ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ *

Р. Мекке, Гейдельберг

В настоящем докладе речь будет итти об экспериментальных данных спектроскопии многоатомных молекул, но это ни в коем случае не значит, что исследования в этой области могут считаться в какой-то степени завершенными. Изучение спектров многоатомных молекул — в противоположность изучению спектров двуатомных молекул — все еще находится в начальной стадии исследования и лишь в ближайшие годы можно ждать в этой области бо̀льших достижений. Таким образом я, к сожалению, принужден осветить сначала отрицательные стороны, указав на множество трудностей, встающих перед спектроскопистом, когда число атомов в молекуле возрастает от двух до трех и более. Но вместе с тем мы ознакомимся с путями развития спектроскопии многоатомных молекул в ближайшем будущем, и я надеюсь показать, что уже в настоящее время применение комбинированных методов изучения, именно благодаря исследованию в инфракрасной области (термического и фотографического характера) при одновременном использовании Раман-спектров и молекулярно-интерферометрических измерений, позволяет сказать многое относительно строения многоатомных молекул. Говоря об этих положительных данных, я должен буду несколько специализировать тему моего доклада и потому в заключение я займусь преимущественно одной проблемой, которую я считаю при современном состоянии исследования исключительно важной — именно расчетом и расшифровкой собственных частот многоатомных молекул.

Я считаю разработку этого вопроса такой важной потому, что она даст возможность успешно использовать в разрешении физических и в особенности химических молекулярных проблем огромный фактический материал спектроскопии Раман-спектров, лавиной накоплявшийся за последние годы.

1. Спектр двуатомной молекулы (электронно-вибрационный спектр) анализируют, как известно, следующим образом: сначала по „тон-

* Leipziger Vortrag 1931. Настоящая статья почти не касается теории вопроса. Один из лучших обзоров теоретического характера принадлежит Деннисону (Rev. of. Mod Phys. 3, 280, 1931).

кой структуре“ полос с помощью так называемых „комбинационных отношений“ определяют момент инерции молекулы и тем самым расстояние между ядрами атомов; затем аналогичным образом располагают „грубую структуру“ всей системы полос в „кантовую схему“, что сразу дает частоту ядерных колебаний и степень ангармоничности связи. Далее, по типу строения полос стараются определить характер электронных термов и, наконец, ищут продукты распада молекулы при адиабатическом раздвижении ядер и определяют требуемое для этого количество энергии. Дальнейшие более подробные и тонкие исследования ставят своею целью выяснение других вопросов электронной структуры терма. Таким образом за время более 10 лет было изучено свыше 100 различных молекул. Хотя потребуется еще очень много мелкой работы экспериментального характера, чтобы пополнить числовой материал и дать полный обзор молекулярных данных для простых соединений, но все принципиальные вопросы, касающиеся двуатомных молекул, в настоящее время полностью разрешены. К сожалению, исследование многоатомных молекул далеко не достигло еще такого счастливого положения. Совсем напротив, я хотел бы особенно подчеркнуть, что до сих пор ни разу не удалось проанализировать так подробно электронно-вибрационный спектр многоатомной молекулы. Правда, в этой области имеются уже многообещающие начинания (например работы Анри, Герцберга, Мекке и др.), но все же это не более, чем начинания. Причины, почему трехатомные и многоатомные молекулы до сих пор с таким трудом поддавались спектроскопическому исследованию, несмотря на многочисленные попытки, весьма различны.

Прежде всего необходимо преодолеть значительные экспериментальные трудности. Уже для двуатомной молекулы нелегко получить достаточно интенсивный спектр испускания и это еще в гораздо большей степени относится к многоатомным молекулам, так как вследствие увеличения числа возможностей вращения и колебания молекулы ее склонность к распаду чрезвычайно повышается. В этом случае речь может итти лишь об очень слабых возбудителях, как, например, флуоресценция или слабый тлеющий разряд. Но как раз при исследовании многоатомных молекул мы не можем отказаться от применения спектрального аппарата, обладающего большой дисперсией и большой разрешающей способностью; поэтому, именно исходя из соображений светосилы и стабильности молекул, мы принуждены почти исключительно ограничиваться изучением спектров поглощения. К сожалению, большая часть молекул поглощает лишь в далеком ультрафиолете и трудность создания в этой области хороших источников света, дающих непрерывный спектр, отнюдь не способствовала успеху исследования.

Наряду с этими экспериментальными трудностями, которые должны быть приняты во внимание уже при получении спектров, существуют многочисленные трудности технического порядка, с которыми нам приходится встречаться при анализе спектров. Мы не

касаемся здесь требований, предъявляемых разрешающей способности спектра, но для двуатомной молекулы мы должны были определить из тонкой структуры и кантовой схемы лишь один момент инерции и одну ядерную частоту, для каждого электронного состояния; для многоатомной молекулы с n-атомами мы должны определить три основных момента инерции и $3n-6$*-частот; в равной степени увеличивается число линий и полос спектра. Поэтому анализ его зачастую почти невозможен вследствие большого числа полос с нерезкими кантами и неразрешимой тонкой структурой. Если в этой области были достигнуты некоторые успехи, то они должны быть оценены соответствующим образом. В качестве примера я привожу часть спектра поглощения NO_2 в видимой области (рис. 1, *a*). Кроме того, я могу сослаться на прекрасные фотографии, сделанные Анри.

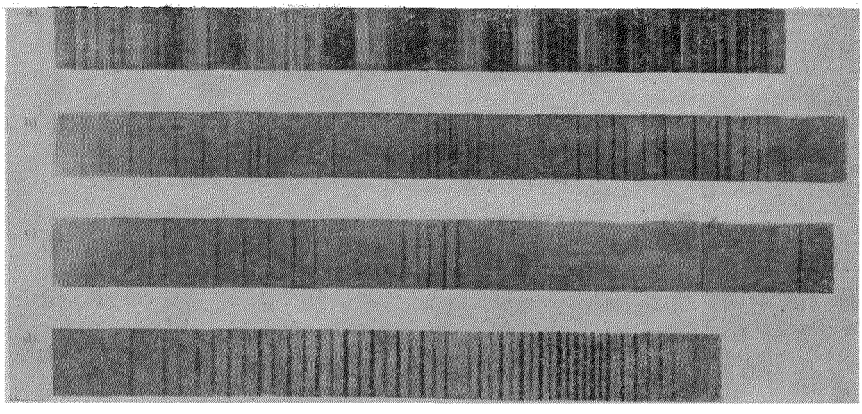


Рис. 1. *a* — NO_2, *b* — H_2O, $\lambda 8230$, *c* — NH_3, $\lambda 7920$, *d* — C_2H_2, $\lambda 7886$.

