РАМАН-ЭФЕКТ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ *

А. Смекаль, Галле

Введение

1. Среди открытий, которыми подарила нас экспериментальная физика за последние годы, эфект Рамана занимает совсем особое положенне. Он представляет собою чрезвычайно элементарное явление. Тот факт, что свет, рассеянный какой-нибудь средой, может иметь иной спектральный состав, чем свет падающий, легко мог бы быть открыт десять, двадцать и более лет тому назад. Чтобы убедиться в этом, не требуется никаких особых экспериментальных средств, так что хороший студент мог бы без труда за время одного занятия в лаборатории получить фотографию, обнаруживающую интересующее нас явление. К этому надо прибавить, что возможность и необходимость подобного явления уже давно была известна из теоретических соображений, а квантовая теория его была настолько разработана, что и после экспериментального осуществления явления к этой теории не пришлось добавить ничего принципиально нового.

Теория комбинационного рассеяния

2. Со времени открытия эфекта Комптона было известно, что при рассеянии монохроматического излучения

* Доклад на XXXV съезде германского Бунзеновского общества прикладной физической химии 28/V—1/VI 1931 г. в Гейдельберге. Z. f. Electroch. *38*, 618, 1930.

материей может иметь место изменение длины волны. Квантовая теория явления, данная Комптоном и Дебаем, показывала, что при взаимодействии светового кванта с практически свободными электронами часть энергии и количества движения кванта передается электрону, так что кванты рассеянного света обладают меньшим количеством движения и меньшей энергией и соответственно большей длиной волны. Увеличение длины волны чрезвычайно мало; оно зависит от величины угла рассеяния и для лучей рассеянных под углом 90° к первичному пучку равняется 0,024 Å. Столь малое изменение длины волны удалось обнаружить и измерить только при рассеянии рентгеновых лучей. Комптоновские процессы, сопровождающиеся уменьшением длины волны, также возможны, но вследствие их малой вероятности непосредственно не наблюдались.

Если рассеяние происходит не на квази-свободных электронах, а на атомных системах более сложного строения (атомы и молекулы в любом агрегатном состоянии), то процесс рассеяния, согласно квантовой теории, в основном остается таким же, как и при комптоновском эфекте. Вследствие большей величины рассеивающей массы потеря энергии кванта будет однако так незначительна, что обнаружить уменьшение длины волны не удается. Получающееся молекулярное рассеяние соответствует хорошо известному для всех спектральных областей рэлеевскому рассеянию света. Благодаря равенству длины волны падающего и рассеянного света имеют место интерференционные явления, обусловливающие рефракцию, абсорбцию и дисперсию света.

3. Новая перспектива открылась лишь тогда, когда в связи с квантовой теорией дисперсионных явлений было принято во внимание, что рассеивающие атомные системы суть образования, сами по себе способные к абсорбции и эмиссии света. Падающие лучи вызывают возмущения атомной системы, достаточные для того, чтобы побудить ее во время процесса рассеяния поглотить или испустить количества энергии, характерные для ее спектральных частот.

Пусть атомная система до рассеяния находится на энергетическом уровне E_m, а после рассеяния на уровне E_n; пусть ν_0 - частота падающего, а ν_s - частота рассеянного света. Тогда по закону сохранения энергии имеем для $h\nu_0$ и $h\nu_s$ условия:

$$h\nu_0 + E_m = E_n + h\nu_s. \tag{1}$$

Частота ν_s рассеянного света должна отличаться от ν_0, частоты падающего света, и притом тем больше, чем больше разность энергетических уровней E_m и E_n. Согласно боровскому условию частот, указанной разностью энергетических уровней системы определяется ее собственная частота ν_1

$$E_m - E_n = \pm h\nu_1. \tag{2}$$

Введя это выражение в (1), получим при $E_m < E_n$

$$\nu_s = \nu_0 - \nu_1 \tag{a}$$

при $E_m > E_n$

$$\nu_s = \nu_0 + \nu_1. \tag{b}$$

Применение закона сохранения количества движения атомной системы и светового кванта не вносит никакого заметного изменения в описываемый эфект и поэтому нет надобности принимать его в расчет. Другими словами, разность частот рассеянного и падающего света практически не зависит от угла рассеяния. Так как в нашем распоряжении имеются атомные системы, частоты которых лежат во всей области спектра от инфракрасной до рентгеновской, то при элементарных процесссах (a) и (b) может быть получено любое увеличение или уменьшение длины волны рассеянного света.[1] Выбор длины волны первичного излучения также остается в достаточной мере произвольным. Согласно (a) и (b) первичные частоты „комбинируются" известным образом с собственной частотой системы ν_1; поэтому описанный особый вид рассеяния носит название „комбинационного" рассеяния. Вследствие разности частот первичного и рассеянного света возможность их когерентности в общем исключена, так что комбинационное рассеяние является в противоположность рэлеевскому ко-

герентному рассеянию „некогерентным рассеянием“; оно, вообще, говоря, не ведет к интерференционным явлениям и связанным с ними дисперсионным процессам. По аналогии с явлениями флюоресценции частоту ν_s в случае (a) обозначают как стоксовскую частоту по отношению к первичной частоте ν_0, а в случае (b) как антистоксовскую. Для процесса (a) требуется, чтобы $\nu_0 > \nu_i$; он вызывает увеличение энергии в системе, т. е. возбуждает ее. Таким образом стоксовское комбинационное рассеяние может иметь место для невозбужденных систем, находящихся в их нормальном состоянии.

Появление антистоксовских частот свободно от всяких ограничений относительно ν_0, но может иметь место только в случае взаимодействия света с возбужденными системами, которые при этом переходят на более низкую энергетическую ступень, теряя часть энергии. По аналогии с двумя типами электронных соударений (1-го и 2-го рода) можно было бы сказать, что стоксовские процессы рассеяния представляют для атомной системы в известном смысле соударения 1-го рода со световыми квантами; антистоксовские— соударения 2-го рода. Для $\nu_0 = \nu_i$ эти элементарные процессы переходят в обыкновенную абсорбцию и эмиссию спектральной частоты ν_i, т. е. явление резонансной флюоресценции.

4. Комбинационное рассеяние не является специально квантовым эфектом. Можно было предвидеть его необходимость, оставаясь на почве классических волновых представлений [2]: из общеизвестных законов о движении периодически возмущенных колебательных систем непосредственно следует, что на ряду с вынужденными колебаниями, частота которых равна частоте возмущающей силы ν_0 (рэлеевское рассеяние) должны появляться в первом приближении также и комбинации ν_i с частотой возмущения ν_0 в виде суммовых и разностных частот $\nu_0 \pm \nu_i$. Исчерпывающим рассмотрением квантовой трактовки явления мы обязаны Крамерсу и Гейзенбергу [3]. Формулировка явления как с точки зрения квантовой, так и волновой механики дает в основном совпадающие результаты [4]. Значение этих ре-

зультатов в том, что, подтверждая выводы элементарного рассмотрения проблемы, они дают сверх того возможность делать заключение об интенсивности линий некогерентного рассеяния. Интенсивность абсорбции или эмиссии частоты ν_i, имеющей место в атомной системе, определяется „вероятностью перехода", которая имеет определенное значение, зависящее от энергетических уровней E_m и E_n. Казалось бы естественным предположить, что и для интенсивности процессов рассеяния (a) и (b) имеет значение величина этой вероятности перехода от E_m и E_n. Однако это предположение оказывается неверным. Теория показывает, что интенсивность комбинационного рассеяния не определяется вероятностью прямого перехода от E_m к E_n, но вероятностью всех пар квантовых переходов $E_m \longrightarrow E_k$ и $E_k \longrightarrow E_n$ и где E_k означают любой энергетический уровень, отличный от E_m и от E_m и могущий с ними комбинироваться по общим правилам теории квантов. Может случиться, например, что вероятность прямого перехода $E_m \longrightarrow E_n$ равна нулю, так что частота ν_i не появляется ни в абсорбции ни в эмиссии и тем не менее процессы рассеяния (a) и (b) будут иметь конечную вероятность. Это всегда будет иметь место, если существует хотя бы один квантовый уровень E_k, для которого вероятности перехода $E_m \longrightarrow E_k$ и перехода $E_k \longrightarrow E_n$ отличны от нуля. Возможны такие случаи, когда вероятность перехода $E_m \longrightarrow E_n$ отлична от нуля и тем не менее комбинационное рассеяние не имеет места, ибо не существует ни одного уровня E_k, способного комбинироваться с E_m и с E_n.

