СВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРОСКОПИЕЙ И ХИМИЕЙ *

Дж. Франк, Геттинген

Область, избранная мною в качестве темы для этой лекции, настолько обширна, что я не имею никакой возможности в течение короткого промежутка времени, находящегося в моем распоряжении, сколько-нибудь ее исчерпать. Я позволю себе поэтому ограничиться теми частями, которые находятся в тесной связи с работами, произведенными в моем институте за последние годы.

Прежде всего мы остановимся на определении работ диссоциации из молекулярных спектров и на критериях классификации молекул по их химической связи.

Простейшим случаем определения термохимической величины из полосатых спектров является определение работы диссоциации двухатомной молекулы из положения места слияния полос. Четыре года тому назад я уже рассказывал здесь, в Англии, на заседании Фарадеевского общества в Оксфорде о первых примерах, исследованных таким образом. Спектроскопическая картина была следующей: в спектре абсорбции двухатомного йода, полученном при комнатной температуре, была обнаружена серия полос, кванты которых при перемещении к коротким длинам волн все теснее и теснее сближались до тех пор, пока не получалось место слияния, к которому примыкал — идущий в сторону коротких волн — сплошной спектр абсорбции. Вполне естественно было предположить, что истолкование

* Лекция, читанная в Бристоле (Wills Memorial Lecture) 25 октября 1930 г. Немецк. перевод напечатан в Naturwissenschaften от 6 марта 1931 г.

места слияния полос должно быть аналогичным истолкованию места сгущения серий в атомных спектрах. Совершенно так же, как в последнем случае при освещении светом с частотой места сгущения, происходит диссоциация атома на ион и электрон, — и при слиянии последовательности квантов полос должна происходить диссоциация молекулы на те частицы, колебания которых обусловливают самую серию квантов, т. е. в нашем примере диссоциация молекул иона на два атома. Континуум, который примыкает к месту слияния, указывает, что продукты диссоциации могут разделяться со сплошной последовательностью значений кинетической энергии. Состояние электронной оболочки продуктов диссоциации и обстоятельства перехода при поглощении света лучше всего можно выяснить на диаграммах энергии. В левой части рис. 1 нанесены значения термов колебания, которые относятся к основному состоянию электронной системы молекулы галоида, и кроме того термы колебаний первого состояния возбуждения электронной оболочки. При опытах с абсорбцией при низких температурах начальным состоянием является неколеблющееся состояние молекулы с невозбужденной электронной оболочкой. Если наблюдается слияние полос, то это означает, что с переходом электронной оболочки в возбужденное состояние связано превращение такого количества энергии в энергию колебаний, что мы приходим в место, где возбужденная молекула диссоциирует. Ясно, что при помощи опыта с абсорбцией можно найти последовательность квантов возбужденной молекулы, а вместе с тем по величине, отвечающей слиянию полос, определить сумму энергий, возбуждения молекулы и диссоциации возбужденной молекулы. Если теперь путем освещения монохроматическим светом или путем соударения с возбужденным атомом возбудить один определенный терм колебания возбужденной молекулы, то аналогичным образом из спектра света флуоресценции можно установить переходы в систему термов колебаний основного состояния, а вместе с тем — при прослеживании последних до места схождения — работу диссоциации основного состояния. Оказывается, что для подавляющего числа непо-

лярно связанных молекул элементов, как галоиды, кислород, водород и др. при повышении энергии колебаний до места слияния основного состояния молекула распадается на два нормальных атома, что согласуется с современной теорией гомеополярной связи; возбужденная же двухатомная молекула при повышении ее энергии колебаний в пределе распадается на нормальный и возбужденный атом.

Если известны из атомных спектров количества энергии, необходимые для возбуждения атомов, то для наблюденного в абсорбции места слияния получается соотношение:

$$h\nu - A = D,$$

где A означает энергию возбуждения атома, а D — работу диссоциации. Наблюдение места слияния основного состояния из спектра испускания дает работу диссоциации основного состояния из уравнения:

$$h\nu_a - h\nu_c = D,$$

где ν_a означает частоту возбуждающей линии абсорбции и $h\nu_c$ — наблюденную частоту слияния.

В последние годы подобным способом была определена с весьма большой точностью работа диссоциации для ряда молекул. Предпосылка этого метода состоит в том, что место слияния в абсорбции или испускании доступно наблюдению. Это однако имеет место далеко не для всех молекул. Часто наблюдаются электронные переходы, с которыми связано лишь очень малое изменение энергии колебания молекулы, например только переходы 0—0, 0—1, 0—2. В других случаях наблюдаются переходы, с которыми связано столь значительное усиление энергий колебаний, что в абсорбции появляются только переходы в континуум, так что при элементарном акте поглощения света всегда наступает диссоциация. В этих случаях прерывный полосатый спектр совершенно отсутствует. Это различное поведение молекул удобнее всего можно сделать наглядным, изображая кривые взаимной потенциальной энергии ядер в функции их расстояния, как это сделано в правой половине рис. 1. Я предполагаю известным, что расстояния ядер в положении ра-

вновесия можно вычислить из ротационной структуры каждой отдельной полосы, так как кванты вращения связаны простым образом с моментом инерции молекулы. * Для иода получаются две потенциальные кривые, положение которых относительно друг друга видно из рис. 1. По этим двум кривым можно без труда видеть, какую область системы квантов колебания возбужденного состояния можно ожидать при абсорбционных переходах из основного состояния. Достаточно только вспомнить, что поведение молекулы с известным приближением можно установить, заменяя молекулу механической системой, построенной из тяжелых масс ядер и весьма легких электронов. Свет падает на электронную систему, и переход в возбужденное состояние легких электронов происходит настолько быстро, что ядра в течение времени перехода практически не изменяют своего относительного положения и скорости. Если, как в нашем случае, начальное состояние есть неколеблющееся основное состояние молекулы иода, то электронный переход, который не должен изменять относительные положения и скорости ядер, ведет к такой точке потенциальной кривой возбужденного состояния, которая лежит на перпендикуляре, проходящем через минимум основного состояния.