В заключение необходимо сказать о трудностях теории, которые до настоящего времени еще не преодолены. При этом я совершенно не буду касаться теории электронных состояний; точно так же я оставлю в стороне возможные процессы диссоциации, которые могут быть прослежены спектроскопически. Ниже я подробно остановлюсь на вычислении и расшифровке $3n-6$-собственных частот такой молекулы, а сейчас предварительно коснусь лишь некоторых вопросов тонкой структуры, т. е. ротационных состояний. Как известно, квантование простого ротатора (Шварцшильд) привело к открытию, что взаимная связь между линиями в полосе двуатомной молекулы должна быть очень простой, и это открытие полностью подтвердилось на опыте. Таким образом, если

* В вытянутых стержнеобразных молекулах имеется $3n-5$-собственных частот, т. е. $2n-3$-различных частот, так как $n-2$-частот являются так называемыми двойными колебаниями.

преодолены экспериментальные трудности получения спектра и разрешения его полос, то распределение всех линий этого спектра является лишь вопросом прилежания и выдержки исследователя. Наибольшие трудности представил, собственно говоря, только анализ многолинейчатого спектра водорода; но этот случай является исключением и, кроме того, в настоящее время вопросы, сюда относящиеся, успешно разрешены благодаря работам Ричардсона и сотрудников, Финкельнбурга, Мекке, Вайцеля и др. Иначе обстоит дело с многоатомными молекулами, если не говорить о нескольких счастливых случаях, когда благодаря расположению атомов на одной прямой получается ротационный характер двуатомной молекулы. В случае симметрического волчка (молекула с двумя одинаковыми главными моментами инерции) математическая обработка проблемы не представляет затруднений, в случае серийного расположения мешает, собственно говоря, лишь чрезмерное обилие линий в полосе. Но как только появляются хотя бы небольшие нарушения симметрии в молекуле, сейчас же возникают весьма значительные трудности: квантование „несимметрического волчка" (Крамерс, Гунд, Деннисон и др.) не может быть проведено в законченном виде. Применяемые в этом случае приближенные способы показывают, что здесь не приходится ожидать закономерной последовательности в расстояниях между линиями. Опыт, к сожалению, подтверждает это заключение: в настоящее время мы не имеем еще надежного критерия, чтобы определить, как в несимметричной молекуле (три различных главных момента инерции) линии одной полосы соединяются в серии. При небольших нарушениях симметрии можно пользоваться приблизительными отношениями, которые получаются при измерениях спектра, где, как правило, измеряются только частотные кривые (Häufigkeitskurven) линий, а не сами линии. По ним можно приближенно вычислить моменты инерции, но не более. В качестве типичного примера назову исследования воды, аммиака и галоидопроизводных метана, о которых я еще буду говорить впоследствии. Необходимо обратить внимание еще на следующее обстоятельство. Относительные координаты положения n-атомной молекулы определяются однозначно $3n-6$-данными, но, кроме того, возможно перемещение (Vertauschung) атомных масс. Поэтому вычисление моментов инерции ни в коем случае не достаточно для однозначного определения структуры многоатомной молекулы. В этом случае всегда оказывается необходимым принимать некоторые допущения a priori. Так, например, если для аммиака и для воды принять, что расстояния H от центрального атома действительно равны между собою, то для определения расстояния ядер и углов достаточно знать два момента инерции ($NH_3: I_1 = I_2$, $H_2O: I_1 = I_2 + I_3$). Но все же всегда имеются два решения: „плоская" и „острая" (spitzes) модель молекулы, выбор между которыми нельзя произвести на основании имеющихся данных. К счастью, однако, законы постоянства углов и расстояний между яд-

рами, повидимому, соблюдаются не точно, так что эти трудности не имеют здесь большого значения.

2. Я перечислил столько трудностей и указал столько отрицательных моментов, что легко может создаться впечатление, будто бы анализ спектра многоатомной молекулы есть дело вообще безнадежное. Само собой разумеется, что это не так. Достаточно вспомнить, что несколько лет назад мы стояли перед совершенно аналогичными трудностями при исследовании спектра двуатомных молекул. Тогда анализ полос начали с рассмотрения ротационных и ротационно-вибрационных полос (Бьеррум, Кратцер) и таким образом достигли желаемой цели. Мы также ограничимся лишь этим классом спектров и потому будем принимать во внимание лишь основное электронное состояние молекулы. Это ограничение существенно упрощает исследование. Но до тех пор пока мы будем пользоваться лишь спектроскопией в инфракрасной области, нам не удастся получить сколько-нибудь значительных результатов. Сами методы исследования являются причиной того, что, как правило, разрешение полос еще недостаточно для определения их тонкой структуры, или для достоверного установления колебательного характера отдельных полос (основная частота обертона, комбинационные колебания) при наличии большого числа возможностей комбинаций собственных частот. Кроме того, обычно исследуемая коротковолновая (менее 10 μ) инфракрасная область далеко но охватывает всех частот молекулы. Однако в самые последние годы в помощь спектроскопии в инфракрасной области пришли три новых весьма важных метода исследования. Самым значительным из них является Раман-спектроскопия, об успехах которой мне нет необходимости распространяться в настоящей статье*. Согласно этому методу, при помощи простых спектроскопических вспомогательных средств по обе стороны от „возбуждающей" линии, создается весьма упрощенный ротационный и вибрационно-ротационный спектр молекулы, содержащий большею частью лишь основные частоты. Но этот спектр отнюдь не соответствует упрощенному инфракрасному спектру. Так, например, в простых молекулах H_2, N_2, O_2 и т. д. на основании законов симметрии не могут возникнуть инфракрасные полосы абсорбции, но в Раман-спектре ясно видны ротационные и вибрационные частоты, они „не активны в инфракрасном спектре, активны в Раман-спектре". С другой стороны, Раман-спектроскопия не может отказаться от результатов измерений инфракрасных абсорбционных полос. Таким образом оба метода постоянно дополняют друг друга. Полный анализ Раман-спектра становится возможным лишь благодаря инфракрасным измерениям, и наоборот. Ниже я еще буду говорить о результатах, достигнутых благодаря этой точке зрения.