В качестве примера упомянем строго гармонический линейный осциллатор. Для такого осциллатора отличны от нуля только вероятности перехода между двумя соседними уровнями; в соответствие с этим комбинационное рассеяние на таких осциллаторах исключается. С другой стороны, имеются разнообразнейшие „запретные" квантовые переходы, которые могут быть „активированы" процессами комбинационного рассеяния, т. е. в формулы (a) и (b) могут входить частоты ν_i таких „запретных" переходов. „Запретные" квантовые переходы могут следовательно осуществлять-

ся при соударении с рассеивающимися световыми квантами, подобно тому как их можно вызвать электронными толчками [5]. Вычисление интенсивности комбинационных линий были получены до сих пор для водородных атомов [6], а также для ротационных и вибрационных колебаний двуатомных молекул [7] и, наконец, для колебаний кристаллической решетки [8].

Комбинационное рассеяние и Комптон-эфект. Первое экспериментальное доказательство комбинационного рассеяния

5. Первое экспериментальное доказательство некогерентного рассеяния надо видеть в опытах, приведших к эфекту Комптона [9], следовательно в рентгеновской области, что долгое время оставалось неотмеченным. Экспериментально-комптоновский эфект осносится к рассеянию электронами, которые вначале еще связаны с атомными системами. Эти электроны при процессе рассеяния отрываются от атомов, как это было показано Комптоном и Саймоном непосредственными снимками с вильсоновской камерой. Только после этого процесса отрыва электроны приходят в то свободное состояние, которое предполагается Комптон-Дебаевской теорией комптоновского эфекта. Для достаточно жестких рентгеновых лучей это обстоятельство не имеет значения, так как энергия отрыва электронов очень мала по сравнению с величиной рентгеновского кванта $h\nu_0$. Но принципиально следует отметить, что рассеяние происходит на атомных системах и при этом часть энергии первичного света уходит на возбуждение или ионизацию рассеивающей атомной системы. Собственная частота ν_i, соответствующая этой потере энергии, принадлежит к сплошному рентгеновскому спектру, абсорбции атома.

Экспериментальный комптоновский эфект есть таким образом частный случай комбинационного рассеяния; он идентичен со стоксовским комбинационным рассеянием рентгеновых лучей атомными системами, причем собственные частоты заимствуются из области сплошного спектра. На основании этих представлений, отсутствие антистоксовских

комптоновских линий объясняется непринужденно неизмеримо малой интенсивностью сплошного рентгеновского спектра, соответствующего атомам в естественных условиях. При рассеянии свободными электронами, обладающими достаточными скоростями (например пучок катодных лучей), должны были бы появиться также и антистоксовские комптон-линии. * В качестве первоначально связанных электронов могут фигурировать электроны K, L, M орбиты нашего атома. Благодаря такому многообразию возможных комбинационных процессов следует ожидать уширение комптоновских линий, что и было действительно найдено Дю-Мондом [10].

Доказательство комбинационного рассеяния при дискретных собственных частотах (Раман-эфект)

6. Хотя, как указано, эфект Комптона следует рассматривать как частный случай комбинационного рассеяния, однако, отсутствовало доказательство возможности комбинационного рассеяния, связанного с дискретными собственными частотами рассеивающей атомной системы.

Вслед за теоретическим предсказанием такого типа рассеяния в этом направлении были предприняты различные опыты, главным образом в области видимого спектра, не давшие однако никаких результатов. И только в феврале 1928 г. индусскому физику Раману [11] в Калькутте удалось осуществить экспериментально это явление. Раман в течение ряда лет занимался исследованиями рассеяния света жидкостями, так что открытое им комбинационное рассеяние с дискретными собственными частотами, получившее название Раман-эфект, достойно увенчало его многолетние труды. Качественное изменение спектрального состава рассеянного света было уже давно замечено Раманом, но приписывалось флюоресценции. Правильное толкование явления появилось впрочем независимо от теоре-

* Этот опыт еще не был осуществлен, хотя он, может быть, и не безнадежен.

тической постановки вопроса. Характер явления выяснился, когда Раман впервые воспользовался первичным светом определенного спектрального состава и сравнил с ним спектр рассеянного света. Осветив светом ртутной лампы жидкий бензол, Раман обнаружил в рассеянном свете на ряду с основными ртутными линиями (рэлеевское рассеяние) новые резкие линии, которых не было в первичном свете. Оказалось, что для частот этих линий в точности выполняются соотношения (a) и (b), причем ν_0 — относится к разным линиям ртути, а собственные частоты ν_i совпадают с частотами

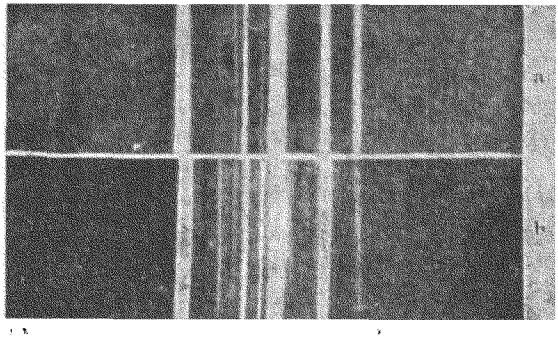


Рис. 1. Раман-спектр (*a*) жидкого эфира и (*b*) паров эфира. Снимок из Института Рамана 1928 г.

известных инфракрасных колебаний бензольной молекулы [12] (табл. I). Дальнейшие исследования Рамана и его сотрудников подтвердили существование этого эфекта не только в жидкостях, но и в газах и в кристаллических веществах [13]. Независимо от Рамана и Кришна и лишь несколько позднее Ландсберг и Мандельштам в Москве нашли комбинационное рассеяние с дискретными частотами в кристаллах и установили связь их с ин фракрасными спектрами [14].

Следующие рисунки относятся к первым результатам Рамана. Рис. 1 и 2 указывают на влияние агрегатного состояния на интенсивность и ширину Раман-линий. В спектре рассеяния четыреххлористого углерода (рис. 3) на ряду с основными ртутными линиями обнаруживаются особенно отчетливо как стоксовские, так и антистоксов-

ские Раман-линии. Мы оставляем в стороне ц лый ряд вопросов, которые особенно интересуют физиков [15], как например поляризация Раман-линий, когерентность [16], рост интенсивности Раман-линий с 4-й степенью частоты [17], зависимость от температуры — количественные измерения, ведущие к определению универсальных постоянных [18], и т. д.

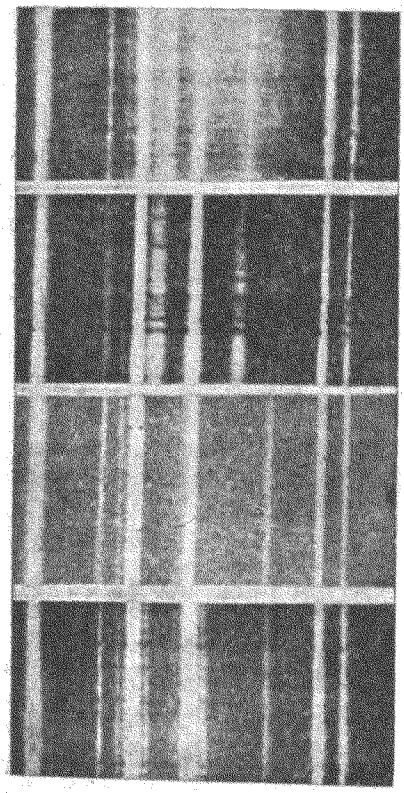


Рис. 2. Раман-спектр воды, льда и кварца. Снимок из Института Рамана 1928 г.

