ДИСКУССИЯ О МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ И СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ

В сентябре 1929 года Фарадеевским обществом (Faraday Society) была организована конференция на тему о молекулярных спектрах и строении молекул. Конференция состоялась 24 и 25 сентября в Физическом институте Бристольского университета под председательством проф. Т. Лаури (T. Lowry). В ней принимало участие свыше 30 специалистов из различных стран.

Таковы: О. Ричардсон, Ст. Аллен, Мак-Леннан, Леннард-Джонс, Гарнер и др. (Англия), Ф. Гунд, Р. Мекке, Клеменс Шефер и др. (Германия), Ч. Раман (Индия), Р. Бердж, Р. Милликэн, Р. Вуд (С.-А. С. Ш.), В. Кондратьев (СССР), В. А. Анри (Швейцария), Ж. Эррера (Бельгия), Ж. Леконт, Ж. Кабанн, Доре (Франция) и др. Труды этой конференции (доклады и дискуссия) недавно выпущены в виде отдельного оттиска из Transactions of the Faraday Society.[1] К этому отчету приложена резюмирующая сводка организаторов и главных руководителей дискуссии профессоров Гарнера и Леннард-Джонса. Перевод этой сводки мы и приводим в нижеследующем.

Подвергнутые обсуждению 38 докладов охватывают всю область исследований по молекулярным спектрам и концентрируют внимание на некоторых еще неразрешенных проблемах. Дискуссия была особенно ценной, так как она свела всех, работающих в областях инфракрасных, видимых и ультрафиолетовых частей спектра, и дала им возможность привести полученные ими результаты в соответствие с данными, добытыми в последнее время при изучении эффекта Рамана

Обозначения в молекулярных спектрах.

Одним из наиболее важных вопросов, подлежавших обсуждению, был вопрос об обозначениях, так как отсутствие в настоящее время согласия в этом отношении причиняло много излишних затруднений при чтении

[1] *Molecular Spectra and Molecular Structure.* A general Discussion held by the Faraday Society. September, 1929, Pp. 343, Price Sh. 15/6.

обильной литературы, опубликованной до сего времени.[1] Р. С. Миллликэн (Mulliken), Ф. Гунд и другие недавно согласились принять предложенную О. В. Ричардсоном примерную схему. Главной целью этой схемы было выработать обозначения в возможно тесной гармонии с тем, что уже принято относительно атомных спектров. Квантовые числа n и l остаются со значением, аналогичным применяемому в отношении атомов, а вдобавок вводится квантовое число λ для обозначения проекции l на молекулярную ось. Маленькие буквы употребляют для обозначения отдельных электронов, а большие — для обозначения системы электронов в целом. Таким образом, результирующая значений l отдельных электронов обозначается L, в результирующий орбитальный момент относительно молекулярной оси Λ. Квантовые числа вращения отдельных электронов около собственной оси (spin) обозначаются s, а результирующая их S, тогда как проекция S на молекулярную ось обозначается через $\varkappa$. Квантовое число суммы полного результирующего углового момента обозначается J, как в случае атомов. Он составляется из электронного вектора s и результирующей угловых моментов орбиты и вращения (вместе обозначаемыми K). Когда известно, что отдельные электроны имеют определенный угловой момент относительно молекулярной оси, их обозначают как электроны σ, π, δ, φ,.. в соответствии с величиной $\lambda = 0, 1, 2, 3 \ldots$, наподобие обозначения атомов $s, p, d, f \ldots$ Для молекулы в целом состояние обозначается $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$, в соответствии с величиной $\Lambda = 0, 1, 2, 3 \ldots$ также аналогично обозначению атомов $S, P, D, F \ldots$ Мультиплеты обозначаются как при атомных спектрах, например $^2\Sigma$, $^4\Pi_{3/2}$.