---

* Обзорная литература см. Kohlrausch, Smekal. Raman Effekt, Berlin, Springer 1931; также статьи Плячека и Разетти в том же томе Leipziger Vorträge, где напечатана настоящая статья Мекке („Molekülstruktur").

Далее, весьма важным методом изучения строения молекул является предложенный Дебаем[1] метод молекулярной интерферометрии. Этот способ дает возможность непосредственно измерять расстояния между ядрами при помощи дифракции рентгеновских лучей (Дебай) и электронов (Вирль). Я не имею возможности останавливаться сейчас на методике и результатах этого способа; я хотел бы лишь подчеркнуть, что этот метод оказал неоценимые услуги спектроскопии молекул, так как благодаря ему мы можем вычислять моменты инерции независимо от спектроскопического исследования и затем применять полученные результаты к разрешению различных вопросов, связанных с тонкой структурой полос. Уже для двуатомных молекул нелегко разрешить тонкую структуру полос, если присутствуют тяжел е атомы; в еще большей степени относится это к многоатомным молекулам и, таким образом, интерферометрия является в этом случае большим подспорьем.

Дальнейшим дополнением методов исследования является фотографирование в инфракрасной области. С помощью новейших сенсибилизаторов фирмы Agfa и Kodak спектры абсорбции с максимальной дисперсией могут быть легко сфотографированы в области до $\lambda = 8800$ Å, а при желании даже до 1 μ. В дальнейшем я покажу, что ротационно-вибрационные полосы имеются и в этой области, хотя они и обладают в ней меньшей интенсивностью и высокими обертонами. Но все же преимущества этого способа очевидны, так как возможность применения большой вогнутой дифракционной решетки Роуланда повышает точность измерений и разрешающую способность (по сравнению со старыми измерениями в инфракрасной области) в несколько десятков раз. Поскольку здесь дело идет о той области, в которой лично я работаю, я позволю себе остановиться на ней несколько подробнее и сообщить о достигнутых моими сотрудниками и мною результатах. В табл. 1 сопоставлены все сфотографированные до настоящего времени ротационно-вибрационные полосы, причем здесь дело идет главным образом о таких колебаниях, которые могут быть приписаны связям C — H, N — H, и O — H. О способе обозначения полос и об их значениях будет подробнее сказано ниже.

Первой успешно исследованной молекулой была молекула аммиака[2], причем были сфотографированы три полосы: $\lambda = 8800$ Å ($3\nu + \delta$), $\lambda = 7920$ Å (4ν) (рис. 1, *c*) и $\lambda = 6470$ Å (5ν). На рис. 2 я даю сопоставление основной полосы 3μ (ν), исследованной со всею возможною тщательностью Баркером и Стинчкомбом[3], и ее третьего обертона (4ν), сфотографированного нами в области $\lambda = 7920$ Å. Этот обертон должен был иметь и в действительности имел одинаковую структуру с основной полосой. Обе полосы начерчены в одинаковом масштабе частот. Из этого сопоставления ясно видно, что даже при самых тщательных измерениях с помощью дифракционной решетки в инфракрасной области все же в

ТАБЛИЦА 1

Фотографировавшиеся ротационно-вибрационные полосы

NH_3	H_2O	HCN	C_2H_2	CH_4
λ8800 ($3\nu + \delta$) λ7920 (4ν) λ6474 (5ν)	λ9400 ($3\nu_1$) λ9050 ($3\nu_2$) λ8230 ($3\nu_1 + \delta$) λ7220 ($4\nu_1$) λ6960 ($4\nu_2$) λ6530 ($4\nu_1 + \delta$)	λ7912 ($4\nu_1$) λ8563 ($3\nu_1 + \nu_2$)	λ7956 ($3\nu_3 + \nu_2$) λ8622 ($3\nu_3 + \nu_1$)	λ8860
I_1 2,80·10^{-40} I_2 3,49 I_3	0,98·10^{-40} 1,80 2,80	18,79·10^{-40}	23,509·10^{-40} (0,5)	5,17·10^{-40}

результате получаются лишь статисти еские частотные кривые (Häufigkeitskurven); кроме того, мы видим, что тонкая структура полос аммиака гораздо сложнее, чем это можно было предполагать на основании произведенных до сих пор в в инфракрасной

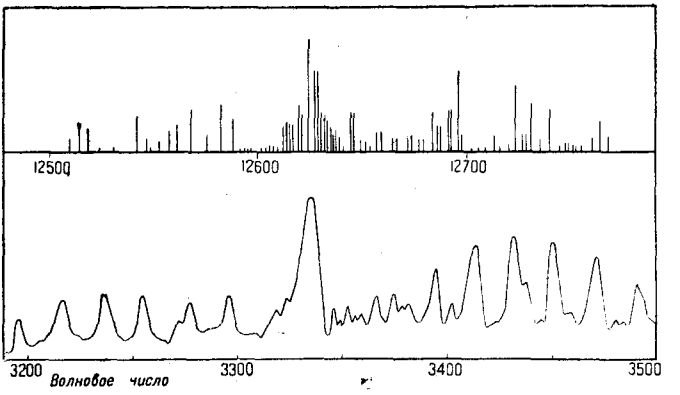


Рис. 2. Полосы аммиака при 3μ и 0,71—20μ.

области исследований. Теория же такой молекулы заставляет с необходимостью ожидать именно такой структуры. Пирамида аммиака считалась симметрической молекулой, но в структуре сфотографированной полосы заметны неприятные нарушения симметрии. Поэтому могло быть произведено лишь приближенное определение моментов инерции, которое дало для N — H 0,977 Å, для H — H 1,43 Å и для h (высота пирамиды) 0,517 Å. В этой об-

ласти поставлены уже новые исследования, о которых будет сообщено в ближайшем будущем. Против ожидания хорошие результаты дали исследования спектра поглощения ацетилена[4]. Обе полосы, сфотографированные при $\lambda = 7885$ Å (рис. 1, *d*) и $\lambda = 8620$ Å, показали замечательно простую структуру — именно структуру двуатомной молекулы, откуда следовало заключить, что 4 атома лежат на одной прямой. Но уже при $\lambda = 7956$ Å стал заметен очень слабый изгиб стержня H — C — C — H, характеризовавшийся появлением слабых побочных полос справа и слева от основной. Однако оказалось возможным совершенно точное определение моментов инерции, что дало для расстояний C — H 1,08 Å, а для C ≡ C 1,19 Å. Кроме того, в полосах было ясно заметно чередование интенсивностей, обнаруженное мною уже несколько лет назад в симметричных двуатомных молекулах. Мы могли даже произвести точные измерения интенсивности и определить отношение интенсивностей (наряду с одновременной проверкой фор-

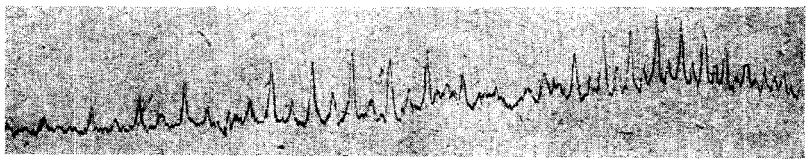


Рис. 3. Чередующиеся интенсивности у C_2H_2 λ7886.