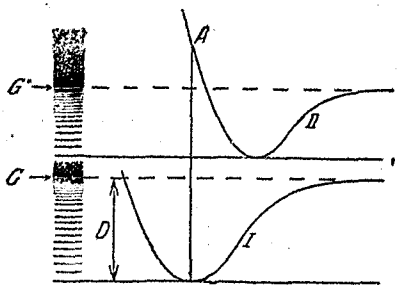

Рис. 1. Термы колебания и ход потенциала молекулы галоида

Вместе с тем ядра приобретают потенциальную энергию, которая после акта абсорбции периодически превращается в кинетическую энергию. У иода достигаемая таким путем точка лежит несколько выше горизонтальной асимптоты, следовательно относится к континууму. Таким образом максимум абсорбции в этом случае будет лежать по ту сторону места слияния. Аналогичные кривые для брома обна-

* Ср. например статью Мекке „Полосатые спектры и их значение для химии". „Успехи физич. наук", т. IX, стр. 631, 1929 г.

руживают переходы, которые лежат значительно дальше в континууме, вследствие чего появляется уже незначительная часть дискретного полосатого спектра. Наконец у хлора верхняя кривая относительно нижней настолько смещена своим минимумом к большим радиусам, что получается почти исключительно континуум. Этот факт позволяет понять, почему у иода весьма легко получается молекулярная флуоресценция, у брома — трудно, у хлора — вовсе не получается.

Смещение минимума к большим радиусам при возбуждении светом отвечает вообще расслаблению связи в результате электронного перехода, тогда как смещение минимума к малым радиусам, которое также часто наблюдается, в большинстве случаев соответствует упрочнению связи, вследствие возбуждения (рис. 2). На следующем рисунке показано положение потенциальных кривых для перечисленных различных типических случаев.

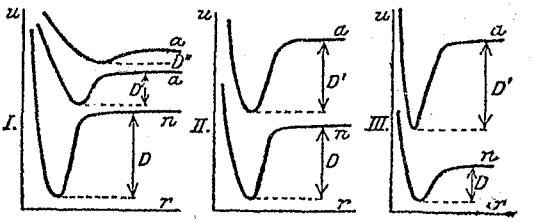

Рис. 2. Ход потенциала для нормального и возбужденного состояния: I) при ослаблении связи, II) при сохранении величины связи, III) при укреплении связи вследствие электронного возбуждения

Во всех случаях положение области перехода в согласии с опытом получается, как пересечение перпендикуляра, проведенного через положение равновесия с кривой конечного состояния. Мы можем коротко формулировать результат следующим образом: всякий раз, когда путем возбуждения связь сильно изменяется, с электронным переходом сопряжена передача большого количества энергии колебаний; если же сила связи изменяется мало или вовсе не изменяется, как это показано в средней части кривой, то появляются только (0,0) полосы и ближайшие к ним примыкающие. Заключения, сделанные на основании модели, конечно правильны только качественно. Для того чтобы получить количественную формулировку, сле-

дует обратиться к впервые введенной Кондоном квантово-механической трактовке этой картины. По квантовой механике получается например, что состоянию молекулы с квантовым числом колебания нуль отвечает не состояние с отсутствием колебания, т. е. не точечная фиксация расстояния ядер, но существует так называемое нулевое колебание. Расстояние же ядер характеризуется кривой вероятности. Наибольшая вероятность в состоянии нулевой энергии приходится на положение минимума. Вправо и влево от этого состояния вероятность того, что ядра находятся на данном расстоянии, падает по экспоненциальной кривой.

Поэтому мы получаем переходы не между двумя определенными точками потенциальных кривых, но между широкими областями с максимумом на том месте, где по законам обычной механики только и должен бы происходить переход.

Если мы будем исходить от колеблющейся молекулы, т. е. будем делать абсорбционные опыты при высокой температуре, то механическая модель заставляет нас ожидать, что переходы должны происходить главным образом на резко определенных точках поворота колебания. Квантовая механика вновь выставляет не резко определенные точки поворота, но целые широкие области вероятностей перехода. Оказывается, что таким образом во всех наблюденных до сих пор случаях можно точно истолковать положение областей перехода в полосатых спектрах.

Если мы теперь вернемся к ранее указанному примеру галоидов, то мы увидим, что, вследствие различного положения областей перехода, наблюдения места схождения полос не всегда возможны с одинаковым удобством. У иода оно выступает в абсорбции резко; у брома и у хлора — если только выбрать достаточно высокое давление или же высокую температуру — также возможно установление места слияния и тем самым определение работы диссоциации. В других случаях, как например у азота, места слияния полос ни в абсорбции ни в эмиссии наблюдать невозможно, так как здесь сила связи, т. е. взаимное расположение по-

