра окиси углерода:

1545 Å — IV группы,
4511 Å — онгстремовских полос,
4880 Å — полос кометных хвостов,
2190 Å — I отрицательной группы,
3974 Å — комбинационных полос;

как и в случае азота ионизационный потенциал CO, равный 14,2 вольта, численно равен конечному терму группы полос, носящих название полос кометных хвостов и принадлежащих иону $\overset{+}{CO}$.

[1]) Birge. Nature *117*, 229, 1926.

Значительно менее полна энергетическая схема молекулы кислорода, установленная Локуровым[1]). На приведенной схеме (рис. 4) цифры I и II обозначают I и II группы полосатого спектра кислорода: первая из этих групп простирается от 4870 до 2400 Å, вторая — от 6583 до 4955 Å. Отсутствие точного анализа кислородного спектра, несравненно более сложного, чем два рассмотренных спектра, не позволяет установить более детально схему энергетических уровней молекулы O_2.

Интересна по своей простоте энергетическая схема молекулы иодистой меди (CuJ), спектр которой детально изучен Мелликэном[2]). Этот спектр состоит из пяти однородных групп полос, размытых в сторону красной части спектра. Анализ этих полос показывает, что все пять групп полос имеют общий конечный терм. Это

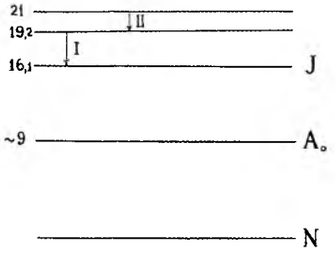

Рис. 4.

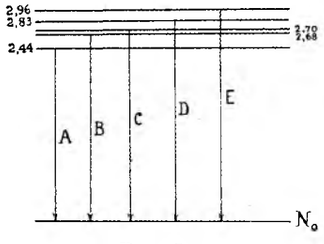

Рис. 5.

обстоятельство, а также отсутствие других спектральных групп (кроме указанных пяти групп полос) привело Мелликэна к заключению, что общий конечный терм всех пяти групп является в то же время и основным термом нормального (не возбужденного) состояния молекулы CuJ (рис. 5).

Мы рассмотрим еще спектр HgH. Это соединение относится к интересному классу гидридов, в котором, кроме спектра HgH, изучены еще спектры CdH и ZnH. В случае этих соединений мы встречаемся с одним применением анализа спектров, которое в области атомных спектров сыграло и играет громадную роль, именно с применением анализа тонкой структуры полос в качестве спектрального анализа в том смысле этого слова, который ведет к самым истокам наших знаний в этой обширной и важной области физики. Полосатый спектр, наблюдавшийся в светящихся парах Hg, Cd и Zn, был приписан вначале молекулам этих металлов, т.-е. Hg_2, Cd_2 и Zn_2. Лишь на основании анализа тонкой структуры этих спектров Кратцеру[3]) удалось окончательно выяснить истинную природу их носителей. Основные резуль-

[1]) Locurow, Phys. Rev. *25*, 110, 1925.
[2]) Mullikan, Phys. Rev. *26*, 1, July 1925.
[3]) Kratzer, Ann. d. Phys. *71*, 72, 1923.

таты этого исследования следующие. Носителем спектра не может быть молекула Hg_2 (берем случай спектра HgH), так как ее громадный момент инерции дает совершенно другое расстояние между линиями, входящими в полосу, чем наблюдаемое в действительности[1]). Следовательно, наша молекула должна быть значительно легче молекулы Hg_2. Расчет, относящийся к возможному влиянию изотопии ртути, показывает, далее, что это не может быть никакая молекула, кроме молекулы HgH. Влияние изотопии сказывается на появлении различных систем спектров, относящихся к различным изотопам. Если один из атомов (масс m_1 и m_2) двухатомной молекулы, скажем, атом с м ссой m_1 имеет изотопа с массой, отличающейся от m_1 на Δm_1, то следствием этого должны иметь место две системы спектров, смещенные друг относительно друга на величину (по скале частот):

$$\Delta\nu = \frac{[\Delta m_1]}{m_1 + m_2}\frac{m_2}{m_1}\left(\nu_k + \frac{1}{2}\nu_b\right) \qquad (5).$$

где ν_k и ν_b — соответственно частота колебания ядер и частота вращения молекулы. В виду малости отношения $\frac{m_2}{m_1}$ в случае HgH $\left(\frac{m_2}{m_1} = \frac{1}{200}\right)$ эффект изотопии ртути не может быть обнаруженным оптически. Всякая другая молекула, например, молекула HgN, дала бы соответствующий измеримый эффект[2]).