мул интенсивности „двуатомной" молекулы) с точностью до 1 : 3,0 ± ± 0,1 (рис. 3)[5]. Благодаря этому спин ядра водорода мог быть однозначно определен также и спектроскопическим путем, причем для него было получено значение $^1/_2$ *. Аналогичные исследования удалось произвести Бэджеру и Биндеру[6] для молекулы синильной кислоты (HCN), которая также линейна, причем расстояния здесь равны для C — H 1,08 Å и C ≡ N 1,15 Å. Само собою разумеется, в этом случае полосы ($\lambda = 7912$ Å и $\lambda = 8563$ Å) не обнаружили никаких чередующихся интенсивностей. Однако этими двумя молекулами исчерпывается группа „изостерных" соединений N_2, CO, C_2H_2 и HCN (14 электронов), причем оказывается[7], что изостеризм вызывает также значительное сходство этих молекул и в спектроскопическом отношении, о чем ниже я буду говорить подробнее (табл. 5).

---

* Эта величина до настоящего времени могла быть определена лишь по изменению удельной теплоемкости водорода. Многолинейчатый спектр водорода не годился для этого исследования из-за его коротких серий, а также вследствие того, что не была известна температура его получения. Кроме того, подлежало сомнению, действительно ли отношение интенсивности является целочисленным и составляет 1 : 3.

Наибольшее число полос могло быть сфотографировано[8] для водяного пара (рис. 1, *b*) — именно 5 полос по меньшей мере, а если присоединить атмосферные линии солнечного спектра, то прибавляется еще несколько полос. При этом в качестве приятного побочного результата было обнаружено, что все атмосферные линии в солнечном спектре должны быть приписаны парам воды и кислороду[8]. Так как молекула несимметрична, то анализ тонкой структуры на основании вышеизложенных соображений представляет большие трудности. Но исследования дали для моментов инерции приближенные значения O — H 0,94 Å и H — H 1,43 Å[9]. Далее, с помощью фотографии удалось определить третью собственную частоту, до сих пор еще не найденную в инфракрасной области.

Спектр метана исследуется в настоящее время и я не буду сейчас говорить о результатах этого исследования. В спектре метана замечательно очень сильное нарушение симметрии в полосе $\lambda = 8860$ Å, что значительно затрудняет анализ. Далее, для всех этих молекул с помощью фотографии и измерений инфракрасных спектров и Раман-спектров могли быть определены собственные частоты и их комбинационные возможности, о чем еще будет речь. Хотя область применения фотографии в инфракрасной области для исследования ротационно-вибрационных спектров ограничивается колебаниями X — H я все же весьма оптимистически смотрю на дальнейшее развитие этого метода исследования, преимущество которого заключается главным образом в применении аппаратов большой дисперсии; я считаю, что этот метод будет играть большую роль при разрешении проблем тонкой структуры.

3. В дальнейшем я хотел бы несколько специализировать вопрос и прежде всего совершенно отказаться от рассмотрения тех проблем тонкой структуры, которыми мы еще не овладели в достаточной степени ни практически, ни теоретически. Мы не коснемся также столь важных как для теории, так и для практики свойств симметрии молекулы, т. е. вопросов, связанных с этими свойствами, как, например: при каких условиях полоса исчезает в инфракрасном спектре поглощения в качестве так называемого „неактивного колебания", когда следует ожидать появления комбинированных частот и какие частоты могут возникнуть в Раман-спектре. По этим вопросам ожидается в ближайшем будущем статья Плячека*. Постановка проблемы должна быть такова: возможно ли на основании имеющихся в нашем распоряжении экспериментальных данных с достаточной достоверностью оценить порядок величин собственных частот многоатомной молекулы и в то же время создать себе наглядное представление о колебаниях такой молекулы. Этот вопрос весьма важен не только для расшифровки инфракрасных полос и рамановских частот, но, в особенности, для применения к разрешению химических проблем.

---

* См. Leipziger Vorträge, 1931 („Molekülstruktur").

Только когда мы научимся с полной достоверностью определять и характеризовать собственные частоты, станет возможно чисто спектроскопически создать структурную химию и помочь этим химику, устанавливающему структурные формулы на основании данных реактивной химии, а иногда также усовершенствовать эти формулы. В разрешениях этой задачи я вижу основную цель спектроскопического исследования многоатомных молекул и я надеюсь, что эта цель является полностью достижимой.

Чтобы наметить путь для достижения этой цели вспомним некоторые данные спектроскопии двуатомных молекул. Мы увидим, что в двуатомных соединениях имеются молекулярные величины, которые в сложных соединениях практически остаются неизменными, т. е. мы построим многоатомную молекулу, — точно так же, как

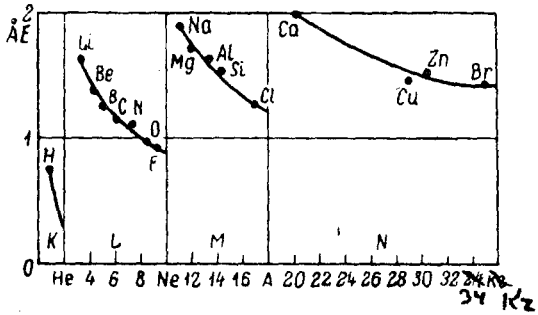


Рис. 4. Кривая расстояний между ядрами в двуатомных гидридах.

это делают химики, — из двуатомных, „нормированных" частей.