Раман-эфект и исследования инфракрасных спектров. Методика исследования.

7. Тотчас же после открытия Рамана стало ясно, что новое явление имеет большое практическое значение для определения частот колебаний, лежащих в инфракрасной области. Так как первичный свет, например, излучение ртутной лампы, принадлежит к видимой или ультрафиолетовой области, то и Раман-линии (a) и (b) тоже лежат в видимой или ультрафиолетовой части и могут быть удобно определены с оптической точностью. Отсюда, пользуясь соотношениями (a) и (b), легко получаются инфракрасные частоты ν_l, численно выражающиеся как разность частот $\nu_l = \pm(\nu_0 + \nu_s)$.

Таким образом Раман-эфект разрешает вопрос об определении инфракрасных частот, перенеся их из трудно-доступной инфракрасной области в область видимого или ультрафиолетового спектра, где исследования точны и удобны.

Если источник первичного света богат различными линиями, как например свет ртутной лампы, то каждая частота ν_i дает столько же пар Раман линий стоксовских и антистоксовских, сколько имеется линий в первичном источнике. Вследствие обычно малой интенсивности комбинационного рассеяния (особенно антистоксовских линий) по сравнению с основными рассеянными линиями и разности в интенсивности этих последних, некоторые слабые Раман-линии не выходят на фотографиях, даже при длинных экспозициях. Противоречия при разных определениях ν_i часто происходят от неправильного „отнесения" найденной Раман-линии к той или другой основной линии; при обсуждении отдельных результатов мы увидим, что и до сих пор эти разногласия не устранены полностью.

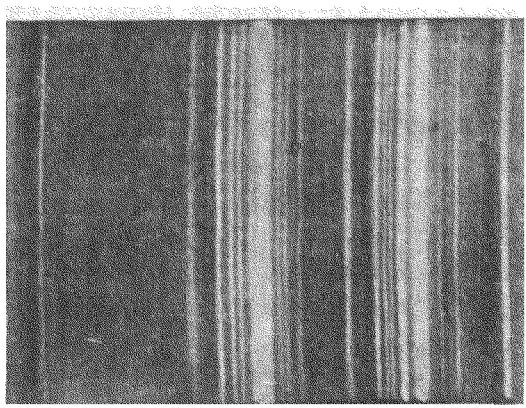


Рис. 3. Раман-спектр четыреххлористого углерода с особенно интенсивными антистоксовыми Раман-линиями. Снимок из Института Рамана 1928 г.

Надежным способом для точной координации Раман-линий является применение строго монохроматического первичного света, чего нередко можно достигнуть применением соответствующих светофильтров. Требование большей интенсивности позволяет пользоваться в качестве первичного источника кроме ртутной лампы только еще гелиевой лампой, сконструированной Вудом [19], которая дает практически монохроматический свет.

Экспериментальные установки осуществляют различные ухищрения для лучшего использования первичной интенсивности, а также максимального увеличения рассеяния в направлении наблюдения (рефлекторы, форма и расположение сосудов при исследовании жидкостей и газов и т. д.). Спектральное разложение рассеянного света может быть

достигнуто любым спектрографом; конечно, преимущество представляют приборы с хорошей светосилой и возможно большой дисперсией, что существенно влияет на точность измерений. При особенно хороших условиях опыта удается визуально наблюдать наиболее сильные Раман-линии. Для измерений же требуется фотографический снимок спектра рассеяния.

Проще всего исследования рассеяния в жидкостях. Так как Раман-спектр смеси в первом приближении аддитивно складывается из Раман-спектров составных ее частей, то требование большой чистоты изучаемой жидкости не является необходимым: главные Раман-линии основной жидкости не будут затемнены присутствием слабых линий примесей. Гораздо существеннее удаление коллоидных загрязнений (например пыли), которые обусловливают немолекулярное рассеяние, содержащее, правда, только основные линии первичного спектра, но столь интенсивные, что это сильно мешает наблюдениям Раман-линий. Исследования газов производятся при повышенном давлении [20], чтобы увеличить число рассеивающих центров, которое в общем пропорционально плотности вещества (см. рис. 1). Так как лишь немногие твердые тела встречаются в виде больших кристаллов, удобных для исследования, то приходится иногда производить измерения с кристаллическими порошками [21], помещенными в кювету, заполненную жидкостью, имеющей тот же показатель преломления, как и изучаемый кристалл, что облегчает проникновение света внутрь кристаллических крупинок [22].

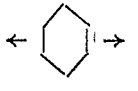
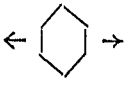
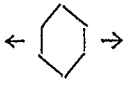
8. Как показывает сравнение предшествующих данных с методикой инфракрасных исследований [23], способ, основанный на Раман-эфекте, представляет целый ряд преимуществ. Получение спектров рассеяния очень просто и не требует никаких особенно сложных экспериментальных приспособлений. Широкое применение фотографических методов дает большую экономию работы и времени [illegible], наконец, точность измерений по новому методу з[illegible] превосходит точность инфракрасных определени[illegible]

В виду этих несомненных методически[illegible]преиму-

ществ изучения Раман-спектров полагали, особенно вначале, что также и данные этих исследований могут вполне заменить данные инфракрасных исследований. На основании теоретических соображений (§ 4) эти предположения оправдываются однако лишь при известных условиях, что

Таблица I

Инфракрасные и Раман-колебания бензола и толуола

Бензол C_6H_6				Толуол $C_6H_5CH_3$		
ν_1 в $см^{-1}$	длины волн в μ		истолкование	ν_1 в $см^{-1}$	длины волн в μ	
	Раман-спектр.	Инфракрасн.			Раман-спектр.	Инфракрасн.
3184,8	3,140 (2)					
3162,9	3,162 (1)					
3061,3	3,267 (4)	3,25 (4)	← C — H →	3053,7	3,275 (5)	
3046,9	3,284 (1)					
2946,8	3,394 (2)		CH_3 →	2981,2	3,354 (1)	3,34 (4)
				2919,6	3,425 (2)	
		4,4 (0)				4,0 (0)
		4,9 (0)				5,1 (1)
						5,35 (1)
		5,5 (1)				5,51 (1)
						5,8 (0)
1604,1	6,234 (1)	6,2 (0)	←  →	1603,2	6,238 (1)	6,2 (4)
1583,6	6,315 (1)					6,45 (0)
		6,75 (5)				6,7 (0)
						6,86 (5)
		7,25 (0)		1377,3	7,261 (1)	7,25 (2)
		7,8 (0)				7,7 (1)
						8,1 (1)
				1208,6	8,27 (3)	8,4 (1)
1179,0	8,48 (1)	8,67 (4)		1154,1	8,67 (3)	8,54 (1)
						9,27 (3)
		9,78 (5)		1027,6	9,73 (2)	9,73 (3)
991,3	10,09 (5)	10,3 (2)	←  →	1001,6	9,98 (5)	10,2 (1)
(924)		(10,8)				10,6 (0)
						11,15 (1)
849,1	11,78 (0)	11,8 (2)				12,03 (1)
		12,45 (0)		785,6	12,73 (4)	13,0 (1)
		12,95 (2)				13,78 (5)
	6,54 (2)		←  →	621,2	16,10 (0)	
				519,2	19,26 (2)	
				332,6	30,1 (0)	
				217,5	46,0 (1)	

лучше всего можно выяснить чисто эмпирически, на каком-нибудь хорошо изученном примере.

Возьмем классический объект рассеяния — бензол и родственный ему толуол. Табл. I содержит данные повидимому очень тщательных измерений Зэдерквиста [24], выполненных по методу рассеяния, и данные инфракрасных измерений Кобленца.* Рядом с длинами волн в скобках приведены относительные интенсивности. Как уже было известно раньше из инфракрасных измерений, связь С—Н и бензольное кольцо обладает определенными характерными собственными частотами. Частоты эти отмечены в таблице, откуда видно, что они очень хорошо совпадают для веществ с аналогичным строением, как в нашем примере. Все найденные для обоих веществ длины волн расположены в таблице таким образом, что они, равно как другие взаимно соответствующие величины, стоят в одной строке.