тенциальных кривых при возбуждении изменяется лишь незначительно. Бердж и Шпонер указали, как можно помочь в таких случаях, чтобы, по крайней мере приблизительно, определить слияние полос, а из него работу диссоциации. С этой целью нужно отыскать по наблюденным квантам колебания возбужденного или основного состояния, убывание квантов колебания с возрастающим квантовым числом, а отсюда экстраполировать положение места слияния. Прием этот облегчается тем, что у большинства гомеополярных соединений кванты колебания, как оказывается, в первом приближении убывают линейно с квантовым числом. Для ионных соединений эта закономерность не имеет места, как легко убедиться в этом также и теоретически. Положение континуумов, которые наблюдаются без дискретных полос, вследствие того, что возбуждение весьма сильно изменяет крепость связи, позволяет равным образом с известным приближением оценить работу диссоциации, по крайней мере в тех случаях, когда газ нагревает не слишком сильно. В этих случаях известно, что длинноволновая граница континуума лежит по ту сторону места слияния, так что этим путем можно установить верхний предел работы диссоциации. Вместо установления длинноволновой границы абсорбционного спектра в тех случаях, когда молекула распадается на возбужденный и нормальный атомы, возможно наблюдать при возвращении возбужденного атома в нормальное состояние получающуюся атомную флуоресценцию. Наиболее длинная волна падающего света, которая возбуждает атомную флуоресценцию при освещении молекулы, в таком случае идентична с длинноволновой границей, соответствующей области абсорбции, и она дает вместе с тем также верхний предел работы диссоциации. Этот метод найден и разработан Терениным.

Скажем теперь несколько слов относительно возможности кое-что узнать о природе химической связи — возможности, которую открывают изложенные методы. Рассмотренные до сих пор гомеополярные молекулы ведут себя так, что при прослеживании квантов колебания основного состояния до места слияния получается распад на нормальные атомы, в то

время как прослеживание квантов колебания какого-либо возбужденного состояния молекулы до слияния указывает распад на нормальный и возбужденный атомы. В противоположность этому у ионной молекулы основное состояние электронной системы таково, что при прослеживании колебательных термов до слияния получается распад на ионы.

Таким образом здесь электронное состояние, система колебаний которого в пределе ведет к нормальным атомам, уже не будет наиболее устойчивым, а вместе с тем будет возбужденным состоянием молекулы. Эти соотношения опять-таки яснее всего можно показать, рассматривая потенциальные кривые типичных ионных соединений, а именно — паров щелочно-галоидных солей (рис. 3). Я должен при этом подчеркнуть, что ход потенциальных кривых возбужденного состояния в данном случае известен лишь приближенно. Первое, что поражает, это то, что потенциальная кривая первого возбужденного состояния пересекает потенциальную кривую основного состояния. Это означает, что работы диссоциации на ионы у всех щелочно-галоидных соединений больше, нежели работа диссоциации на атомы. Можно точно установить расстояние друг от друга прямолинейных асимптот потенциальных кривых. Эти расстояния экспериментально и теоретически равны энергиям, которые необходимы для возбуждения продуктов диссоциации (т. е. атомов щелочного металла или галоида). Далее, можно показать, что все потенциальные кривые возбужденных состояний проходят параллельно друг другу и обладают лишь очень слабо выраженными минимумами потенциала. Это следует из структуры и положения спектра абсорбции щелочно-галоидных соединений. Если мы их будем исследовать при не слишком высоких температурах, при которых большинство молекул

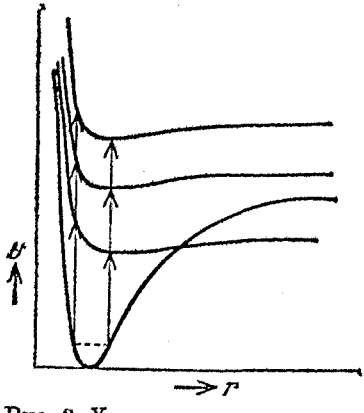

Рис. 3. Ход потенциала щелочно-галоидных молекул

находится в неколеблющемся состоянии, то наблюдаются континуумы, из которых наиболее длинноволновой ведет к переходу в первое возбужденное состояние, в пределе переходящее в распад на нормальные атомы, в то время как континуумы с более короткой длины волны указывают на диссоциацию в возбужденные состояния. Так как максимумы континуумов в пределах небольших погрешностей отстоят друг от друга на расстояния, соответствующие ступеням возбуждения продуктов диссоциации, то возможно каждому из наблюденных континуумов приписать определенный акт диссоциации. Оказывается при этом, что, кроме диссоциации на нормальные атомы, получается диссоциация, при которой атом щелочного металла находится в основном состоянии, а галоид — в состоянии, отвечающем высшему из двух термов его дублетного расщепления. Далее обнаруживаются такие диссоциации, при которых атомы галоида находятся в основном состоянии, а щелочные атомы—в одном из состояний возбуждения. Все ступени возбуждения щелочных металлов можно обнаружить из соответствующих максимумов абсорбции. Высшие ступени возбуждения дают естественно неразделяющуюся широкую область абсорбции. Правильность истолкования вытекает из того, что при освещении светом различных континуумов в некоторых случаях можно наблюдать соответствующую атомную флуоресценцию. Из того факта, что максимумы континуумов с большим приближением находятся на расстоянии, которое отвечает ступеням возбуждения атомов, следует, что потенциальные кривые проходят все почти параллельно. Далее следует, что состояния возбуждения весьма рыхлы, так как области абсорбции главным образом идут в континууме. Так как молекулярную флуоресценцию по этой причине наблюдать нельзя, то отпадает возможность построения потенциальной кривой основного состояния из наблюдений молекулярной флуоресценции.