Повидимому, среди присутствовавших на дискуссии исследователей было общее согласие относительно этих главных положений и критика была направлена, главным образом, против более мелких деталей. Изменения, которые по мнению Миллликэна должны быть сделаны в результате дискуссии, составляют: употребление v вместо n для обозначения квантового числа колебаний, употребление надстрочных цифр после обозначения электронного терма для указания квантового числа колебаний, как в $^2\Pi^3{}_{3/2}$ и в необходимых случаях добавление в скобках квантового числа вращения (K или J).

Во время обсуждения подчеркивалось, что при экспериментальной работе часто было желательно более простое обозначение, и для удовлетворения этой потребности было предложено считать достаточными такие символы, как $A^1\Sigma$ или $N^2\Pi$ или даже только A или N. Дальше было предложено обозначать переходы между молекулярными состояниями электронов в форме $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ для ясного указания направления перехода. Интересующиеся многоатомными молекулами настаивали, чтобы обозначение

---

[1] Ср. статьи В. Н. Кондратьева. Успехи физич. наук. *9*, 1929 и Р. Мекке, там же, *9*, 1929; ср. также статью С. Э. Фриша в настоящем выпуске, стр. 110. *Ред.*

принятое для двухатомных молекул, можно было распространить на более общие случаи.

Существенной чертой дискуссии было то, что она повела к общему пересмотру современного положения и побудила исследователей рассмотреть сделанные за последние несколько лет успехи. О. В. Ричардсон дал сводку результатов, полученных для молекулы водорода, у которой теперь известны около сорока различных электронных уровней, которые все учтены современными теориями. В. И. Кертис (Curtis) представил доклад о современном положении в области полосатого спектра гелия, анализ которого почти совершенно закончен в видимой и ультрафиолетовой частях. Этот спектр особенно интересен, так как он показывает, что векторы l отдельных атомов становятся по мере возрастания вращения все менее связанными с ядерной осью молекулы и стремятся слиться с осью вращения. Переход от одного случая к другому ведет к резким аномалиям в строении и интенсивности спектров. Теоретическое значение этих аномалий было показано в удобной форме на энергетических диаграммах, представленных на дискуссию Ж. Г. Дике (Dieke).

Кроме спектров водорода и гелия, большое внимание привлек полосатый спектр окиси углерода; в настоящее время известны 16 систем полос этого соединения. Подробный доклад о них сделал Р. Джонсон (Johnson), обративший внимание на последнее открытие Азунди (Asundi) квинтетного уровня $^5\Pi$ в этом спектре (первый квинтет, известный для полосатых спектров); докладчик приписывает третью положительную систему углеродных полос переходу $^5\Sigma \rightarrow {}^5\Pi$. Это заключение важно, так как, если оно правильно, оно заставляет изменить допущенные до сего времени электронные уровни молекулы CO. Джонсон предлагает подробную схему расположения электронов окиси углерода в различных уровнях. Он указывает также состояния атомов углерода и кислорода после диссоциации из каждого состояния

Образование и диссоциация молекул

Для физиков и химиков чрезвычайно важно знать, каково истинное состояние возбуждения составных частей молекулы при диссоциации, так как знанием этого можно воспользоваться для проверки обратного эффекта соединения. Дж. Леннард-Джонс предлагает „Aufbauprinzip" для ряда двухатомных молекул, сообщаемый здесь.

Его исследование показывает теоретически, что надо ожидать, что некоторые молекулы диссоциируют на нормальные компоненты, другие же — на одну или несколько возбужденных компонентов. Например, можно ожидать, что молекулярный ион N_2^+ диссоциирует из своего нормального состояния на один нормальный атом N и один возбужденный ион N; Гейтлер (Heitler) и Герцберг (Herzberg) недавно пришли к такому же заключению экспериментально.

Другие случаи разложения нормальной молекулы на возбужденные атомы приведены в работе Е. Бенгтсона (Bengtsson) и Е. Гултена

(Hulthen) (Стокгольм), которые описали некоторые новые результаты, полученные при изучении спектров некоторых гидридов металлов (CuH, AgH, AuH и др.). Типичным результатом является, что CuH разлагается из своего нормального состояния $^1\Sigma$ на возбужденный атом Cu (в состоянии $^2D^1$) и атом H с уровнем $3d$.