Такой аддитивной величиной прежде всего является расстояние между ядрами. На рис. 4 можно видеть, как закономерно изменяется расстояние между ядрами в двуатомных гидридных соединениях и как по нему можно определить строение оболочки атома с разрывами кривой для благородных газов. Я здесь не имею возможности останавливаться на деталях, но расстояние между ядрами в значительной мере остается неизменным, когда мы от ненасыщенных радикалов переходим к насыщенным соединениям, например, от CH, NH, OH к CH_4, NH_3 и H_2O. Только незначительное уменьшение расстояний, приблизительно на 5 — 10%, указывает на некоторое укрепление молекулы, которого и надо было ожидать с химической точки зрения (табл. 2). Все, что здесь было сказано относительно водородных соединений, относится также и к другим молекулам. Так, например, в углеродно-азотно-кислородных соединениях мы имеем для различных родов связи следующие расстояния между ядрами для простой связи 1,5 Å: для двойной связи 1,23 Å и для тройной связи 1,12 Å, с весьма малой, против ожидания, областью отклонений (табл. 3). Этот результат

ТАБЛИЦА 2

Расстояния между ядрами и ядерные частоты насыщенных и ненасыщенных гидридов

XH_n	ν	r	XH	ν	r
CH_4	2915	1,08	CH	2815	1,13
NH_3	3336	0,98	NH	3085	1,07
OH_2	3750	0,94	OH	3570	0,97
FH	3962	0,92	FH	3962	0,92

ТАБЛИЦА 3

Характеристические значения ν, r и k различных углеродно-азотно-кислородных соединений (средние величины)

Связь	ν	r	k
X ≡ X	2200 ± 120	1,12 ± 0,03	79 ± 6 V (1800 *б. кал*)
X = X	1650 ± 140	1,23 ± 0,04	54 ± 6 V (1250 *б. кал*)
X — X	1025 ± 180	1,50 ± 0,05	27 ± 7 V (600 *б. кал*)
X — H	2900—3600	1,13 — 0,92	2,4 (z + 1) V (55,5 *б. кал*)

очень важен, так как он дает нам возможность, пользуясь найденными спектроскопическим путем моментами инерции и интерферометрическими измерениями (Дебай), вычислить неизвестные расстояния между ядрами и углы между штрихами валентности, соединяющими атомы в многоатомной молекуле; кроме того, этот результат важен при расчете и оценке собственных частот[1, 12].

Далее, характерной величиной является ядерная частота двуатомной молекулы, так как по ней можно однозначно определить характер валентной связи. Я привожу кривую частот двуатомных оксидных соединений (рис. 5) Эта кривая ясно показывает, как по мере продвижения по периодической системе каждый вновь присоединяемый электрон сначала повышает частоту колебания ядра, а затем действует, увеличивая связь до тех пор, пока при CO (соответственно SiO) не достигается максимум. Электрон, в соединениях N (соответственно P), также укрепляет связь, но не в такой степени, как в предыдущих оксидах в основном состоянии; такой необычайно большой прочностью связи обладает скорее следующее более высокое электронно-возбужденное состояние. В молекуле в основном состоянии новый электрон, напротив, разрыхляет связь, причем происходит изъятие второго электрона из валентной оболочки. Это разрыхление связи продолжается от

кислорода вплоть до благородного газа, где достигается минимум — нуль; здесь вообще, ни один электрон не может образовать с кислородом валентную оболочку. Этот пример должен в основном показать, как по величине частот колебаний ядер можно однозначно определить характер связи. Так, например, легко можно показать, что в различных электронных состояниях двуатомной молекулы характер связи различен, т. е. число связывающих электронов изменяется от уровня к уровню. Это явление находит себе ясное выражение в скачкообразном изменении ядерных частот. На рис. 5 пунктирные кривые изображают некоторые такие ступени возбуждения, соответствующие простым связям. Далее, примером может служить ультрафиолетовое поглощение азота и кислорода, когда благодаря абсорбции света связь из тройной

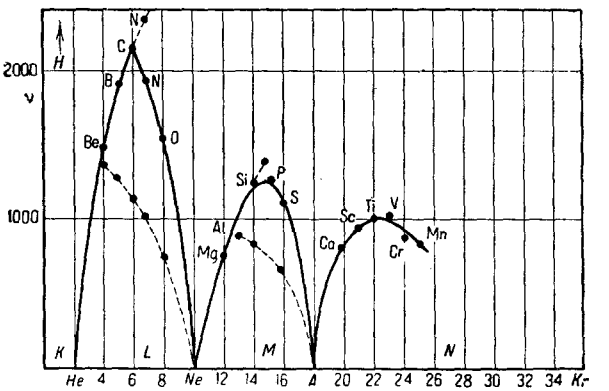


Рис. 5. Кривая ядерных частот двуатомных оксидов.

(N ≡ N) переходит в двойную ($\dot{N}=\dot{N}$), а из двойной (O = O) в ординарную ($\dot{O}-\dot{O}$) с „выправленными" („aufgerichteten") валентностями, причем это явление характеризуется скачкообразным изменением частот ядер с 2360 и 1576 до 1680 и 708. В уже упоминавшихся двуатомных углеродно-азотно-кислородных соединениях статистическое исследование различных возбужденных состояний показывает, что полученные величины весьма тесно группируются около средних значений X ≡ X 2200, X = X 1650 и X — X 1025 (табл. 3). Все эти соображения, изложенные здесь лишь отчасти, неизбежно приводят к расширению или даже изменению нашего старого понятия о валентности; мы принуждены теперь строго различать между „ценностью" (Wertigkeit) или валентностью атома и характером связи молекулы. Так, например, идущее вплоть до мелочей спектроскопическое сходство CO и азота (в противоположность карбонилу = C = O) заставляет принять для окиси углерода тройную связь C ≡ O; это требование вполне оправдывается другими аналогиями как физического порядка (изостеризм), так и химическими (например, парахор, энергия диссоциации). Чтобы

выявить подобный характер связи также и в химической структурной формуле, я предлагаю между символами элементов вместо штрихов валентности, выражающих лишь валентность атома, ставить всегда число связывающих электронов; так, например, для окиси углерода формула напишется в виде $C(4+2)O$, таким образом здесь четыре валентных электрона атома углерода и два валентных электрона кислорода дают тройную связь. Благодаря такому обозначению устраняются также затруднения, связанные с присутствием двуатомного C в стабильном молекулярном соединении. Для трех электронных уровней NO с ядерными частотами 2345, 1891 и 1030 можно аналогичным образом написать: $N(5+2)O$; $N(3+2)O$ и $N(1+2)O$. Задачей дальнейших исследований является определение характера электронных термов (π- и σ-электроны).