Таким образом, хотя у молекул щелочно-галоидных соединений не наблюдается дискретного полосатого спектра, возможно все же по их спектрам делать заключения об основном состоянии молекул. В этом случае получаются диф-

фузные полосы, которые представляют собой особый тип спектров. Возникновение их по представлениям Зоммермайера, видоизмененным Куном, сводится к следующему. Пусть потенциальные кривые возбужденного состояния молекул идут под меньшим углом к горизонту, например так, как это изображено на рис. 3. Для определенного состояния колебания основного терма величина наиболее вероятного перехода дается перпендикулярным расстоянием точки поворота, отвечающей наибольшему удалению ядер, от потенциальной кривой возбужденного состояния. Это расстояние отмечено на рис. 3 стрелкой с правой стороны. Существенно то, что, вследствие небольшого наклона верхней кривой, определенной нерезкости координаты положения r отвечает лишь незначительная нерезкость частоты (т. е. длина стрелки). В противоположность этому в точке поворота, отвечающей сближению ядер, возникает весьма узкий максимум абсорбции и максимумы, обусловленные различными состояниями колебания, воспринимаются раздельно, как флуктуации интенсивности. Если можно пренебречь наклоном верхней потенциальной кривой, то расстояния флуктуаций дают кванты колебания основного состояния. Насколько можно ожидать при этом упрощающем пренебрежении, кванты колебания основного состояния, измеренные Зоммермайером по этому методу для некоторых щелочно-галоидных молекул, совпадают со значениями, вычисленными Борном и Гейзенбергом. * В случае полос этого типа несущественно, происходят ли переходы в дискретную область термов возбужденного состояния (как это показано на рисунке) или же в область диссоциации. В первом случае мы получаем флуктуации интенсивностей, обладающие тонкой структурой, в последнем — флуктуации в настоящем континууме. Вероятно именно в случае щелочно-галоидных молекул мы имеем дело с последним случаем.

---

* Уже после прочтения этой лекции, Ван Лейвен (H. I. Van Leeuven, Z. Physik *66*, 241, 1930) вычислил эти кванты колебания основного состояния при помощи квантовой механики; и эти вычисления удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями.

Ход квантов колебания известен недостаточно точно, чтобы путем экстраполяции места слияния можно было оценить энергию диссоциации на ионы. Однако можно достаточно хорошо оценить работу диссоциации на атомы если измерить частоту, отвечающую переходу от неколеблющегося основного состояния к первой ступени возбуждения. По новым результатам Куна значение, полученное таким образом Зоммермайером, неверно, так как наблюденные переходы исходили уже от колеблющейся молекулы. Далее ошибка возникает вследствие того, что верхняя кривая идет не параллельно оси абсцисс. Я еще вернусь к этому пункту несколько позднее. В свою очередь работа диссоциации на ионы может быть вычислена из работы диссоциации на атомы, ионизационного потенциала атома щелочного металла (который известен точно) и сродства к электрону атома галоида. Что касается последней величины, то в настоящее время можно ссылаться уже не только на превосходные результаты теории кристаллической решотки Борна, но в самое последнее время в моем институте Майер установил степень термической диссоциации щелочно-галоидных соединений для распада на ионы в функции температуры и вместе с тем непосредственно измерил сродство к электрону термохимическими методами. Значения, найденные для иода, хорошо совпадают с полученными из теории Борна.

Таким образом у ионных молекул первая ступень диссоциации под действием света отвечает распаду на нормальные атомы. Если же первая ступень диссоциации представляет распад на нормальный и возбужденный атом, то это является сильным аргументом в пользу того, что перед нами не ионная молекула. Галоидно-серебряные соли в газообразной форме, а также галоидно-водородные кислоты, согласно этим критериям, представляют собой не ионные, но атомные молекулы. Тот факт, что молекула обладает дипольным моментом, не достаточен для того, чтобы отнести ее к классу ионных молекул. Разумеется, помимо этих отрицательных критериев, в каждом случае нужно искать также положительных критериев, прежде чем окончательно

произвести классификацию молекул. В качестве положительного критерия служит исследование колебательной системы основного состояния. У галоидно-серебряных соединений, у которых наблюдается молекулярная флуоресценция, в согласии с другими критериями, получается, что экстраполированное место слияния отвечает распаду на атомы, так что здесь мы имеем дело с атомными молекулами.

В течение известного времени с теоретической точки зрения выдвигалось возражение, что при пересечении потенциальных кривых, как это имеет место у щелочно-галоидных соединений, может возникнуть двусмысленность; например если у иодистого натрия разделять ядра адиабатически в отношении электронной системы, то вблизи точки пересечения кривых понятие этой адиабатичности теряет свой смысл, а именно после точки пересечения частицы могут следовать ионной кривой или же перейти адиабатически на атомную кривую. В последнее время это утверждение теории вновь подверглось критике. Однако, независимо от теоретических соображений, возможно установление характера связи молекулы. Для этого достаточно однозначно установить ход кривой на известном расстоянии от точки пересечения. Раз это сделано, всегда можно установить, что ионная или атомная кривая является продолжением потенциальной кривой основного состояния на некотором расстоянии от точки пересечения.

Как было упомянуто выше, ионные молекулы при поглощении света, в противоположность обычному поведению атомных молекул, могут быть разложены на два нормальных атома. Однако обратное положение, а именно утверждение, что молекула является ионной, если она может быть путем поглощения света разложена на два атома, находящиеся в нормальном состоянии, является неверным. Существуют случаи, в которых, как показали Герцберг и Гейтлер, атомные молекулы, поглощая свет, могут распадаться на нормальные атомы. Это происходит тогда, когда наиболее устойчивое состояние молекулы образовано соединением нормального и возбужденного атомов. Примером служит моноциан.

Состояние, которое в пределе при диссоциации ведет к нормальным атомам, в этом случае характеризуется более слабой связью; при этом углерод в нормальном состоянии обнаруживает двувалентность. Для того чтобы сделать его четырехвалентным, требуется энергия возбуждения, как это видно также из распределения электронов в периодической системе. Однако работа, которую нужно для этого произвести, значительно меньше, нежели потенциальная энергия, приобретаемая вследствие увеличения прочности связи; отсюда пересечение кривых. На рис. 4 представлены совершенно аналогичные условия для молекулы SiN.