Ф. Гунд (Лейпциг) доложил об общих критериях для химической связи. Определить взаимодействие двух атомов в молекуле в настоящее время теоретически возможно, при помощи новой квантовой механики, однако, на самом деле вычисления так запутаны и трудны, что они были выполнены лишь в одном или двух простых случаях; поэтому желательно иметь другие, более простые, способы, указывающие, могут ли два атома сочетаться для образования устойчивой молекулы или нет.

Метод, во многих случаях успешно примененный Гундом, можно иллюстрировать, рассматривая две пары атомов H + H и He + H в их основных состояниях. Одна пара может образовать молекулу (H_2), другая — вероятно нет (HeH). Характерную разницу можно объяснить изменением связи между электронами при двух гипотетических процессах: $H + H \rightarrow H_2 \rightarrow He$ и $He + H \rightarrow HeH \rightarrow Li$. В первом случае связь между электронами возрастает при переходе от разъединенных атомов к соединенному атому, тогда как во втором случае связь одного из трех электронов оказывается значительно ослабленной.

Одним из интересных результатов работы с полосатыми спектрами является определение теплоты диссоциации. Было замечено, что ряды уровней колебаний часто приближаются к месту слияния, т. е. что расстояние последовательных уровней приближается к нулю, и в настоящее время вообще принято считать, что в точке слияния одна часть молекулы (обычно атом) отделяется от остальной части. Если бы было возможно проследить уровни колебательной энергии до или почти до точки слияния, стало бы известным количество энергии, необходимое для диссоциации от известного электронного уровня. Обычную теплоту диссоциации, как ее определяют химики, можно найти тогда, когда известен запас энергии (т. е. состояние возбуждения) диссоциированных атомов. К несчастью, не всегда возможно получить полный ряд уровней колебательной энергии вплоть до предела диссоциации, а когда можно получить лишь неполный ряд, надо применять специальные методы для проведения правильного интерполирования до диссоциации. Наиболее успешный из таких методов был дан три года назад Берджем (Birge) и Шпонер (Sponer) и применен к молекулам азота, кислорода, окиси углерода и другим. В настоящее время Р. Т. Берджем предложен улучшенный метод, описанный в представленном на дискуссии сообщении. Существенный пункт статьи относится к новому способу вычерчивания частоты колебания, который, как заявляет докладчик, ведет к более достоверной оценке теплоты диссоциации. Наиболее вероятные величины теплоты диссоциации азота и кислорода в настоящее время определяются для первого в 9,1 вольта, для второго — 6 вольт,

Из этого исследования вытекает то обстоятельство, что во многих случаях график разности частот, как функции квантового числа, обладает точкой перегиба, которая, как предполагают, обусловлена прерывностью процесса диссоциации; считают, что разрыву соответствует молекулярное перераспределение. Р. Джонсон высказал во время дискуссии предположение, что критическая точка отмечает изменение от квазимолекулярного к истинно атомистическому состоянию внутри составляющих атомов.

Полосатые спектры многоатомных молекул обнаруживают более постепенный переход от полосатых к непрерывным спектрам. В. Анри (Henri) и его сотрудники нашли, что у комплексных молекул полосы перед переходом в непрерывный спектр становятся диффузными. Эти диффузные полосы приписывают исчезновению квантованности вращения. В. Анри употребляет термин „предиссоциация" для обозначения состояния молекулы после восприятия энергии, соответствующей длине волн в этих диффузных полосах, и выдвигает доказательства в пользу того, что молекула в этом состоянии химически активна. Он приходит к заключению, что колебательные полосы становятся диффузными вследствие молекулярного перераспределения, которое совершается в промежуток времени, меньший периода вращения, но больший периода колебания молекулы. Это перераспределение может состоять в диссоциации на атомы или может быть обусловлено некоторым изменением молекулярного уровня. При обсуждении вышеупомянутого явления В. Анри указал, что повышение температуры способствует образованию диффузных спектров. Доклад С. Баррата (Barrat) сообщает о появлении подобных диффузных полос в спектре молекул, образованных цинком, кадмием и ртутью с щелочными металлами, а Герцберг нашел подобные полосы также в ультрафиолетовой части спектров поглощения метиловых галоидов. Герцберг предполагает, что состояние предиссоциации наступает только в том случае, когда энергетическое содержание молекулы выше, чем энергия диссоциации нормального состояния.