Из этого сопоставления сразу видно, что длины волн, полученные из Раман-спектров, только частично совпадают с инфракрасными данными; значения относительных интенсивностей линий в тех и других спектрах совершенно расходятся; точность измерений значительно выше для Раман-спектров. На ряду с собственными частотами, общими для обоих методов, имеется еще значительное количество таких, которые обнаружены или только в Раман-спектрах или только в инфракрасных. Все эти наблюденные расхождения качественно очень хорошо согласуются с приведенной выше

---

* В сторону более коротких волн полосы бензола были изучены T. Dreisch, а также J. Barnes и W. Fulweiler. См. C. Schaefer и Matossi. Die ultrarote Spektrum. стр. 271, Berlin 1930. Относительно полос фотолюминесценции в бензоле см. Reimann. Ann. Physik *80*, 43, 1926; об их связи с Раман-спектром см. Schapiro. Nature *124*, 372, 1929; I. Black. Nature. *125*, 274, 1930; Austin и Black. Phys. Rev. *35*, 457, 1930; F. Almassy и C. Schapiro, ib. 14, 32; Schapiro, Gibbs und Ionson, ib, 1422.

Отмеченные в табл. 1 звездочкой частоты бензола выступают согласно этим последним исследованиям в тонкой структуре оптических полос. Инфракрасная тонкая структура полос С—Н для бензола, толуола и других органических веществ изучена подробно Barnes—Phys. Rev. *35*, 1524, 1930. К сожалению, они не могли еще быть отмечены в табл. 1.

теорией комбинационного рассеяния. Таким образом инфракрасные исследования и Раман-спектры не могут друг друга полностью заменить, они очень ценным образом дополняют друг друга. Особенно важным представляется „появление“ неактивных собственных частот в Раман-спектрах. Далее надо отметить, что для рассматриваемой пары (бензол-толуол) несимметричные молекулы ($C_6H_5CH_3$) по сравнению с симметричной (C_6H_6) обнаруживают в Раман-спектре большое число линий, совпадающих с инфракрасными данными. Такого различия и следовало бы ожидать теоретически.

Общие результаты Раман-эфекта

9. Несмотря на короткий период, прошедший после открытия Раман-эфекта (около трех лет) литература, касающаяся полученных в этой области результатов, довольно обширна, например число веществ, изученных по новому методу, перешагнуло за двести. Сводная обработка всех этих данных еще не выполнена и была бы преждевременной, как вследствие малой точности большинства определений, так и благодаря постоянному росту экспериментального материала и недостаточной увязке его с данными инфракрасных измерений. Мы ограничимся поэтому некоторыми соображениями общего характера.

9a. Комбинационного рассеяния с дискретными собственными частотами на свободных атомах еще не наблюдалось. Экспериментальные условия здесь неблагоприятны; легче всего такое рассеяние можно было бы обнаружить в рентгеновской области [25]. Здесь многократно были находимы признаки Раман-линий [26], но до сих пор этот вопрос остается еще спорным [27].

9b. Для молекул в газообразном и жидком состоянии при комбинационном рассеянии прежде всего сказываются колебания атомных групп. Из соображений интенсивностей следует в полном согласии с другими оптическими данными, что главным образом возбуждаются основные частоты и гораздо реже — обертона. Точное определение основных частот облегчает во многих случаях установление оберто-

нов, часто встречающихся в большом числе в инфракрасном спектре. У многоатомных молекул не всегда выступают все основные частоты, но во всех разобранных до сих пор случаях всегда выявляются валентные частоты. Появление их в Раман-спектрах указывает (§ 4) на негармонический характер валентных связей молекулярного строения.

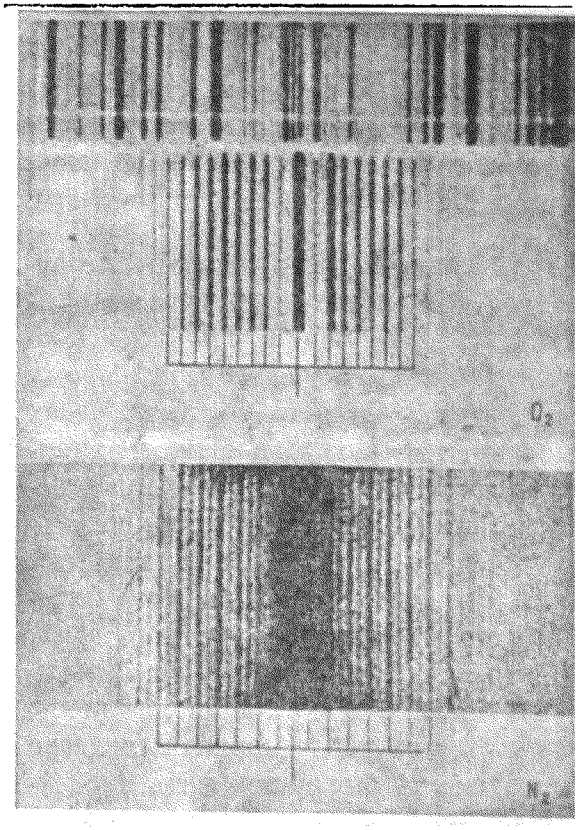


Рис. 4. Ротационные Раман-спектры кислорода и азота. По Разетти 1930 г.

Независимо от атомных колебаний, но в комбинации с ними, выступают в Раман-спектрах ротационные частоты молекул. При небольшой разрешающей силе спектрального аппарата, а также в жидкостях ротационные движения молекул проявляются в несимметричном уширении Раман-линий [28]. Но при достаточной дисперсии получаются типичные ротационные Раман-спектры, как это показано на рис. 4, полученном Разетти для газообразного азота и кислорода. Расстояние между линиями в спектрах Разетти соответствуют четырехкратному расстоянию между ротационными линиями в обыкновенных полосатых спектрах в полном согласии с теоретическими ожиданиями [29]. В жидких газах (например H_2, NH_3) также обнаруживаются иногда резкие ротационные линии.

Влияние электронных перескоков на Раман-спектры пока отмечены были лишь в единичных случаях [30].

9c. В то время как в газах и жидкостях мы главным образом имеем дело с невозбужденными атомными системами, колебания решетки в кристаллах при обыкновенной температуре соответствуют термически сильно возбужденным состояниям. Наименьшее возбуждение этого рода имеет место у алмаза [31], где Раман-частоты действительно наблюдались. Кристаллы, построенные из ионов, например кристаллы типа каменной соли (CaF_2, $BaCl_2$, $ThCl_4$) при комнатной температуре не обнаруживают никаких Раман-линий, так что для них анализ инфракрасных спектров является пока абсолютно неизбежным. Сильные Раман-линии найдены в кристаллизованном $HgCl$, $HgCl_2$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, более слабые — в $AuCl_3$, $ZnCl_2$, $CdCl_3$. Появление частот, характеризующих кристаллическую решетку, зависит от рода химических связей [32]. Такие частоты имеются и в кристаллических решетках с группами CO_3, NO_3, SO_4. Но в Раман-спектрах отчетливо выступают также и „внутренние" колебания этих групп. Часть их совпадает с „активными" инфракрасными основными частотами, остальные соответствуют „неактивным" частотам этих групп, которые до сих пор не могли быть обнаружены непосредственными наблюдениями и вводились из теоретических обертонов инфракрасных спектров. Надо отметить, что Раман-спектры, подобно абсорбционным измерениям инфракрасных спектров, дают истинные частоты колебаний, так что нет необходимости в пересчетах, к которым приходится прибегать, если желают определить инфракрасные колебания по методу отражения.