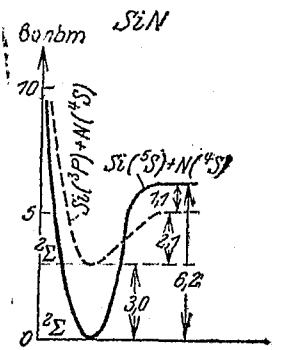

Рис. 4. Ход потенциала *SiN*.

На основании сказанного до сих пор можно вынести впечатление, что описанным способом нельзя получить грубо ошибочных значений для теплот диссоциации. Однако это не так. Даже тогда, когда наблюдается место слияния полос, иной раз не легко решить, в каком состоянии возбуждения находятся атомы, получающиеся при диссоциации. Часто бывает, что сериальная схема атомных спектров неизвестна или известна недостаточно. Этим объясняется то, что определяемая таким способом величина энергии диссоциации кислорода часто менялась до тех пор, пока в результате изучения атомного спектра не была найдена точная величина. Другие источники ошибок возникают тогда, когда наблюдаются не истинные дискретные полосы, но флуктуации интенсивности, т. е. диффузные полосы того типа, который мы видели у щелочно-галоидных соединений. Рис. 5 дает соответствующий случай. И здесь также области перехода, относящиеся к точкам поворота колебания *B*, *C*, *D* и т. д., вследствие пологости верхней кривой, разделены друг от друга и для больших расстояний ядер расстояние областей перехода друг от друга вновь задается величиной квантов колебания основного состояния. Так как однако при малых расстояниях ядер (например у *A'*) верхняя кривая обнару-

живает еще заметное спадание и не идет параллельно оси абсцисс, то ясно, что расстояние максимумов первоначально значительно больше, нежели кванты колебания, и убывает значительно быстрее, нежели это соответствует уменьшению квантов колебания основного состояния.

В последнее время Кун обнаружил такие особенности у ряда молекул как в том случае, когда нижнее состояние является пологим и комбинируется с крутым возбужденным состоянием, так и в обратном случае. Так как области перехода в этом случае узки, то максимумы производят впечатление размытых полос, из которых можно было бы заключить, что кванты колебания быстро убывают по своей величине, причем таким путем экстраполировалось бы совершенно неверное положение места слияния. Для примера я могу указать на неверные величины работ диссоциации, полученные Морозовским и его сотрудниками для Hg_2, Cd_2 и Zn_2, которые считали флуктуации интенсивности за кванты колебания и экстраполировали к ложному месту слияния. Именно эти вещества имеют весьма малую работу диссоциаций в основном состоянии и могут служить прототипом того класса соединений, которые вследствие малости работы диссоциации химически неизвестны и обнаруживаются по спектру как молекулы, связанные силами поляризации.

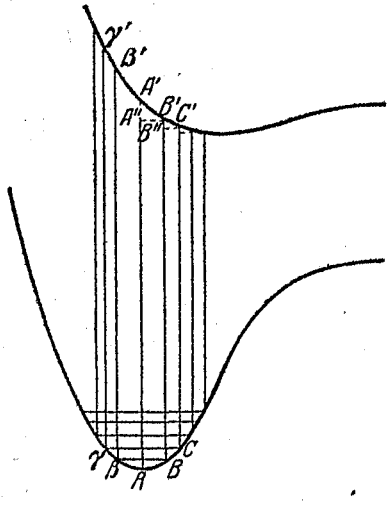

Рис. 5. Возникновение флуктуаций.

В возбужденном состоянии эти вещества, как и благородные газы, образуют истинные гомополярные соединения с работами диссоциации, какие мы знаем у нормальных химических веществ. В качестве примера я назову ртутный пар, о спектре абсорбции которого появилось значительное количество работ. Ртутный пар слывет у химиков прототипом

одноатомного металлического пара. И действительно, при низких давлениях он обнаруживает в спектре абсорбции одни атомные линии. Если же давление повышается, то возникают широкие абсорбционные полосы, которые примыкают к атомным линиям. При известных условиях можно обнаружить полосатую структуру в эмиссии или абсорбции. Здесь следует указать главным образом работы лорда Рэлея. Все поведение ртутного пара указывает, что в основном состоянии имеется рыхлая молекулярная связь с работой диссоциации порядка величины 1 *кг*-калории. В возбужденном же состоянии возникает прочная связь.

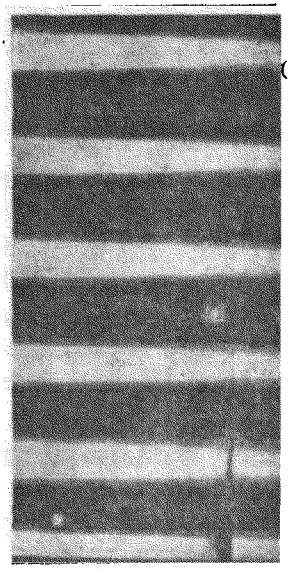

Рис. 6. Абсорбция ртутной линии 2537 Å при различных давлениях.

Я не могу входить в детали и ограничусь качественным описанием особенностей полосатой абсорбции в области абсорбционной линии 2537 Å. С возрастанием давления область абсорбции расширяется явно несимметрично по отношению к положению линии: к коротким длинам волн получается достаточно резкая граница, которая при дальнейшем возрастании давления более не изменяется, тогда как по направлению к длинным волнам область абсорбции с возрастанием давления можно проследить все дальше вплоть до видимой части. Если мы рассмотрим потенциальную кривую обоих интересующих нас состояний молекулы, то оказывается, что эти особенности, как это показал Винанс, полностью можно усмотреть из хода потенциала.