Эллис применяет методы Берджа и Шпонер к вычислению теплоты диссоциации связей C — H и N — H в органических соединениях. Результаты оказались в согласии с тепловыми данными и указывают, что теплота диссоциации этих групп зависит от химического строения.

В работе Гудивы (Goodeve) и Штейна (Stein) о спектре поглощения двуокиси хлора приводится интересный пример изменения крутизны кривой разницы частот в функции квантового числа. Кривая иного типа, чем описанная Берджем. Ротационная структура колебательных полос исчезает в точке изменения крутизны; таким образом, эти опыты связываются с опытами В. Анри по предиссоциации.

Полосатые спектры и атомные ядра

Изучение полосатых спектров обещает быть ценным источником сведений о массе и строении ядер и в частности — может привести к открытию многих новых изотопов. Быстрые успехи, достигнутые в этой области в течение прошлого года, суммированы Р. Т. Берджем. Установлено, что существуют изотопы кислорода, масса которых 17 и 18, и что углерод имеет изотоп с массой 13. Возможно, что все элементы имеют изотопы, хотя согласованность Астоновских определений массы с обычными химическими атомными весами доказывает, что каждый из неизвестных еще изотопов может иметься лишь в очень малом количестве. Для открытия таких слабых изотопов анализ полосатых спектров кажется более действительным, чем метод массового спектрографа, но так как полосатые спектры указывают лишь относительные массы двух изотопов, то следует пользоваться обоими способами для дополнения одного другим.

В работе Мелликэна сообщается, что полосатые спектры стоят в связи с собственным вращением (spin) ядер. В спектрах молекул, которые содержат два ядра, равных зарядов и массы, во всех сериях линий полос каждая линия через одну бывает сравнительно слабая или даже отсутствует. Гейзенберт и Гунд предположили, что это явление можно объяснить, допуская, что необходимым условием существования любого состояния молекулы является антисимметричность ее как в отношении всех протонов, так и всех электронов. Справедливость этого правила антисимметричности для внеядерных электронов в атомах хорошо установлена данными о линейчатых спектрах. Приложимость его к протонам подтверждается данными об удельной теплоте и полосатом спектре водорода, но все еще сомнительно, применимо ли это правило к протонам и электронам в сложных ядрах. В случае N_2 встречаются затруднения. В большинстве случаев поочередно меняющаяся интенсивность, наблюдаемая в эффекте Рамана, находится в полном согласии с изменениями интенсивности полосатых спектров и согласуется с теоретическими расчетами; но для азота Разетти (Rasetti) нашел, что переходы между четными уровнями основного состояния более интенсивны, чем между нечетными. Так как азот в основном состоянии отвечает терму $^1\Sigma$ подобно H_2 и по строению ядер можно было бы ожидать, что вращение ядра вокруг собственной оси будет таким же, как у водорода, то этот результат повидимому окажется в противоречии с вышеприведенным правилом.

Кажется, что фундаментальные функции молекулы азота симметричны относительно ядер. Это означает, что ядра азота следуют статистике Бозе (Bose), тогда как, как подчеркивает Мелликэн, ожидалось, что они будут следовать статистике Ферми, потому что они содержат нечетное число частиц, которые следуют статистике Ферми. Г. Герц-

берг приводит недавно опубликованные взгляды Гейтлера и свои собственные, что электрон в ядре не только теряет свое вращение вокруг оси [как показал Кронигг (Kronig)], но также и свое влияние на статистику. Если это верно, это новый и замечательный результат.