Специальные данные Раман-эфекта

10. Большая точность в определении инфракрасных частот, достигаемая при помощи Раман-спектров, позволяет дать ответ на целый ряд вопросов, разрешение которых при инфракрасных исследованиях было совсем невозможно или могло осуществляться лишь несовершенным образом. Сюда относится вопрос о влиянии агрегатного состояния

на величину атомных частот в молекулах. Оказалось, что в первом приближении атомные колебания можно считать неизменными, так что в разных агрегатных состояниях легко идентифицировать соответствующие частоты. Во втором приближении нужно очевидно считаться с междумолекулярным эфектом Штарка, который может вызвать не только изменение интенсивности, но также и изменение частоты и даже расщепление линий. Более тщательные наблюдения могли бы показать существование этих эфектов, причем можно предвидеть, что особый интерес представляют вещества, обладающие дипольным моментом.

Таблица II

Влияние агрегатного состояния вещества на частоту атомных колебаний (частоты в $см^{-1}$)

HCl	Газ	2885						
	Жидк.	2780						
NH_3	Газ .	3333,6	(1630)	(966)	(933) *			
	Жидк.	3298,4	1580	1070				
CH_4	Газ .	3071,5	3022,1 (5)		2914,8 (20)	(1700)	(1520)	(1320) **
	Жидк.	—	—		2908	—	—	
C_2H_4	Газ .	3272,3	3240,	3019,3	2880,1	1623,3	1342,4	
	Жидк.	—	—	3080	3000	1620	1340	

Большая резкость Раман-линий у льда по сравнению с жидкой водой должна быть связана с уменьшением молекулярных вращений; это изменение можно легко обнаружить на рис. 2. Согласно наблюдения Рао [33], это увеличение сопровождается некоторым уменьшением длины волны и характерным изменением интенсивности [34]; имеются также данные об уменьшении длины волны и интенсивности линий для воды при повышении температуры [35]. Изменение интенсивностей водяных полос наблюдаются у электролитов при увеличенми концентрации; при этом полосы становятся иногда такими же резкими, как и у льда.

Заметную разницу между твердым и жидким состоянием

* Частоты газообразного NH_3, заключенные в скобки, не обнаруживаются в Раман-спектре и заимствованы из анализа оптического спектра NH_3.

** Взятые в скобку частоты не обнаружены в Раман-спектре.

показывает Раман-частота, относящаяся к связи $C=O$ (1650 и 1657 $см^{-1}$), характерной для дипольного момента бензофенона. [35]

Подобные же, но по величине гораздо более значительные, изменения обнаруживают целый ряд веществ при переходе из жидкости в парообразное состояние. Данные, собранные в табл. II, касаются атомных колебаний и относятся главным образом к водородным соединениям.

Сравнение данных для кристаллического кварца, плавленного кварца и стекол [36] не дают, так же как и аналогичные измерения инфракрасных спектров, никаких существенных различий в частотах собственных колебаний. В аморфном состоянии Раман-линий заметно уширены и показывают характерные изменения интенсивности. К сожалению, спектры SiO_2 еще слишком мало изучены, чтобы позволить сделать заключение о молекулярном строении стекол, что станет вероятно когда-нибудь возможным на основании подобных исследований.

Аналогичное изменение в резкости и интенсивности отдельных Раман-линий обнаруживается при значительном повышении температуры кристаллического кварца [37]. Собственные частоты ионных групп в кристаллах и в растворах, равно как и свойства кристаллизационной воды, многократно изучались. Особенно полно исследованы сульфаты (табл. III) и нитраты (табл. XII). В табл. III сопоставлены данные для гипса, барита и раствора сернокислого аммония [38]. Положение водяных полос легко установить по отсутствию их у барита, не содержащего кристаллизационной воды.

Таблица III

Раман-спектры кристаллических и растворенных сульфатов

Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . .	414,2 492,9	620,0 670,4	1008,4	1135,5	3403,0 3491
Барит $BaSO_4$	452	622	984	1148	
Раствор $(NH_4)_2SO_4 + nH_2O$	451	620	980,3	1113	3430

Линии, соответствующие собственным частотам иона SO_4, оказываются у гипса расщепленными и значительно сме-

щенными по сравнению с таковыми в растворах. Пока мы не можем точно сказать, чем объясняется разница в спектрах обоих твердых сульфатов: различием ли катионов или влиянием кристаллизационной воды. Мы еще вернемся к этому вопросу при рассмотрении роли катионов у нитратов (§ 15).

11. Исследования Раман-спектров смесей жидкостей обещают способствовать выяснению влияния междумолекулярных взаимодействий. В этом отношении представляет интерес появление квази-сплошного Раман-спектра у жидкостей

Таблица IV

Раман-частоты (в $см^{-1}$) серной кислоты в смеси H_2SO_4 + вода

Объемные проценты H_2SO_4					
100	90	75	50	25	10
1517					
1366	1294	1313			
1170	1172	1167	1190	1191	1200
1043	1038	1035	1043	1046	1046
			985	985	978
911	916	913	911	903	893
740	—	—	731	—	—
564	569	578	576	593	598
414	422	414	722	432	432

с большой вязкостью, например, у глицерина [39], и воздействие на этот спектр прибавления других жидкостей, уменьшающих вязкость. Впрочем при этих наблюдениях следует учитывать флюоресценцию, дающую сплошной спектр [40]. Значительное смещение частот обнаруживают Раман-спектры водных растворов серной кислоты различных концентраций, приведенные в табл. IV [41], где исключены уже полосы, соответствующие воде. Так как здесь главную роль играют частоты иона SO_4, то представляет интерес сравнение табл. IV с данными табл. VIII.

Одновременное изменение частоты и интенсивности, а также расщепление линий хорошо иллюстрируется на

примере уксусной кислоты (CH_3COOH) в смеси с разными жидкостями [41] (табл. V). Частота 1 650 $см^{-1}$, на которой особенно сказывается влияние примесей, относится к двойной связи $C=O$, проявляющей также особую чувствительность и в бензойной кислоте (C_6H_5 COOH — 1 648 $см^{-1}$) в смесях с другими веществами.

Таблица V

Раман-частоты уксусной кислоты в бинарных смесях

Уксусная кислота	Уксусная кислота 1:1 смешанная с				
	бензол 16 С	бензол 63 С	эфир	алкоголь	вода
440 (3)	448 (0)	—	435 (5)	439 (3)	451 (2)
614 (5)	608 (5)	608 (3)	616 (3)	617 (4)	623 (3)
889 (6)	892 (4)	892 (2)	895 (3)	880 (10)	893 (6)
1280 (1)	—	—	1270 (1)	1270 (1)	1267 (2)
1368 (4)	1362 (2)	1352 (2)	1342 (3)	1352 (4)	1361 (3)
1432 (4)	1411 (0)	1418 (0)	1452 (5)	1452 (5)	1429 (3)
—	1480 (0)	1475 (0)	1664 (½)	—	—
1669 (4)	1656 (2)	1641 (0)	1750 (½)	1706 (3)	1676 (2)
2940 (10)	2940 (6)	2945 (4)	2934 (10)	2935 (10)	2940 (10)

Как мы уже указывали выше, по поводу связи $C=O$, для жидкого и твердого бензофенона $C_6H_5CO \cdot C_6H_5$ (1 650, 1658 $см^{-1}$), эта особая чувствительность связана с наличием дипольного момента, от которого зависит также известная способность к ассоциации, характерная для этих веществ [42].

Для большинства других исследованных до сих пор смесей жидкостей не было обнаружено столь значительных изменений собственных частот, как приведенные в табл. IV и V. Надежное установление меньших по величине эффектов требует соответственно большей точности наблюдения. Насколько это может быть плодотворным, указывают исследованные Герлахом [43] изменения Раман-спектров нитратов в зависимости от концентрации раствора. Из табл. VI видно, что неактивная частота группы NO_3 даже при малых

концентрациях обнаруживает измеримые изменения в зависимости от разведения, — обстоятельство, имеющее значение для теории молекулярного состояния электролитов. Установление таких тонких особенностей при помощи метода инфракрасных спектров можно считать совершенно невозможным.

Таблица VI

Зависимость неактивной NO_3-частоты (в $см^{-1}$) от концентрации

Моль/литр	$NaNo_3$	Моль/литр	$LiNO_3$
10	1049,8	14	1050,3
3	1047,2	0,5	1046,3

12. Указанные выше исследования Раман-спектров дают представление о степени независимости молекулярных собственных частот от междумолекулярных взаимодействий.