На рис. 7 даны эти соотношению по Винансу для совершенно аналогичного случая кадмиевой линии 2288 Å. Расстояния горизонтальных отрезков кривых пропорциональны $h\nu$ атомной линии. Большие расстояния кривых друг от друга, следовательно большие разности энергии, которые отвечают небольшому расширению линии по направлению

к коротким волнам, мы получаем при переходе из пологого минимума рыхлой связи, т. е. из точки c к потенциальной кривой возбужденного состояния. Увеличение расстояния потенциальных кривых соответствует приблизительно работе диссоциации основного состояния. Неточность состоит в том, что и верхняя кривая идет не строго параллельно по отношению оси абсцисс, но, вследствие появления поляризационных сил, медленно спадает в направлении малых радиусов.

Таким образом можно оценить приближенно работу диссоциации основного состояния из коротковолновой границы области абсорбции, если из величины $h\nu_1$, соответствующей коротковолновой границе области абсорбции, вычесть $h\nu_a$ — величину для атомной линии. Получающийся результат имеет порядок величины нескольких *кг*-калорий в согласии с результатами иных оптических методов. Если мы проследим кривую дальше в область малых значений расстояния ядер, то перпендикулярное расстояние обеих кривых друг от друга будет становиться все меньше, особенно быстро падает оно при значениях радиусов, у которых начинается резкое спадание верхней кривой к минимуму. Поэтому мы получаем расширение по направлению к длинным волнам, которое при возрастании давления и в особенности при возрастании температуры, быстро перемещается, так как расстояние атомов при соударении, вследствие возрастания с температурой, относительно энергии убывает. Я рассмотрел этот пример несколько детальнее, так как он является типичным не только для одноатомных паров металлов, но также и для благородных газов.

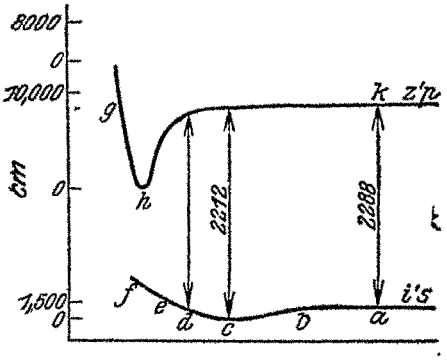

Рис. 7. Несимметричное расширение *Cd* резонансной линии по Винансу.

Превосходным примером этого служат недавно описанные

Мак Леннаном и Тернбеллем особенности абсорбции света газообразным, жидким и твердым ксеноном. С возрастанием давления резонансная линия ксенона у 1469 Å обнаруживает совершенно такие же свойства, как и резонансная линия ртути. При переходе к жидкому состоянию ртути длинноволновая граница смещается по отношению к линии на несколько сот Å. Когда мы переходим к твердому состоянию ксенона, то с понижением температуры область абсорбции вновь становится значительно у́же. Расширение к коротким волнам незначительно и стремится при возрастании давления к определенной границе. Мак Леннан не дает никакого истолкования этому явлению, однако оно совершенно аналогично поведению ртути и других газов, считаемых одноатомными. Особенно замечательно, что при низких температурах в твердом состоянии спектр становится вновь у́же. Очевидно, при низких температурах атомы (вследствие уменьшения амплитуд колебания) подходят менее близко друг к другу, несмотря на то, что плотность возрастает. Порядок величины работы диссоциации ксенона в основном состоянии в свою очередь близок к ван-дер-ваальсову притяжению. Более точные результаты указывать не имеет смысла, так как нельзя утверждать, что в основном состоянии образуются только двухатомные молекулы: возможно, что при больших плотностях существуют также и большие агрегаты молекул. Дальнейшие примеры рыхлых ван-дер-ваальсовых соединений благородных газов изучал Ольденберг.

Я упомяну еще коротко данное Куном доказательство существования поляризационных молекул в калии. Здесь из спектров видно, что одинаковые сорта атомов, помимо настоящих гомеополярных молекул образуют поляризационные молекулы. Имеющиеся здесь соотношения видны из потенциальных кривых рис. 8. На ряду с кривыми притяжения в основном состоянии для гомеополярной связи по общепринятой теории Гейтлера и Лондона имеется также кривая отталкивания. Вследствие поляризационных сил асимптота кривой притяжения несколько скашивается. На кривой же отталкивания при больших расстояниях ядер

возникает новый минимум. Аналогичные особенности обнаруживают возбужденные состояния. При переходах между потенциальными кривыми истинно связанные молекулы дают переходы, положение которых не имеет ничего общего с положением атомных линий, т. е. образуют настоящий полосатый спектр, в то время как переходы между плоскими минимумами на кривых отталкивания дают узкие области полос, которые обнаруживаются как диффузные спутники атомных линий.

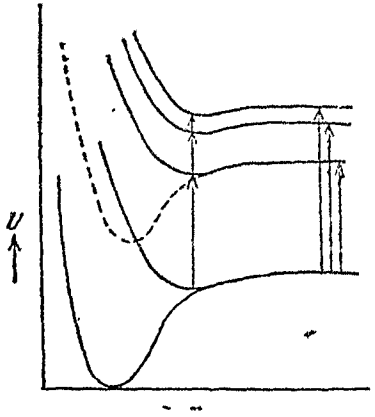

Рис. 8. Потенциальные кривые K_2^- обменных молекул и K_2 поляризационных молекул.