Спектр HgH, изученный Гультеном[3]), состоит из двух групп полос, канты которых укладываются в следующую схему:

n \ n'	0	1	2	3	4
0	4017	4219	4395	4520	4552
1	3728	3917	4052	4154	4200?

n \ n'	0	1
0	3500	
1	3275	

[1]) Согласно теории тонкой структуры полосатых спектров, расстояние между линиями, взятое в единицах частот, в первом приближении обратно пропорционально моменту инерции молекулы (см. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 4 Aufl. IX, § 2).

[2]) Укажем еще случай, когда исследование структуры спектра при наличии изотопии дало возможность выяснить природу носителя спектра. Речь идет о соединении BO, спектр которого исследован Мелликэном (Phys. Rev. *25*, 259, March 1925). Условия опыта были таковы, что оставалось сомнение, является ли наблюдаемый спектр спектром BO: были основания приписать этот спектр BN. Наличие у бора двух изотопов с массами 10 и 11 является причиной двух систем спектров BO, из смещения которых друг относительно друга можно было вычислить отношение масс молекул, содержащих различные изотопы $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$: для $\sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$ получилась величина $1{,}0291 \pm 0{,}0003$ в полном согласии с ожидаемой теоретической величиной 1,0292 для BO, тогда как для BN получается теоретически 1,0276.

[3]) Hulthén ZS. für Phys. *32*, 32, 1925.

Первая из приведенных таблиц представляет группу полос, отличающихся двойными кантами, вторая — группу простых полос. Бедность этого спектра полосами приводит к заключению, что соединение HgH является соединением невысокой степени устойчивости. Полоса, соответствующая конечному квантовому числу (квантовому числу основного терма), $n' = 4$, чрезвычайно бедна линиями. Из предположения, что пять колебательных квантов ($5h\nu_k$) представляют верхнюю границу для колебательной энергии невозбужденной молекулы HgH[1]), для энергии диссоциации последней получается величина 0,37 вольта. Схема рис. 6 представляет схему до сих пор известных энергетических уровней молекулы HgH (двойной терм обозначен двойной линией). Спектры CdH и ZnH имеют структуру, аналогичную структуре спектра HgH.

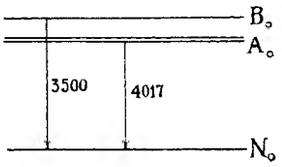

Рис. 6.

§ 4. Строение молекул.

После того, как на ряду с различными физическими и химическими свойствами, по крайней мере, в общих чертах изучен спектр молекулы и с большей или меньшей полнотой установлены ее энергетические уровни, — перед физиком встает задача: построить тот механизм, который обладает этими свойствами, — модель молекулы. Путь, которым идет современная физика к разрешению этой задачи, есть путь аналогии, путь сравнения сходных по своим свойствам молекул и атомов. Наши сведения о строении атома, может быть, еще слишком грубые и общие, играют при этом первенствующую роль. Изложению настоящего параграфа мы должны, однако, предпослать оговорку, что все, что можно сейчас сказать в параграфе, озаглавленном „Строение молекул", по необходимости является лишь догадкой, полунамеком, слабой попыткой связать воедино разрозненные факты.

В отношении связи между атомами, составляющими молекулу, все молекулы в грубых чертах можно разбить на два класса[2]). Один класс составляют молекулы с сравнительно слабой междуатомной связью. Вместе с Франком (loc. cit.) мы предположим, что междуатомная связь в молекулах этого класса в первом приближении осуществляется Ван-дер-Ваальсовскими силами. При образовании молекул этого класса электронные орбиты соответствующих атомов испытывают, конечно, некоторую деформацию, однако, квантовые числа атомов сохраняются. Такие молекулы могут быть адиабатически разложены на составляющие их атомы и теплота диссоциации их имеет порядок величины

[1]) См. ниже.
[2]) J. Franck. Trans. Faraday Soc. *21* 1925.

теплоты испарения. В виду малой деформации электронных орбит спектр таких молекул в общих чертах повторяет спектр составляющих их атомов. Метастабильные состояния атомов являются в то же время и метастабильными состояниями молекул.