Изотопный эффект в соединениях хлора обсуждался Патковским (Patkowski) и Кертисом (Kurtis) для спектра поглощения JCl, В. Анри для $COCl_2$ и Гудивом и Штейном для ClO_2. Патковский и Кертис показали, что для молекулы, где встречаются относительно большие квантовые числа, изотопное разъединение верхушек полос достигает максимума для частного значения колебательного квантового числа. Из местоположения максимума можно вычислить истинные значения $\bar{n}'$. Этим обстоятельством воспользовались для получения истинного колебательного квантового числа у полос в спектре JCl.

Эффект Рамана

Дискуссию об эффекте Рамана открыл сэр Ч. В. Раман; сообщения сделали Р. В. Вуд (Wood), Ж. Кабанн (Cabannes), П. Доре (Daure), Г. С. Аллен (Allen), А. М. Тейлор (Taylor) и А. Ц. Мензис (Menzies). Раман сделал исторический обзор и подчеркнул необходимость связать эффект с диамагнитной восприимчивостью и оптической анизотропностью кристаллических веществ. Новый способ раскрыл для химиков много возможностей развития, в частности, в направлении расширения наших сведений о частоте колебаний и строении органических молекул. Свет, рассеивающийся при прохождении монохроматического луча через газообразную, жидкую или твердую среду, разлагается на ряды полос частоты $N \pm n$, при чем n отожествляется с характерной частотой вращения и колебания среды. Близость между значениями n и частотой инфракрасных полос является доказательством правильности такого толкования. Однако, одной из важных особенностей эффекта Рамана является то обстоятельство, что частота рассеянного излучения указывает на существование колебаний в молекулах, которые в спектре поглощения оптически недеятельны. Об этом уже сообщалось, но на инфракрасных спектрах этого нельзя было показать. Например, Кл. Шефер (Schaefer) показал в своей статье, что уровни инфракрасных колебаний иона CO_3 можно объяснить только допустив, что часть полос поглощения обуславливается недеятельными колебаниями, происходящими совместно с активными колебаниями. Частота оптически недеятельных колебаний, необходимая для надлежащего истолкования инфракрасных спектров, точно такая, какая строго найдена в эффекте Рамана. Параллельный случай представляет молекула двуокиси углерода; оптически недеятельные колебании этой молекулы резко обнаруживаются в спектре Рамана (Разетти).

О значении спектра Рамана для анализа ультрафиолетового спектра органических соединений сообщил В. Анри. При таком анализе важно

знать, каковы основные частоты невозбужденных молекул, и они даны спектром Рамана.

Мак Леннан находит в Рамановском спектре обыкновенного жидкого водорода два возможных перехода между состояниями вращения $0 \rightarrow 2$ и $1 \rightarrow 3$, при чем последний сильнее. Относительные интенсивности линий, соответствующих этим переходам, становятся понятными если в состоянии первого квантового вращения находится вдвое или втрое больше молекул, чем в состоянии нулевого вращения. Этот результат находится в согласии с результатом, полученным на основании исследования удельной теплоты газообразного водорода с учетом относительных весов нечетных и четных уровней вращения.

Вследствие высокой степени дисперсии, какую можно получить по способу Рамана, обнаруживается разделение полос С — Н на несколько компонентов. Раман показал спектры, в которых эта полоса разложилась на четыре ясно различимые составные части; такое разложение получили также Петрикальни и Р. В. Вуд. Последний сообщил об улучшениях экспериментальной техники, необходимых для получения такого результата.