Таблица VII

Основные частоты для трех- и четырехвалентных галоидных соединений (в $см^{-1}$)

PBr_3	116	162	380	400	
PCl_3	190	257	480	510	590
$AsCl_3$	157	195	370	400	
$SbCl_3$	130	155	320	360	
$BiCl_3$	110	Полоса	240	290	
CCl_4	217	315	458	757	793
$SiCl_4$	152	220	427	600	
$TiCl_4$	120	140	390	500	
$SnCl_4$	103	137	365	410	

В дальнейшем мы приведем еще несколько примеров, характеризующих зависимость собственных частот молекул от особенностей их строения (внутримолекулярного взаимодействия). В табл. VII приведены основные колебания целого ряда гомологичных трех- и четырехвалентных галоидных соединений [44]. Во всех случаях имеются налицо четыре основные частоты, которые следует ожидать теоретически

(по Деннисону) [45] для моделей молекул, имеющих форму симметрической пирамиды (трехвалентные соединения) или тетраэдра (четырехвалентные соединения), если представлять атомы в такой модели, как материальные точки.

В тетраэдрических моделях первая и третья частота являются „неактивными", и они действительно не наблюдаются в инфракрасных спектрах (CCl_4, $SiCl_4$). В этих спектрах кроме двух активных частот выступает еще ряд частот, представляющих комбинации активных и неактивных колебаний и их обертонов [46] (т. е. колебаний с частотами $\nu_i + \nu_2$, $\nu_i > 2\nu_2$ и т. д., если ν_i и ν_2 — основные частоты). Эти комбинационные частоты не проявляются, вообще говоря, в Раман-спектрах (исключение составляют наблюдавшиеся в CCl_4 обертоны 445 *см*$^{-1}$, 1 539 *см*$^{-1}$) [47]. На примере четырех тетраэдрических молекул (табл. VII) можно точно установить, что в Раман-спектрах выступают практически только основные частоты; причем проявляются как „активные, так и „неактивные" частоты.

Закономерное уменьшение частот колебаний с увеличением молекулярного веса, ясно выступающее для веществ табл. VII, определяется в первом приближении массами составных частей молекулы. Вычисление показывает, что расстояние Cl-атомов от центрального атома растет с увеличением порядкового номера этого последнего, так что сила валентной связи закономерно зависит от величины и деформируемости атомов. Колебания, происходящие в направлении валентной связи — „валентные колебания", соответствуют, понятно, самым большим из найденных основных частот; наоборот, наименьшие частоты связаны с „деформационными колебаниями" молекулярной модели. Наличие подобных же явлений на основные частоты иллюстрирует табл. VIII, сопоставляющая характеристические частоты комплексных ионов типа XO_4 [48].

Успешное толкование соотношений в четыреххлористом углероде (табл. VII) побуждает расширить круг рассмотрения и на остальные галоидные производные метана. Хотя спектр метана еще не вполне расшифрован [49], однако из Раман- и инфракрасных спектров следует, что наименьшие

основные частоты метана должны быть больше, чем 1 300 $см^{-1}$. В соответствие с этим все частоты галоидных производных метана, лежащие ниже этой границы, объединены, как предположительные основные галоидные частоты этих веществ [50].

Таблица VIII

Раман-частоты группы XO_4 в растворах (в $см^{-1}$)

Na_2SO_4	979	Na_2CrO_4	855
Na_2SeO_4	830	Na_2MoO_4	898
$H_2TeO_4 2H_2O$	648	Na_2WO_4	931

Галоидные метилы ($CH_3 — X$) дают лишь по одной частоте,* которые следует повидимому идентифицировать с валентными колебаниями связи углерод-галоид. Мы видим, что эта валентная частота сохраняет свое значение и для высших галоидных производных, хотя имеет место небольшое изменение, а также расщепление.

Начиная с галоидных метиленов ($CH_2 = X_2$) появляются уже дополнительные заметно меньшие частоты, связанные по всей вероятности с деформационными колебаниями молекул. Столь отчетливо выраженная нечувствительность галоидной валентной связи к числу галоидных атомов в молекуле может рассматриваться как признак неизменности валентной силы. При расширении наших модельных представлений, оказавшихся столь плодотворными в применении к CCl_4, и на эти случаи [51] приходится рассматривать группы CH_3 и CH как точечные массы.

Можно получить правильные численные значения основных частот, если в качестве моделей соединений типа $CH_3 — X$ взять линейный осциллятор, для $X — CH_2 — X$ плоский треугольник и для $X — \underset{\underset{X}{|}}{CH} — X$ симметричную пирамиду, подобно тому, как это принято для PCl_3, в табл. VII. Вычисления подтверждают (за исключением бромоформа),

* Их значения совпадают с инфракрасными данными лишь в порядке величины. Schaefer u. Matossi — Ultrarotspektrum, pp. 271—273.

что валентные силы имеют действительно один и тот же порядок величины; кроме того оказывается, что углы между „валентными направлениями“ на атомы галоидов всегда близки по величине к углам между стереохимическими валентными направлениями тетраэдрического атома углерода.

13. Согласно вышеуказанным данным, подобным приведенным в табл. VII и VIII, всегда выступают все ожидаемые основные частоты; не представляет труда поэтому установить среди них валентные частоты, которые являются численно наибольшими. Опыт показывает однако, что для других столь же простых молекул, как NH_3 и CH_4, появление всех основных частот не всегда имеет место. Для определения валентных частот на основании одних лишь Раман-спектров надо предположить или что все основные частоты действительно имеются налицо или, по меньшей мере, что среди Раман-частот обязательно должны находиться валентные частоты. К сожалению, в настоящее время еще невозможно обосновать теоретически необходимость появления валентных частот в Раман-спектрах любых многоатомных молекул. Однако пригодность такого правила для молекул кажется вероятной на том основании, что стереохимические направления почти всегда должны совпадать с направлением сил максимального взаимодействия составных частей молекулы, так что в этих направлениях должны наблюдаться наибольшие отклонения от чисто гармонического характера взаимодействия. По теории же такое отступление от гармонического характера, вообще говоря, означает, что данное собственное колебание преимуще-

Таблица IX

Раман-частоты галоидопроизводных метана (в $см^{-1}$)

CH_3-Cl	712	$Cl-CH_3-Cl$		734	697	283	
CH_3-Br	594	$Br-CH_3-Br$		634	578	178	
CH_3-J	522	$J-CH_3-J$		573	487	119	
		$CHCl_3$		761	666	366	259
		$CHBr_3$		653	539	221	154
		CCl_4	793	757	458	315	217

ственно участвует в комбинационном рассеянии. Пока в этом вопросе нет окончательной уверенности, мы вынуждены при толковании наблюдаемых Раман-частот прибегать к проверке путем сравнения с данными инфракрасных измерений или анализа видимых полосатых спектров. Очевидно, пока это единственный путь выяснить область эмпирической годности указанного правила.

Таблица X

Основные частоты XH-молекул в $см^{-1}$, по Мекке

CH_4	3019	CH	2800
NH_3	3336	NH	3085
OH_2	3750	OH	3570
FH	3962	FH	3962

В случае метана инфракрасный спектр дает большое количество собственных частот, что и можно ожидать, исходя из тетраэдической модели молекулы. Две или три серии Раман-частот, найденных для газа метана, надо рассматривать как тонкую структуру одной единственной (по модели, действительно тройной, частоты), как это мы имели для валентной частоты PCl_3 и CCl_4 (табл. 7). Толкование Раман-частот как валентных остается и здесь не вполне надежным в виду неполноты инфракрасных измерений. Для полного подтверждения требуется непосредственное оптическое определение основной частоты ненасыщенной CH-группы, так как валентная частота CH_4-молекулы не может быть очевидно меньше, чем для CH. Основные частоты XH-молекул приведены в табл. X, составленной Мекке[52] и сопоставлены с валентными основными частотами насыщенных молекул, определенными независимо от Раман-эфекта. На основании этих данных трудно вывести однозначное толкование Раман-спектров метана. Отсутствующие в Раман-спектрах меньшие по величине частоты CH_4 (точно так, как и частоты газообразного NH_4, см. табл. II) надо отнести к деформационным колебаниям этих молекул.