Описанные свойства этого рода молекул, которые могут быть названы Ван-дер-Ваальсовскими[1]), особенно ярко выражены в случае молекулы Hg_2. Уже ничтожная теплота диссоциации молекулы Hg_2[2]) является показателем ничтожной деформации атомов, образующих эту молекулу. Следствием этого является почти тождество энергетических уровней молекулы Hg_2 и атома Hg. Действительно, спектр двухатомной ртути, наблюдаемый[3]) в виде полос поглощения, состоит из полос, совпадающих с линиями 2536,7 Å ($1S-2p_2$) и 1849Å ($1S-2P$) атомного спектра. Это обстоятельство указывает на практическую тождественность электронных перескоков в Hg_2 и Hg. Аналогичные полосы, наблюдаемые как в эмиссионном, так и в абсорбционном спектрах натрия, калия, цинка, кадмия и кальция[4]) и совпадающие с резонансными линиями соответствующего атомного спектра, указывают на существование молекул Na_2, K_2, Zn_2, Cd_2 и Ca_2, являющихся типичными Ван-дер-Ваальсовскими молекулами.

Не всегда соотношения между атомным и молекулярным спектрами молекул этого класса так просты, как в только что описанных случаях. В большинстве случаев присутствие второго атома искажает количественно первоначальные энергетические уровни, структура же спектра всегда качественно повторяет структуру атомного спектра. К классу Ван-дер-Ваальсовских молекул нужно отнести молекулу He_2, на аналогию спектра которой с линейчатым спектром гелия мы уже указывали выше (см. стр. 382). Сюда же относятся молекулы гидридов металлов ZnH, CdH, HgH, MgH и CaH, спектры которых обнаруживают в грубых чертах структуру спектров соответствующих металлов. Количественная разница энергетических уровней атомов и молекул в этом случае объясняется сильным деформирующим действием атома водорода[5]). Как бы то ни было, всегда сохранение индивидуальности атома в молекуле сопутствуется малой теплотой диссоциации, являющейся, таким

---

[1]) Это название привилось в Физическом Институте Гёттингенского Университета; молекулы второго класса называются нормальными.

[2]) Согласно измерению Кернике (Koernicke), ZS. für Phys. *33*, 219, 1925), теплота диссоциации молекулы Hg_2 равна 0,06 вольта.

[3]) Franck und Grotrian, ZS. für Phys. *4*, 89, 1921.

[4]) Gerlach, Phys. ZS. *24*, 467, 1923.

[5]) Исследование тонкой структуры спектров HgH, CdH и ZnH (Hulthén, Nature *116*, 642, 1925) показало, что эти спектры состоят из двух близких между собою систем полос (спектр первой из таблиц, приведенных на стр. 390), соответствующих двум различным электронным перескокам. Эта дублетная структура рассматриваемых спектров тем более приближает их к спектрам соответствующих металлических атомов, что

образом, мерой взаимной деформации атомов, образующих молекулу. Значительная разница молекулярного и атомного спектров всегда наблюдается в случае молекул с большей теплотой диссоциации. Молекулы галоидов F_2, Cl_2, Br_2 и J_2, повидимому, также относятся к рассматриваемому классу молекул. Ван-дер-Ваальсовские молекулы способны диссоциировать под влиянием поглощения света[1]) при условии, что связанное с поглощением изменение колебательной и вращательной энергии в сумме превышает энергию диссоциации молекулы. Молекулы второго класса, нормальные молекулы, отличаются сравнительно высокой теплотой диссоциации. При образовании таких молекул из атомов происходит, повидимому, далеко идущая перегруппировка электронных орбит последних, исключающая возможность адиабатического возвращения молекулы к первоначальному состоянию двух свободных атомов. Типичным представителем нормальных молекул является молекула азота[2]).

Целая совокупность химических и физических фактов[3]) приводит к представлению, что связь между атомами в нормальной молекуле осуществляется преимущественно парами электронов. Наиболее законченными молекулами являются молекулы с четным числом электронов. „Нечетные молекулы" („odd molecules") всегда химически ненасыщены, активны оптически, парамагнитны[4]). Законченность четных молекул указывает на особенную устойчивость орбит двух валентных электронов (пары электронов), принадлежащих обоим атомам и прежде всего повинных в осуществлении внутримолекулярной связи Согласно представлениям Льюиса, орбиты в лентных электронов обоих атомов (в молекуле) образуют некую замкнутую устойчивую систему[5]), при-

---

разница термов дублетного полосатого спектра ($\nu_2 - \nu_1$) практически равна разнице p-термов атомов, как это видно из следующей таблицы:

	$\nu_2 - \nu_1$	$2p_2 - 2p_1$
Hg	3683,2	4630,3
Cd	1001,0	1001,0
Zn	330,4	388,9

[1]) Dymond. ZS. für. Phys. *35*, 1925, также Franck, loc. cit.