Было подчеркнуто, что частоты линий, обусловленные связью С—Н в соединениях ароматического и жирного рядов, различны, и степень поляризации также различна. Линии от циклогексана занимают промежуточное положение между линиями соединений ароматического и жирного рядов. На теорию интенсивности и степени поляризации линий Рамана обращено внимание в статье Кабанна, который подчеркивает значение этих спектров для расширения сведений о строении кристаллов — сведений, полученных при посредстве рентгеновых лучей. Доре обращает внимание на различия между спектрами жидкостей и газов и указывает на важное значение эффекта для изучения соединений жидкостей. Р. Мекке дополнил результаты, полученные Доре, относительно различия между спектрами газов и жидкостей, таблицей данных для аммиака, воды, метана, этилена и для иона SO_4. Работа А. М. Тейлора о Рамановских линиях ионов AX_4 показывает, что частота колебаний уменьшается при разрушении кристаллической решетки и при гидратации группы, а Мензис описывает опыты, при которых были сделаны измерения эффекта Рамана над измельченными в порошок кристаллами (см. также Nature, Oct., 5, 1929, p. 511).

Строение невозбужденных молекул

За несколько последних лет произошло быстрое увеличение наших сведений о вращательных и колебательных уровнях молекул, находящихся в невозбужденном состоянии. Изучение инфракрасных спектров поглощения обнаружило не только величину внутриядерных расстояний, но также дало точные указания относительно вращательных и прецессионных движений молекулы. Детальное изучение в настоящее

время ограничено простыми молекулами в газообразном состоянии. У сложных органических молекул, изучавшихся в твердом или жидком состоянии, систематически были исследованы только колебательные уровни таких групп, как C — H, C = O, C — OH, N — H, C ≡ N, а также характер изменения этих уровней при переменах в химическом составе. В вводном слове об инфракрасных спектрах газов Р. Робертсон обрисовал достигнутые успехи, особенно обратив внимание на их отношение к проблемам химии. И. К. Райдил также сделал обзор новейших успехов в этой области, представляющих интерес для химиков.

И. Ф. Баркер (Barker) и К. Ф. Мейер (Meyer) в обзоре экспериментальных исследований о колебательных полосах простых молекул в газообразном состоянии предлагают способ классификации молекул по группам, в зависимости от сложности уровней вращения. Двуатомные и линейные молекулы, как молекулы двуокиси углерода и ацетилена, вращаются только в одной плоскости и не обнаруживают прецессии. Метан, благодаря своей симметрии, может вращаться около любой оси без прецессии, но, в общем, многоатомные молекулы вращаются с прецессией, сложность которой зависит от симметрии молекулы. Аммиак, этан, фтористый метил и др. симметричные около одной оси вращения дают менее сложную структуру вращения, чем вода, сероводород и этилен, которые обладают тремя неравными моментами инерции.

Любопытно, что молекулы двуокиси углерода линейны, тогда как молекулы воды треугольны.

Заслуживают внимания успехи в истолковании молекулярных спектров, полученных путем применения понятия о вращении ядер вокруг собственной оси. Полосы ацетилена представляют резкий пример поочередно меняющейся интенсивности, которая аналогична наблюдаемой в молекуле водорода и которую можно объяснить подобным же образом. Два водородных протона ацетилена, оба вращающиеся параллельно оси вращения молекулы, могут иметь или одинаковые или противоположно направленные вращения. Таким образом, повидимому, существуют два вида молекул ацетилена, точно так же, как существуют два вида молекул водорода. В полосах таких молекул, как фтористый метил, и аммиак, имеющих тройную симметрию протонов относительно оси вращения, каждый третий уровень вращения оказывается усиленным.

Робертсон и Баркер рассматривали двойную Q—ветвь аммиака, расположенную у 10,3 μ и 10,7 μ. Баркер предположил, что молекула аммиака имеет форму невысокой треугольной пирамиды. Два из четырех основных видов колебаний представляют собой колебания атома N вдоль оси симметрии, т. е. нормально к плоскости трех атомов H. Полоса 10,5 μ связана с симметричным движением атомов H: расстояние между последними увеличивается, когда атом N приближается к той плоскости, в которой они расположены. Атом N может быть в положении равно-

весия по обеим сторонам этой плоскости, поэтому функция потенциальной энергии обнаруживает два минимума, разделенных сравнительно низким максимумом. Таким образом, с каждым состоянием колебания могут быть соединены две фундаментальные функции, причем одна из них симметрична, а другая антисимметрична. Так как в этом случае переходы происходят между состояниями противоположного характера в отношении симметрии, т. е. $1_a \rightarrow 2_s$ или $1_s \rightarrow 2_2$, то появляются две полосы поглощения, незначительно отличающиеся по частоте.