Принципиально иная возможность нахождения работ диссоциации из полосатых спектров открывается из наблюдений Анри. Он нашел при изучении полосатых спектров абсорбции, что иногда в серии полос, начиная с известной границы, более или менее внезапно происходит исчезновение тонкой структуры отдельных полос, размывающихся в сплошные области, причем при дальнейшем переходе к коротким волнам структура постепенно появляется вновь. Объяснение, которое было дано целым рядом исследоватетелей, особенно Бонгефером и Де-Кронигом, можно также получить путем рассмотрения потенциальных кривых.

Допустим (рис. 9), что между кривой нормального состояния n и потенциальной кривой a существуют переходы, между тем как переходы к кривым a' и a'' запрещены. В таком случае мы наблюдаем при низких температурах переходы к верхней кривой, которые ведут в область между A' и G'. Полосы, ведущие к квантам колебания между A и D, имеют нормальный вид. Те же полосы, которые ведут к уровням выше D, обнаруживают явление размывания, т. е. предиссоциацию по Анри. Это явление возникает вследствие того, что молекула на кривой a колеблется, попадая при этом в точку пересечения c' или выше ее. Начиная с D

возможны переходы к кривой a' без излучения, и так как последняя здесь уже идет параллельно оси абсцисс, то это означает переход в диссоциированное состояние. По квантовой механике принципиально всегда имеется вероятность перехода системы с заданной энергией в другую систему с равной энергией. Если отвлечься от некоторых принципов отбора, то переход без излучения происходит со значительной вероятностью только тогда, когда при этом расстояние ядер и скорость частиц существенно не изменяются, причем предполагается, что переход совершается в короткий промежуток времени. Если переход с кривой a на кривую a' происходит без излучения весьма быстро, то длительность существования возбужденной молекулы будет настолько незначительна, что молекулярную флуоресценцию уже нельзя будет обнаружить. Далее, сокращение длительности жизни ведет к столь сильному затуханию, что наступает сильное расширение линий. Так как вместе с тем внезапное наступление размытости указывает на переход в состояние диссоциации, то из наступления предиссоциации можно найти работу диссоциации, если только известно состояние продуктов диссоциации, относящихся к асимптоте кривой a'. Несколько иное происходит, когда кривая a пересекается с потенциальной кривой, идущей так, как кривая a'', которая пересекается с a в точке c''. Здесь видно, что продукты диссоциации разделяются с известной кинетической энергией, так как в точке пересечения воспринимаемая энергия несколько больше той, которая отвечает высоте асимптоты. Следовательно наблюдения предиссоциации часто ведут к слишком высоким значениям теплоты диссоциации. На это указал Герцберг. Далее, в этом случае получается не внезапное наступление размытости полос, но постепенное, так как по квантово-механическим законам переход с кривой a на кривую a'' может уже про-

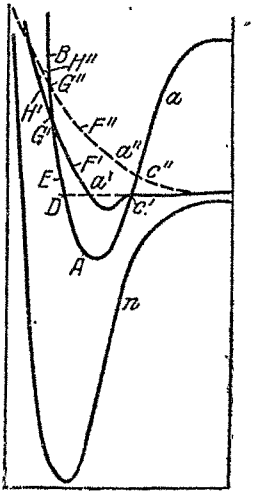

Рис. 9. Объяснение предиссоциации.

исходить ниже точки пересечения. Последнее соображение принадлежит Тернеру. Недавно Тернер рассмотрел случай, в котором переход от кривой a к кривой a'' по правилам отбора запрещен, но может быть вынужден воздействием магнитного поля. Тогда оказывается, что при включении магнитного поля вследствие наступающей диссоциации молекулярная флуоресценция существует также и тогда, когда возбужденные уровни находятся выше точки c''. Последнее наблюдается в парах иода при возбуждении видимым светом. Отсюда получается объяснение уже давно наблюденной Штейбингом тушения флуоресценции иода магнитным полем.

Резюмируя, можно сказать, что из полосатых спектров различными приемами можно получить частью точные значения работы диссоциации молекул, частью оценку порядка величины. Важнейшие результаты даны в следующей таблице, заимствованной из сводки Г. Шпонер. Как видно, таким способом исследованы и такие вещества, у которых измерение работы диссоциации термохимическими методами невозможно.

В заключение я коротко остановлюсь на том, что из изучения потенциальных кривых можно найти также другую термохимически важную молекулярную константу — теплоту активации химических реакций. Лондон на основании волновой механики показал, что атом или молекула, способные к реакции, при приближении к другой замкнутой молекуле должны преодолеть потенциальный вал, для того чтобы приблизиться настолько, чтобы наступила реакция. Вычисление теплоты активации было бы в принципе возможно, если бы были точно известны потенциальные кривые встречающихся молекул в состоянии соударения. Так как однако мы не можем сравнить потенциальную кривую невозмущенной молекулы с кривой для молекулы в состоянии соударения, то даже и приблизительных результатов нельзя получить из теории. Однако качественные результаты можно найти по данным кинетической теории газов в соединении с данными спектроскопии. Кинетическая теория газов дает расстояние, на которое могут при-