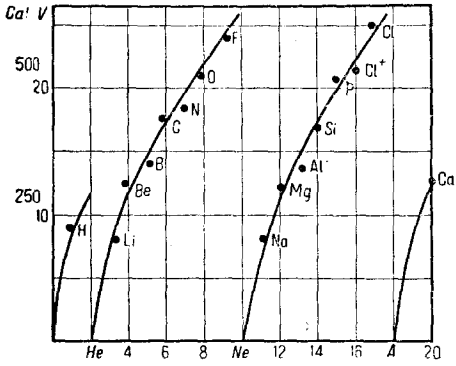


Рис. 6. Величина связи k у гидридов.

4. После этих замечаний, несколько отвлекших нас в сторону, но тем не менее весьма важных, вернемся к вопросу об аддитивной величине связи, по которой можно вычислить собственные частоты многоатомных молекул. Собственная частота связи между двумя атомами не подходит для этого исследования; по аналогии с механическим модулем упругости мы введем в качестве константы связи ту работу, которая необходима, чтобы удвоить расстояние между ядрами молекулы, при строгом соблюдении закона упругости Гука. Эта постоянная непосредственно получается из формулы потенциала для так называемой гармонической связи:

$$P = k\left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2. \qquad (1)$$

Величина ее легко может быть высчитана для двуатомной молекулы по частоте колебаний ядра ω и моменту инерции μr^2, а именно:

$$2\pi\omega = \sqrt{\frac{2k}{\mu r^2}}. \qquad (2)$$

Я покажу значение этой константы связи k на нескольких примерах. На рис. 6 дано графическое изображение этой величины для двуатомных гидридов. Начиная с нуля у благородных газов, кривая закономерно повышается для каждого периода периодической системы. Кривизна при каждом первом элементе (H, Li, Na) показывает, что здесь связь создается s-электронами; в том случае, когда

имеются лишь p-электроны, кривая следует почти прямолинейно, так что константа k может быть приближенно (и, само собою разумеется, чисто эмпирически) выражена формулой $k = 2{,}4\ (Z' + 2)$ V или 55,5 $(Z' + 2)$ *б. кал/моль*, где Z' обозначает общее количество внешних электронов. Таким образом все внешние электроны действуют здесь на связь укрепляющим образом, т. е. характер простой связи X — H выражается в том, что электрон водорода принимается в семью электронов другого элемента, как вполне равноправный член. Мы не имеем возможности останавливаться сейчас на других, весьма интересных деталях. В углеродно-азотно-кислородных соединениях величины для ординарной, двойной и тройной связи (как я покажу в дальнейшем) также очень тесно группируются около значений 27, 54, 77 V (табл. 3); отношение их с достаточным приближением может быт принято равным 1 : 2 : 3, т. е. оно значительно выше, чем в гидридных соединениях. Но для дальнейшего особенно важен тот факт, что эта величина энергии связи в значительной степени постоянна для химически сходных элементов, т. е. для тех элементов, которые стоят в отдельных группах периодической системы один под другим и обладают одинаковым числом валентных электронов. В качестве примера я укажу прежде всего на галоидоводороды (табл. 4), для которых ясно видно, что величина k остается постоянной (24,0 V), хотя ядерная частота и расстояние между ядрами сильно изменяются. Но вследствие большого сродства к электрону эта величина гораздо выше, чем для молекулы H_2 (9,3 V), где связь образуется только двумя K-электронами.

ТАБЛИЦА 4

Галоидоводороды

H — X	ν	r	k
H — F	3962	0,92	23,3 V
H — Cl	↑ 2995	↓ 1,28	24,5 V
H — Br	2560	1,42	24,0 V
H — J	2230	1,62	24,0 V 24,0V
H — H	4250	0,75	9,3 V

Следующая табл. 5 содержит величины связи для тройной, двойной и ординарной связи молекул, содержащих 10, 12 и 14 внешних электронов. Здесь также очевидно, что эти значения являются постоянными. В табл. 6 приведены данные для галоидопроизводных метана, обозначенных (H_3C) — X и именно те частоты, которые являются единственно характерными для этой связи и по которым, как мы увидим в дальнейшем, могут быть вычислены значения k. В этом случае постоянство этой величины также вполне достаточно. Так, например, для (H_3C) — J расстояние между ядрами не было

ТАБЛИЦА 5

Константы связей X≡X, X=X и X—X

10 валентных электронов

X≡X	ν	r	k	
N≡N	2360	1,10	85 V	
C≡O	2162	1,15	77 V	
(HC)≡N	2090	1,15	75 V	
(HC)≡(CH)	1975	1,19	70 V	77 V

12 валентных электронов

X=X	ν	r	k	
O=O	1577	1,20	53 V	
$H_2C=CH_2$	1623 *	(1,30) **	54 V	
$H_2C=O$	1770 *	(1,25) **	56 V	55 V

14 валентных электронов

X—X	ν	r	k	
F — F	1140	1,27	37 V	
Cl — Cl	560	1,98	40 V	
Br — Br	327	2,28	40 V	
J — J	214	2,66	38 V	
J — Cl	383	2,31	39 V	38 V

ТАБЛИЦА 6

Галоидопроизводные метана

(H_3C)—X	ν	r	k	
(H_3C)—F	1050	1,43	32 V	
(H_3C)—Cl	↑ 730	↓ (1,85)**	31 V	
(H_3C)—Br	595 *	(2,25)**	36 V	
(H_3C)—J	522 *	—	—	33 V
(H_3C)—H	2915	1,08	18,4 V	

* Измерения Раман-спектров.
** Интерферометрические.

определено ни спектроскопическим, ни интерферометрическим путем и его удалось определить вышеуказанным способом, причем оно оказалось равно 2,50 Å. Большое электронное сродство галоидов снова обнаруживается при сравнении с метаном $(H_3C)-C$, который имеет лишь одну постоянную связь, равную 18,4 V. Аналогичные заключения могут быть сделаны, если мы будем постепенно хлорировать метан до превращения его в четыреххлористый углерод (табл. 7). В этом случае постоянство значения k сохраняется не так хорошо, скорее можно сказать, что k постепенно увеличивается по мере повышения числа атомов хлора; это объясняется тем, что атомы хлора, вследствие большого электронного сродства, оказывают еще друг на друга незначительное притягательное действие. Кроме того, возникает еще не предусмотренное здесь увеличение угла между штрихами валентности (Spreizung).