Ф. И. Дж. Раулинс дал обзор известных в настоящее время данных относительно инфракрасного спектра поглощения, молекулярной теплоты и электрического момента двуокиси углерода и пришел к заключению, что эта молекула линейна. Ц. П. Снау (Snow) в докладе о колебательно-вращательных спектрах двуатомных молекул обращает внимание на появление ветви Q во вращательно-колебательном спектре окиси азота; это приписывается тому обстоятельству, что рассматриваемая молекула содержит нечетное число электронов.

Мекке и Баджер с успехом фотографировали более высокие гармоники спектральных полос аммиака в ближней части инфракрасного спектра. Тонкая структура этих полос аналогична структуре полос в более отдаленной инфракрасной части. Это заметное достижение в технике изучения колебательных полос.

Жидкое состояние

Уже было сообщено об успехах в нашем познании строения молекулы жидкостей, достигнутых посредством исследований спектров Рамана. Спектры жидкостей по Раману в главных своих чертах согласуются с инфракрасными спектрами и из обоих этих источников можно получить данные относительно уровней колебаний. Жан Леконт в вводной статье об инфракрасных спектрах жидкостей подытоживает полученные до сего времени в этой области экспериментальные результаты.

Уровни колебаний групп C — H, N — H, C = O и пр. в настоящее время известны, благодаря работам Бонино Леконта, Эллиса Селланта (Sallant) и других, при чем методом Рамана найдено что уровни C — H мультиплетны. Повидимому, в молекуле имеется особый уровень для каждой группы C — H, при чем наибольшее различие в частоте встречается между уровнями C — H соединений жирного и ароматического рядов. Дж. Б. Бонино обсуждает влияние химического строения на основную частоту этой группы и рассматривает влияние удлинения углеродной цепи, наличия двойной связи между атомами углерода и влияние подстановки гидроксила и галоида. Бонино нашел, что коэффициенты затухания полос поглощения не пропорциональны числу групп в молекуле; исследование с этой точки зрения отдельных уровней C — H еще должно быть предпринято.

Твердое состояние

В докладе об инфракрасных спектрах твердых тел К. Шефер суммирует полученные до сего времени сведения относительно частоты колебаний кристаллических решеток и колебаний атомов, составляющих физически различные группы в кристалле. Подробные исследования Шефера о кристаллических углекислых и азотнокислых солях осветили оптически недеятельные колебания ионов CO_3 и NO_3, а также показали, каким образом колебания атомов в этих группах зависят от симметрии кристаллов. На главные особенности колебаний этих групп, например, на их частоту, катионы оказывают лишь малое влияние. Это находится в согласии с строением этих ионов, как оно выведено посредством анализа X-лучами. Однако, в одноосновных кристаллах частота полос больше, и это может означать, что равносторонность иона CO_3 нарушена, хотя это до сих пор еще не было обнаружено рентгеновскими анализами. Инфракрасный спектрограф можно поэтому использовать для дополнения исследований, производимых при помощи рентгеновых лучей.

Кристаллизационная вода дает почти такую же частоту колебаний, как жидкая вода, но полосы бывают удвоены в одноосных и утроены в двуосных кристаллах, что указывает на то, что симметрия молекулы воды имеет характер симметрии кристалла в целом.

А. М. Тейлор описывает опыты, проделанные над кристаллами, содержащими группу AX_4. Группы SO_4, CrO_4 и ClO_4 дают очень похожие спектры поглощения. Для этих групп существуют два основные колебания, оптически деятельные, и одно — оптически недеятельное.