Установление валентной частоты CH_4 открывает возможность истолковать CH-частоту (3000 $см^{-1}$) встречающуюся в инфракрасных и Раман-спектрах многих органических веществ (в том числе у бензола и у толуола, см. табл. I), как валентную основную частоту этих органических молекул. Таким образом отвергается высказывавшееся на основании данных инфракрасных исследований предположение, что эту частоту можно рассматривать, как октаву более низкой частоты [53]; такая более низкая частота должна быть или деформационной частотой комплекса CH_2, или CH_3, или иметь совсем иное толкование.*

14. Изучение Раман-спектров более сложных молекул было предпринято для обширных серий органических веществ в ряду многочисленных исследований. Как уже было известно из инфракрасных исследований, правда, не столь обширных, наличие разного рода связей или атомных групп всегда связано с появлением почти одинаковых характеристичных собственных частот.

Установление различий между основными частотами и обертонами, равно как и разделение на деформационные и валентные частоты, производилось до сих пор лишь весьма несовершенно и далеко еще не стало объектом систематического изучения. Из большого числа уже затронутых и отчасти довольно обстоятельно исследованных проблем строения вещества мы остановимся здесь лишь на вопросе о кратных связях.

В табл. 11 собраны имеющиеся по этому вопросу данные, полученные из Раман-спектров. Простые, двойные и тройные связи между атомами, почти равными по массе (C, N, O), отличаются вполне определенными и сильно разнящимися между собой значениями частот. Если по этим частотам вычислить соответствующие средние квази-упругие силы, то средние значения для этих трех видов связей дадут по Дадье и Кольраушу [54] указанные в таблице (последняя колонка) численные простые соотношения. Поэтому

* По данным Раман-спектров и из табл. XI следует, что только основная валентная частота этой C-связи может быть принята во внимание.

является, может быть, рациональным принять эти величины как численные характеристики кратности связей [55].

Собственные частоты двуатомных молекул следует рассматривать как несомненные валентные основные частоты. Приведенные выше данные, равно как и другие соотношения, говорят за то, что и остальные частоты тоже принадлежат валентным основным колебаниям. Однако эти заключения теряют всякую достоверность, если в Раман-спектрах появляются также и деформационные частоты, которые случайно принадлежат к той области частот, как и приведенные в табл. XI. При этих условиях не исключена опасность смешения таких деформационных и валентных частот, если нет возможности прибегнуть к другим источ-

Таблица XI

Раман-частоты многократных связей

Молекула	Связь	Частоты в $см^{-1}$	Средняя упругая сила в 10^{-4} дин	
C_2H_6	C — C	990	2,08	2,1
$H_3COO \cdot HN_2$	C — N	860	1,98	
$H_3C \cdot OH$	C — O	1031	2,27	
C_2H_4	C = C	1620	4,20	4,3
Кетоны	C = O	1700	4,44	
O_2	O = O	1552	4,19	
C_2H_2	C ≡ C	1960	5,43	6,4
CN	C ≡ N	2240	6,52	
CO	C ≡ O	2155	6,35	
N_2	N ≡ N	2339	7,38	

никам анализа. Так например, исходя из величины низких частот Раман-спектра, наблюдавшихся только в жидком аммиаке (табл. II) ошибочно считали возможным сделать однозначное заключение о наличии простых и двойных связей азота (согласно табл. XI), т. е. было предположено существование полимеризационных процессов [56]. Как показал однако анализ инфракрасного спектра те же чистоты имеются и в газообразном аммиаке (табл. II), * и должны

* За это указание я обязан Prof. Mecke, Trans. Faad. Soc. 25, 830, 1929.

следовательно рассматриваться как деформационные частоты молекулы. Табл. XI показывает, что „изостерные" молекулы CO и N_2 обе имеют тройные связи и ведут себя следовательно и в этом отношении одинаково. Изостерная пара CO и N_2 обладает даже почти совпадающими Раман-частотами (1281,8 *см*$^{-1}$, 1285,1 *см*$^{-1}$, кроме того 1264,5, 1387,7, 1408,4 *см*$^{-1}$). Раман-спектры изомерных веществ точно так же, как и инфракрасные спектры, в общем различны, по крайней мере в отношении распределения интенсивности.

Таблица XII

Неактивные Раман-частоты кристаллических нитратов (в *см*$^{-1}$)

	1085,8	$Ca(NO_3)_2$	1064,3 ± 1,5	$Sr(NO_3)_2 + 0H_2O$	1054,4 ± 1,5
$NaNO$	1067,5 ± 1,1	$Sr(NO_3)_2$	1054,4 ± 1,5	$+ 4H_2O$	1053,5 ± 0,7
KNO_3	1048,4 ± 0,7	$Ba(NO_3)_2$	1046,5 ± 1,0	$+ 6H_2O$	1052,9
$AgNO_3$	1045,0 ± 1,0	$Pb(NO_3)_2$	1045,0 ± 1,7	$+ 9H_2O$	1044,7 ± 0,9

$NO_3 \rightarrow$ раствор. — 1045
$NaNO + KNO_3$ раствор. — 1042

15. Влияние строения составных частей молекул на ее собственные частоты легче всего наблюдать в ионовых соединениях, для которых можно судить отдельно о роли ионного заряда и о роли деформируемости иона. Определение неактивных частот группы NO_3 в кристаллическом одно- и двувалентных нитратах с помощью Раман-спектров позволило изучить влияние обоих этих факторов.

В табл. XII приведены данные измерения Герлаха [57], а также положения собственных частот в растворе и расплавленной соли. Из таблицы видно, что изменение в значении неактивной частоты кристалла (по сравнению с частотой растворенной или расплавленной соли) при постоянном заряде иона тем больше, чем меньше порядковый номер катиона, т. е. чем меньше расстояние между ионами и чем больше деформирующая способность катиона.

Сравнительные данные для KNO_3 и $Ca(NO_3)_2$ показывают далее, что при одинаковом практически порядковом номере и соответственно одинаковой массе и идентичному распо-

ложению электронов катиона большему заряду соответствует более сильное действие. Влияние кристаллизационной воды заключается в уменьшении этого эфекта, который при наивысшей степени гидратации (для нитрата стронция) оказывается полностью скомпенсированным. Таким образом и в рассматриваемом вопросе метод эфекта Рамана при полном использовании даваемой им точности приводит к существенно более полным результатам, чем инфракрасные исследования, которые могли только наметить некоторые исходные пункты в проблеме о закономерном влиянии катиона при исследовании карбонатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Smekal. Naturwiss. *11*, 833, 1923.

2. Smekal. Z. Physik *32*, 241, 1925; H. A. Kramers und W. Heisenberg. Z. Physik *31*, 681, 1925.

3. H. Kramers und W. Heisenberg, l. c.

4. Born, W. Heisenberg und P. Jordan. Z. Physik *35*, 572, 1926. E. Shrödinger. Ann. Physik *81*, 109, 1926; P. A. Dirac. Proceed. Roy. Soc. London, A. *114*, 710, 1927; O. Klein. Ztschr. Phys. *41*, 407, 1927; G. Wentzel—Z. Physik *43*, 1, 1927.

5. A. Smekal Naturwiss. *16*, 612, 1928; Ann. Physik 87, 959, 1928.

6. B. Podolsky und W. Rojansky. Phys. Rev. *34*, 1367, 1929.

7. Manneback. Naturwiss. *17*, 365, 1929; Ztschr. Phys. *62*, 224. 1930; M. Muscat. Phys. Rev. *35*, 1262, 1930; сравни A. Karelli. Rend Zirc. *(6) 8*, 155, 1928; R. Langer. Nature *123*, 345, 1929; Y. Dieke, ebenda *123*, 564, 1929; F. Rasetti. eb. *123*, 757, 1929; Proc. Nat. Acad. Amer. *15*, 234, 515, 1929; E. Kemble und E. Hilb, ib. *15*, 387, 1929; Y. Placzek. Ztschr. Phys. *58*, 585, 1929.