ТАБЛИЦА 7

Хлорированный метан*

$(H_xC)-_xCl_y$	ν	r	k
$(H_3C)-Cl$	730	1,85	31 V
$(H_2C)-Cl_2$	700	1 94	40 V
$(HC)-Cl_3$	↑ 666	1,86	50 V
$(C)-Cl_4$	455	1,83	45 V
$H-Cl$	2995	1,28	24,5 V

Если мы обратимся теперь к различным тетрахлоридам, в которых структура молекулы остается неизменной (табл. 8), то здесь мы увидим замечательное постоянство величины k. Хотя значение этой константы здесь больше, чем для монохлоридов, и значительно выше, чем для метана, но влияние центрального атома и расстояния между ядрами явно весьма мало. Эти примеры должны достаточно убедительно показать нам, что в определенной таким образом „жесткости" (Starrheit) химической валентной связи мы действительно нашли хорошую меру для характера связи и что эта мера в значительной степени обладает аддитивными свойствами, т. е. практически сохраняет свое значение также и в более сложных соединениях. Полученные таким образом результаты позволяют нам по расстоянию между ядрами и по жесткости валентной связи с достаточной достоверностью определить большое число собственных частот многоатомной молекулы.

5. Чтобы выразить вибрацинный характер собственной частоты, я уже более года назад предложил ввести разделение на так называемые валентные колебания и деформационные колебания [10]. Ниже я вкратце покажу, что это разделение всегда

* Рамановские и интерферометрические измерения.

ТАБЛИЦА 8*

Тетрахлориды (не активное колебание)

XCl_4	ν	r	k	
CCl_4	455	1,83	45 V	
$SiCl_4$	↑ 422	↓ 2,01	46 V	
$TiCl_4$	↑ 386	↓ 2,21	47 V	
$SnCl_4$	369	2,33	46 V	46 V
CH_4	1915	1,08	18,4 V	

возможно. Мы исходим сначала из самого простого представления о валентной связи, как о тонком упругом стержне, не теряя при этом из виду существования связывающих электронных оболочек, которые в действительности определяют соотношения атомов в молекуле. Такой стержень прежде всего может быть растянут и мы постараемся выразить эту упругую растяжимость через нашу константу связи k. Но кроме того, стержень поддается изгибу и его прочность на изгиб, вообще говоря, должна выражаться через две постоянных изгиба: постоянная b, соответствующая изгибающей силе, действующей в направлении наименьшего напряжения (Zwang), и постоянная b' — в направлении наибольшего напряжения. Это попросту означает, что колебание при изгибе стержня в общем случае представляет фигуру Лиссажу, которая всегда может быть разложена на две взаимно перпендикулярные собственные частоты — в направлении наибольшего и наименьшего напряжения. Если мы теперь отвлечемся от циклических связей (которые в принципиальном отношении не представляют затруднений), то сейчас же получим, что такая „стержневая молекула" („Stabmolekül") с n атомами должна иметь $n-1$-„стержней" и потому также $n-1$-колебаний, вызываемых растяжением (валентных частот) и $2n-5$-колебаний, вызываемых изгибом (деформационных частот). Далее можно видеть, как появление каждого нового штриха валентности в молекуле, т. е. присоединение каждого нового атома, создает 3 новых частоты, именно одно валентное колебание и два деформационных.

До сих пор мы имели дело с самым простым механическим представлением о молекуле**. Но я хотел бы предостеречь от желания

* Рамановские и интерферометрические измерения.

** Аналогичное представление лежит также в основе работ Эндрьюса[11], сконструировавшего, исходя из этих соображений, модель молекулы. Но он не делает строгого различия между валентными и деформационными колебаниями. Самое существенное в моих соображениях — выражение этого различия в схемах коле аний и в расчете — отсутствует у Эндрьюса. Кроме того, нужно заметить, во избежание недоразумений, что его константа связи k не идентична с моей. Она имеет у Эндрьюса привычную до сих пор размерность *дина/см* и никоим образом не характеризует вид связи, так как здесь не принимается во внимание расстояние между ядрами. См. также у К. В. Ф. Кольрауша,[12] дающего еще одно определение силы связи.

специализировать это представление дальнейшим углублением в детали. Расчет собственных частот производится по известному методу малых амплитуд колебания путем установления соответствующих нормальных координат; при этом ни в коем случае нельзя забывать, что мы имеем здесь дело лишь с приближенным способом. Затем мы составляем в согласии с вышеприведенными рассуждениями простую формулу потенциала, содержащую $3n-3$-молекулярных постоянных:

$$P=\sum_{i}^{n-1}\left[k_i\left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2+b_i\Delta\varphi^2+b'_i\Delta\psi^2\right]. \qquad (3)$$

Но поскольку при колебании не меняется ни переносный, ни вращательный результирующие импульсы, число независимых постоянных сводится к $3n-6$ и решение дает $3n-6$-собственных частот. Само собою разумеется, что в общем случае они являются функциями всех имеющихся в молекуле масс, расстояний между ядрами и величин k_i и b_i (b'_i):

$$\omega_k=F(m_i, r_i, k_i, b_i, b'_i).$$

Но опыт показал, что на практике прочность связи на растяжение (жесткость) приблизительно в десять раз больше, чем прочность на изгиб. Мы непосредственно определяем возможность существования и сущность валентного штриха по тому признаку, что отношение осей его квазиупругого эллипсоида напряжения составляет 1 : 10. Если же это соотношение не имеет места, то возможность проведения валентных штрихов между двумя атомами безусловно отпадает. С другой стороны, определение значений k и b давало нам часто спектроскопический критерий для установления правильности химической структурной формулы. В этом отношении спектроскопия молекул приобретает исключительный интерес для стереохимии и в особенности для стереохимии циклических связей (бензольное кольцо).