[2]) Теплота диссоциации молекулы азота на два атома оценивается (Шпонер. loc. cit.) цифрой 11,5 вольт.

[3]) См. книгу Lewis Valence and the structure of atoms and molecules.

[4]) Taylor and Lewis. Proc. Nat. Acad. Sc. XI, 456, 1925.

[5]) Обособленность электронов, участвующих во внутримолекулярной связи, по отношению к другим электронам внешней оболочки молекулы Hogness and Lunn (Phys. Rev. XXVI, 786, 1925) видят в существовании двух ионизационных потенциалов молекулы азота, обнаружившемся в их исследовании продуктов ионизации азота медленными электронами. Из их опытов следует, что при 16,95 вольтах — ионизационном потенциале молекулы азота ($N_2 = \overset{+}{N}_2 + e - 16{,}95$), получающемся также и из оптических данных — появляются только ионы $\overset{+}{N}_2$, число которых не зависит от их стол-

надлежащую, вообще говоря, одновременно обоим атомам. Число таких систем (пар) определяет характер внутримолекулярной связи: одна пара электронов дает простую связь, две — двойную, и т. д. В случае молекулы с одинаковыми или близкими по их свойствам атомами пара электронов располагается нейтрально по отношению к обоим атомам. Так построены типично гомополярные молекулы. В молекулах же с различными атомами пара связывающих электронов располагается асимметрично относительно обоих ядер. В молекулах, построенных из атомов, стоящих на противоположных концах рядов Менделеевской таблицы, например NaCl, пара электронов совершенно захватывается сильно электроотрицательным атомом хлора, заполняя его электронную оболочку до восьми-электронной оболочки благородного газа. Молекула NaCl является типичным представителем гетерополярных молекул, характерных своей ионной структурой ($\overset{+}{N}a\overset{-}{C}l$).

Эти общие, грубые представления дают лишь качественную картину строения молекул. Задачу молекулы можно было бы считать решенной, если бы удалось найти орбиту каждого электрона в молекуле, выяснить участие каждого электрона в тех процессах, которые делают молекулу доступной эксперименту. Современную стадию, в которой находится вопрос о строении молекул, можно характеризовать, как стадию накопления фактического материала, стадию сравнительного изучения молекул и проведения аналогий.

Исследование спектров соединений BeF, BO, $\overset{+}{C}O$, CN и $\overset{+}{N}_2$ указывает на далеко идущую аналогию полосатых спектров этих соединений с спектрами щелочных элементов [1]). Полосы этих спектров можно представить комбинацией трех термов. Это простой терм N [2]), соответствующий нормальному состоянию рассматриваемых соединений, дублетный терм A, соответствующий первому возбужденному состоянию, и простой терм B — второму состоянию возбуждения. Эти термы вполне аналогичны двум *s*-термам (1*s* и 2*s*) и двойному *p*-терму сериального спектра щелочных металлов. Эта аналогия имеет место не только для первых членов серий. Так, в случае BO и CN так называемые

кновений с молекулами N_2. Ионы же ($\overset{+}{N}_2$), получающиеся при 24,6 вольта, уменьшаются в числе при наличии столкновений, при чем параллельно с исчезновением этих ионов появляются ионы $\overset{+}{N}$. Авторы следующим образом толкуют эти результаты: 17-вольтные ионы отличаются от 25-вольтных тем, что первые потеряли один электрон из оболочки, сохранив целой пару (или пары) связывающих электронов, тогда как вторые потеряли один электрон из пары, став таким образом неустойчивыми образованиями, распадающимися при столкновениях.

[1]) Birge. Nature *117*, 300, February 1926. Mullikan. Phys. Rev. *26*, 561, 1925.

[2]) Терминология термов по Мелликэну; для ионов Мелликэн обозначает соответствующие термы теми же буквами, но с черточками.