8. C. Shaefer. Ztschr. *54*, 153, 1929; L. Mandelstam, G. Landsberg und M. Leontowitsch. Ztschr. Phys. *60*, 334, 1930; J. Tamm. Ztschr. Phys. 60, 345, 1930; M. Leontowitsch—Ztschr. Phys. *61*, 548, 1930; Schaefer und Matossi. Fortschr. Chemie Phys. u. Phys. Chemie *20*, 331, 193, а также S.-A. H. 6. S. gft.

9. A. Smekal. Algemeine Grundlage der Quantenstatistik und Quantentheorie, Leipzig 1926, Anm. 495—575 (о кванто-механической теории рентгеновского комбинационного рассеяния см. G. Wentzel. Ztschr. Phys., *43*, 779, 1927); A. Carelli, ebenda *61*, 632, 1930.

10. I. W. M. Du- Mond. Proceed. Nat. Acad. Am. *14*, 875, 1928; Phys. Rev. *33*, 643, 1929.

11. C. V. Raman. Indian Journ. Physics *2*, 387, 1928.

12. Raman and Krishan. Nature *121*, 501, 1928; Ind Journ. Phys. *2*, 399, 1928; Proceed. Roy. Soc. London A. *122*, 23, 1929.

13. Эти работы напечатаны в Ind. Journ. Phys.

14. Landsberg u. Mandelstam. Naturwiss. *16*, 557, 1928; Ztschr. Phys. *50*, 1928.

15. См. обзор. Pringsheim. Handbuch der Physik, von Geiger und Scheel, B. *21*, 607, 1929, а также Schaefer und Matossi a. a. O; Гр. Ландсберг. Усп. Ф. Н.

16. S. Z. Ziemecki und K. Narkiewicz-Iodko. Phil. Mag. *9*, 299, 1930.

17. Ornstein und J. Rekveld. Ztschr. Phys. *61*, 593, 1930; G. Placzek. Ztschr. Physik. *58*, 585, 1929.

18. Ornstein und J. Rekveld. Ztschr. Physik, *57*, 539, 1929; G. Landsberg und L. Mandelstam. Ztschr. Physik. *50*, 769, 1929; *60*, 364, 1930.

19. R. W. Wood. Phil. Mag. Z. 859, 1929; N. B. Reynolds und Benford. Rev. Scient. Instr. *1*, 413, 1930.

20. W. Rasetti. Proceed. Roy. Nat. Acad. Amer. *15*, 234, 515, 1929; Phys. Rew. *34*. 367, 1929; Ztschr. Phys. *61*, 598, 1930.

21. Menzies. Nature *124*, 511, 1929; K. Bär, ib. *124*, 692, 1929; P. Krishnamurti, ib. *125*, 464, 1930.

22. Gerlach, a. a. O.

23. M. Czerny. Z. f. Elektrochem. *36*, 9, 1930.

24. Slöderqvist. Ztschr. Physik. *59*, 446, 1930; см. также R. M. Langer und W. F. Meggers. Bureau Stand. Journ. Res. *4*, 711, 1930.

25. Carelli. Ztschr. Physik. *61*, 632, 1930.

26. B. Davis und D. Mitchell. Phys. Rev. *32*, 331, 1928; D. Mitchell, ib. *33*, 871, 1929; B. Davis u. H. Purks, ib. *34*, 1, 1929; B. Ray—Nature *125*, 856, 1930; Darow. Science *68*, 488, 1928.

27. W. Ehrenberg—Ztschr. Phys. *53*. 234, 1929; Coster. Nature *123*, 642, 1929; W. Kast. Ztschr. Phys. *58*, 519, 1929; J. Bearden. Phys. Rev. *35*, 1427, 1930; Gingrich, ib. 1444.

28. W. Gerlach. An. Physik (5) *1*, 301, 1929.

29. F. Rasetti. Ztschr. Phys. *61*, 598, 1930.

30. Langseth. Nature *124*, 92, 1929; Rasetti. Nature *124*, 92 1929.

31. Robertson und Fox. Nature *125*, 704, 1930; Ramaswany ib. *125*, 704, 1930; F. Simon, ib. *125*, 850, 1930.

32. Krishnamurti—Nature *125*, 892, 1930.

33. Rao. Indian Journ. Phys. *3* 122, 1928; Nature *125*, 600, 1930.

34. Meyer Phys. L. *31*, 510, 699, 1930; W. Gerlach, ib. 699.

35. Krishnamurti. Nature, *125*, 463, 1930.

36. E. Gross u. M. Romanova. Ztschr. Physik *55*, 744, 1929, Hollaender u. Williams. Phys. Rev. *34*, 380, 1929.

37. Langsberg u. Mandelstam. Z. Physik. *58*, p. 250, 1929.

38. R. Dickinson u. R. Dilon. Proceed. Nat. Acad. Am. *15*, 695. 1929 (гипс и сернокислый аммоний) Nisi. Proceed. Imp. Acad. Japan, *5*;

407, 1929 (барит), а также C. Shaefer, F. Matossi u. H. Aberhold, Phys. L. *30*, 581, 1929.

39. Venkateswaran. Indian. Journ. Phys. *3*, 105, 1928. Вавилов и Туммерман.

40. Nisi Japan Journ. Phys. *5*, 119, 1929; а также K. Boll. u. Frederickson. Nature, *125*, 892, 1930.

41. Dadieu und Kohlrausch. Phys. Zeits. *31*, 514, 1930.

42. Dadieu u. Kohlrausch, loc. cit.

43. Gerlach. Ann. Phys. *5*, 196, 1930.

44. Daure. Ann. Phys. *12*, 439, 1929. Данные для CCl_4 см. также у Вуда Phyl. Mag. *6*, 729, 1928; Pringsheim u. Rosen — Ztschr. Phys. *50*, 741, 1928; A. Dadieu u. F. Kohlrausch. Wien. Ber. (11a) *138*, 41, 1929. R. Langer u. W. Meggers Bur. Stand. Journ. of Res. *4*, 711, 1930.

45. D. Dennison Astrophys. Journ. *62*, 84, 1925; Phyl. Mag, *1*, 195, 1926.

46. C. Schaefer. Ztschr. Physik. *60*, 586, 1930.

47. Из трех галоидных соединений только PCl_3 дает обертки, а именно 340, 1 340 *см*$^{-1}$.

48. Nisi. Japan Journ. Physics *5*, 119, 1929.

49. Schaefer-Matossi. Ultrarotspektrum, стр. 258, Dickinson, Dillon u. Rasetti. Phys. Rev. *34*, 582, 1929.

50. Кроме выше названных обертонов с CCl_4 были Лангером и Меггерсом (Bur. Stand. Journ. of Res. *4*, 711, 1930) указаны еще частоты CHCl 1 215 см предположительная, а также очень слабая частота 675(0)? обнаруженная у CH_2 Cl_2 Bhagavantam u. Venkateswaran. Proceed. Soc. Lond. A. *127* 460, 1930.

51. K. W. F. Kohlrausch. Naturwiss. *18*, 527, 1930.

52. Mecke. Phys. Zeitschr. *30*, 907, 1929.

53. Schaefer und Matossi. Ultrarotspektrum. S. 269, 270.

54. Dadieu u. K. F. Kohlrausch. Ber. Dtsch. Chem. Ges. *63*, 251, 1930.

55. Andrews. Phys. Rev. *34*, 1626, 1929; Dadieu u. Kohlrausch, a. a. O.

56 Daure, Trans. Farad. Soc. 25, 828, 1929; An. Phys. 12, 1/110, 1929. Dadien u. Kohlrausch, Naturwiss. 18, 154, 1930. См. далее Austin, Nature 125, 464, 1930, где линия ротационных колебаний NH_3 (а также (?) C_3H_2) ошибочно приняты за частоты ассоциаций.

57. Gerlach. An. Phys. *5*, 196, 1930; Krishnamurti. Nature *125*. 464, 1930.