Таблица спектроскопически найденных работ диссоциации

Молекула	D в вольтах	D в *кг*-кал.
H_2	4,34 ± 0,1	100,1 ± 2,3
Li_2	< 1,7	< 39,0
Na_2	0,9 ± 0,1	20,7 ± 2,3
K_2	0,65 ± 0,2	15,0 ± 4,6
N_2	~ 9,0	~ 208
O_2	5,09 ± 0,01	117,4 ± 0,2
S_2	< 4,4	< 101
Se_2	≪ 3,6	≪ 83,0
Te_2	≪ 3,0	≪ 69,0
F_2	≪ 2,8	≪ 64,0
Cl_2	2,466 ± 0,008	56,87 ± 0,18
Br_2	1,961 ± 0,008	45,22 ± 0,18
J_2	1,544 ± 0,003	35,605 ± 0,07
LiH	2,6 ± 0,2	59,0 ± 5
CdH	0,67 ± 0,01	15,5 ± 0,2
HgH	0,37 ± 0,01	8,5 ± 0,2
CN	8,1 ± 0,5	187,0 ± 10,0
CO	< 11,2	< 258,0
NO	6,8 ± 0,5	157,0 ± 10,0
SO	< 6,4	< 148,0
LiBr	4,2 ± 0,1	96,7 ± 1,4
NaJ	3,0 ± 0,2	69,2 ± 4,6
KBr	> 3,8	> 87,5
KJ	≫ 3,3	≫ 76,5
RbCl	> 3,9	> 90,5
RbJ	≫ 3,3	≫ 76,5
CsBr	> 3,9	> 89,2
CsJ	3,35 ± 0,1	77,3 ± 2,3
CuJ	1,9 ± 0,05	44,0 ± 1,0
AgCl	≫ 3,1	≫ 71,5
AgBr	≫ 2,5	≫ 60,0
AgJ	≫ 2,3	≫ 55,0
CaF	≫ 3,3	≫ 76
TlCl	3,77 ± 0,01	87,0 ± 0,2
TlBr	3,14 ± 0,01	73,5 ± 0,2
TiJ	2,61 ± 0,05	60,9 ± 1,0
NaK	0,62 ± 0,05	14,3 ± 1,0
JCl	2,039 ± 0,004	47,03 ± 0,09
JBr	1,8 ± 0,1	41,5 ± 2,3

близиться молекулы, т. е. границу потенциального вала, а спектроскопия дает расстояние ядер исходных соединений и продуктов реакции, вычисленное из полосатых спектров. Можно ожидать малых теплот активации, когда расстояние,

на которое могут приблизиться ядра при столкновении, меньше или по крайней мере лишь немного больше, нежели расстояние ядер в образующихся соединениях. Если же расстояние при ударе существенно больше, нежели расстояние в неколеблющемся состоянии продуктов реакции, то теплота активации будет мала только тогда, когда большой положительный тепловой эффект допускает образование сильно колеблющихся молекул продуктов реакции. Я упомяну еще, что в согласии с опытом получается, что реакция галоидов между собой требует малой теплоты активации, в случае же реакци азота с кислородом или водородом — теплота активации должна быть большой.

Принцип этот можно применить также к реакциям между свободными атомами и молекулами. Таким путем получается в согласии с опытом, что атомы хлора, для того чтобы образовать с водородными молекулами хлористый водород, должны обладать большей теплотой активации.

Равным образом, исходя из изложенной точки зрения, можно получить истолкование для случаев гомогенного катализа. В самом деле, гомогенный катализ следует ожидать в тех случаях, когда промежуточная реакция открывает путь, для которого требуется меньшая теплота активации.

Примером может служить реакция между атомами хлора и водородными молекулами, которая каталитически сильно ускоряется ничтожными количествами водяного пара. В духе изложенных воззрений это можно истолковать следующим образом: рыхлое адсорбционное соединение между Cl и H_2O сталкивается с молекулой H_2, причем один из H-атомов воды входит в соединение с хлором и один из H-атомов молекулы водорода входит на его место в молекулу воды. Следовательно реакция

$$Cl + H_2 = HCl + H$$

требует большей теплоты активации, нежели реакция

$$ClHOH + H_2 = ClH + HOH + H.$$

Причина этого может быть следующей: в молекуле воды

H-атомы удалены друг от друга значительно дальше, чем в молекуле водорода; атом хлора при соударении может подойти к H-ядру воды значительно ближе, чем к H-ядру водородной молекулы. Далее расстояния ядер для реакции $H_2 + OH = H_2O + H$ оказываются благоприятными. Таким образом можно понять, что теплота активации реакции между Cl-атомами и водородными молекулами должна быть уменьшена благодаря присутствию воды. Разумеется, эта попытка объяснения не может претендовать на то, чтобы быть безупречным объяснением реакции между хлором и водородом.

Рассмотрение хода потенциальных кривых позволяет сделать выводы, представляющие интерес также и для объяснения гетерогенного адсорбционного катализа. Если можно по Лондону представлять себе, что на поверхности от адсорбирующего вещества имеются свободные валентности, вследствие близости которых уменьшается прочность катализируемых молекул, то тем самым высота потенциального вала, — а следовательно и теплота активации — должна быть уменьшена. Однако по теории, предложенной Борном и мною, можно видеть существенное влияние адсорбции в том, что она в известном смысле увеличивает время столкновений молекул между собой в колоссальное число раз по сравнению с газ-кинетическими временами соударения. Как уже было упомянуто выше, по квантовой механике, переход через потенциальный барьер возможен даже тогда, когда колеблющаяся частица вовсе не имеет энергии, необходимой для преодоления этого потенциального вала по законам классической механики. Эти вероятности перехода для малых времен возрастают пропорционально квадрату времени. Она настолько мала, что для коротких промежутков времени газ-кинетических ударов ею можно пренебречь, и она становится заметной только тогда, когда одни и те же индивидуальные молекулы беспрепятственно находятся друг около друга в течение достаточных промежутков времени, как это бывает при адсорбции. Абсолютная величина среднего времени перехода при этом чрезвычайно сильно зависит от высоты вала и расстояния, которое не-

обходимо преодолеть. В какой мере эти квантово-механическим эффекты играют роль в случаях хороших адсорбционных катализаторов еще нельзя судить. Однако принципиально они должны играть роль.