α- и β-системы спектра первого соединения и красные и фиолетовые полосы циана аналогичны соответственно первым двум членам главной серии спектра натрия ($1s - 2p$ и $1s - 3p$). Соответствующие им энергетические уровни по абсолютной величине различны в случае различных молекул рассматриваемого ряда, однако, соотношение их даже количественно такое же, как и в случае атома натрия. Здесь мы укажем лишь на подмеченный Мелликэном [1]) факт, что отношение первых двух резонансных потенциалов для молекул BO и CN, (соответствующих только что упомянутым спектральным группам этих молекул) очень близко к отношению двух резонансных потенциалов натрия, именно:

$$\left(\frac{5,3}{2,9}\right)_{BO} = \left(\frac{3,2}{1,8}\right)_{CN} = \left(\frac{3,74}{2,10}\right)_{Na} = 1,8.$$

Аналогия между термами этих молекул, с одной стороны, и термами атома Na, с другой—позволяет, далее, вычислить ионизационный потенциал ($1s$-терм) молекул BO и CN: $I_{BO} = 7,0$ вольт, $I_{CN} = 4,4$ вольта.

Молекулы рассматриваемого ряда все имеют, кроме K-электронов, девять внешних электронов. Близкая аналогия спектров этих молекул со спектром натрия приводит Мелликэна к заключению, что восемь из девяти валентных электронов располагаются вокруг обоих ядер, образуя внутреннюю оболочку молекулы, построенную по типу L-оболочки атомов легких элементов, тогда как девятый — оптический — электрон занимает положение, аналогичное положению валентного электрона в атоме Na. Таким образом, по мысли Мелликэна, восемь электронов (из девяти) в молекуле CN, BO и т. д. вращаются вокруг обоих ядер на орбитах 2_1 и 2_2, а девятый электрон — на орбите 3_1 (как в случае атома натрия).

Аналогия спектров объединяет, далее, следующую серию молекул CO, $\overset{+}{N}O$, N_2, SiO. Сходство спектров последних с спектром магния указывает на сходство их структуры с структурой атома Mg. Десять электронов молекул CO, N_2 и др. должны размещаться в две группы: восьми-электронную внутреннюю группу и внешнюю двух-электронную группу. Совершенно ясно, однако, что не все свойства могут повторяться молекулами, аналогичными атому Mg. Например, азот не известен в состоянии иона $\overset{++}{N_2}$ (аналогичного $\overset{++}{Mg}$), что, повидимому, связано с абсолютной неустойчивостью двухядерной системы $\overset{++}{N}\overset{++}{N}$.

Можно еще указать на аналогию следующего ряда соединений: HF, LiF, BN, NaCl и т. д., для которых известны только ротационные и ротационно-вибрационные спектры (т.-е. спектры, не связанные с перескоком электронов), — с трудно возбуждающимися атомами бла-

[1]) Mulliken Phys. Rev. 25, 259, March, 1925.

городных газов. Наличие полосатого спектра в случае CuJ (стр. 389), или вообще, CuX (X—атом галоида), принадлежащий также к этому ряду соединений, является только кажущимся противоречием. Соединение CuX является типичным гетерополярным соединением. Это значит, что атом меди в молекуле CuX совершенно лишился своего внешнего электрона, перешедшего к атому галоида. Мало вероятно, чтобы в молекуле $\overset{+}{Cu}\overset{-}{X}$ оптически активным был восьмой электрон иона галоида — это связано с наличием ряда квантовых орбит у иона x, что едва ли можно ожидать. Наоборот, имеется много оснований ожидать, что оптически активной частью молекулы $\overset{+}{Cu}\overset{-}{X}$ будет ион $\overset{+}{Cu}$, один из электронов которого отличается легкой возбудимостью. Это непосредственно следует из наличия валентности 2 (на ряду с 1) у атома меди, в которой повинны два электрона Cu, и которая допускает существование медных солей $\overset{++}{Cu}\ \overset{--}{X_2}$ на ряду с солями $\overset{+}{Cu}\overset{-}{X}$. Наше предположение[1]) подтверждается также наличием полосатого спектра, связанного с электронными скачками в случае галоидных солей золота AuX: атом золота имеет, как известно, две валентности — 1 и 3.

Экстраполируя эти рассуждения на случай солей двухвалентных металлов типа MeX_2, мы приходим к заключению, что эти соли на тех же основаниях, что и соединения рассмотренного ряда, не могут иметь полосатых спектров. Известные для них спектры (например, спектр, наблюдаемый при наличии в разрядной трубке HgJ_2) нужно, очевидно, приписать ненасыщенным молекулам MeX (в взятом для примера случае — соединению HgJ).

---

[1]) Mullikan, Phys. Rev. *26*, 1 July. 1925.