На основании этих предположений мы всегда можем решение для собственных частот разложить в хорошо сходящиеся ряды по степеням $\frac{b_i}{k_i}$. Поэтому мы в большинстве случаев остаемся в пределах малых амплитуд колебаний, если пренебрегаем первым членом $\frac{b}{k}$, т. е. в этом первом приближении мы получаем некоторое количество собственных частот, именно всегда $n-1$, которые являются функциями только от k_i и $2n-5$-частот, которые в первом приближении зависят лишь от b_i (b'_i). Поэтому первые называются согласно определению валентными колебаниями, а вторые — колебаниями деформационными. Этот приближенный способ значительно упрощает вычисления, бывшие ранее весьма сложными; кроме того, он дает возможность простой, графической интерпретации валентных и деформационных колебаний. Разложение в ряды и обрыв их уже на первом члене означает только то,

что для атомов, находящихся в краевом положении, имеющих лишь одну валентную связь, колебательные движения валентных частот совершаются в направлении валентного штриха, а колебания деформационных частот—в перпендикулярном к нему направлении. К центральным атомам, само собою разумеется, это рассуждение не применимо. Но, если молекула (радикал) обладает осью симметрии, как, например, когда несколько равных атомов связаны с центральным (NH_3, — CH_3, OH_2), то мы можем говорить о π- или σ-колебании, в зависимости от того, колеблется ли центральный атом параллельно или перпендикулярно к оси симметрии. В других случаях симметрии мы должны будем различать между симметрическими и антисимметрическими колебаниями. Поэтому, я хотел бы предложить следующий способ обозначений: если отказаться от спецификации собственной частоты, то ее можно обозначать посредством ω_i, согласно терминологии, принятой для двуатомных молекул. Но при разделении на валентные и деформационные колебания, как это было показано выше, надлежит выбрать обозначения ν_i и δ_i, которые в дальнейшем подразделяются еще на π- и σ (соответственно s и a)-колебания. В большинстве случаев такая система обозначений является вполне достаточной.

Далее, существенное упрощение расчета собственных частот может быть достигнуто, если не искать полного решения и определять лишь наиболее интересные собственные частоты, путем соединения атомов в группы (радикалы). При этом можно широко использовать преимущество большого различия в массах. Так, например, радикал — (CH_n) при X — C-колебаниях всегда можно рассматривать как целое, так как совместное колебание C и H атомов не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на частоту колебания X — C. С другой стороны, при так называемом C — H-колебании, например в хлороформе $HCCl_3$, группу (Cl_3C) можно рассматривать как целое, так как атом C принимает незначительное участие в колебании, а атомы Cl практически вообще в нем не участвуют. Таким образом мы легко приходим к „двуатомной" молекуле (табл. 9—11). Но такие молекулы, в отличие от „настоящих" двуатомных молекул, обладают также деформационными колебаниями. Характерно, что эти колебания изгиба вырождаются в двойное колебание в том случае, когда ось симметрии мелекулы совпадает с валентным штрихом; в молекуле же, не обладающей симметрией, они распадаются на две собственные частоты (H_2CO, $C_6H_5CH_3$). В табл. 10 дано несколько типичных примеров, причем приведены также и валентные частоты. Значения k и b, определенные по ним, само собою разумеется, лишь приближенны, так как другие значения k и b также оказывают некоторое влияние на частоты. В табл. 5, 9 и 11 имеются другие примеры валентных колебаний двуатомных и трехатомных молекул (соединения CN).

Точно так же можно соединить в одну группу несколько одинаковых атомов, связанных с центральным (радикалы).

ТАБЛИЦА 9

Валентные колебания „двуатомных" галоидопроизводных (рамановские линии)

X	(X_3)—CH		X - (CH_3)		X—(C_6H_5)
Cl	666	→	730	←	420
Br	↑ 538		595		317
J	—		522		266

ТАБЛИЦА 10

Валентные и деформационные колебания „двуатомных" молекул

N (CH) O = (CH_2) F — (CH_3)	↑ 2090 1768 1048	1020	710 1200	920 ↓
(H, C)—(CN) (H, C)—(C_6H_5)	925 1005	345	375	215

ТАБЛИЦА 11

„Трехатомные" соединения циана

	X - C	C N	X - C—N
H—C—N	3290	2090	710
(H_5C_6)—C—N	1003	2237	?
(H_3C)—C—N	916	22 0	376

Обозначим угол такой „n-кратно расщепленной" валентности с осью симметрии буквой α; молекула типа $Z_m — X — Y_n$ со своими двумя $\nu(\pi)$-частотами колеблется как линейная молекула $Z — X — Y$; только вместо k_z и k_y там имеется константа связи $k_y n \cos^2 \alpha$ и кажущаяся масса $Yn \cos^2 \alpha$.

То же самое относится к Z_m. Тогда обе частоты вычисляются по формуле, имеющей несколько сложный вид:

$$(2\pi\nu_\pi)^2 = \left(\frac{k}{\mu r^2}\right)_z + \left(\frac{k}{\mu r^2}\right)_y \pm$$

$$\pm\sqrt{\left[\left(\frac{k}{\mu r^2}\right)_z - \left(\frac{k}{\mu r^2}\right)_y\right]^2 + \frac{4k_z k_y \cos^2\alpha_z \cos^2\alpha_y mn}{r_z^2 r_y^2 X^2}}, \qquad (4)$$

где обе приведенные массы μ_z и μ_y определены формулами:

$$\frac{1}{\mu_z} = \frac{1}{Z} + \frac{m \cos^2 \alpha_z}{X} \quad \text{и} \quad \frac{1}{\mu_y} = \frac{1}{Y} + \frac{n \cos^2 \alpha_y}{X}. \qquad (5)$$

Аналогичная формула может быть написана для соответствующего деформационного колебания этой „трехатомной молекулы", только вместо $\cos^2 \alpha$ теперь будет входить $\sin^2 \alpha$.

Таким способом легко можно идентифицировать собственные частоты различных галоидопроизводных метана, которые приведены на табл. 12 в согласии с исследованиями инфракрасных и Раман-спектров. По этим данным было бы нетрудно оценить недостающие величины для иодных соединений.

ТАБЛИЦА 12

„Трехатомные" галоидопроизводные.
Валентное колебание $C-H_y$

X	X_3-C-H	X_2-C-H_2	$X-C-H_3$
Cl	3025 ←	2988 ←	2967
Br	3025	2988	2967
J	—	2970	2971

Валентное колебание X_y-C

X	X_3-C-H	X_2-C-H_2	$X-C-H_3$
Cl	666 →	700 →	730 ↑
Br	538	576	595
J	—	487	522

Деформационное колебание X—C—H

X	X_3-C-H	X_2-C-H_2	$X-C-H_3$
Cl	1218 ←	1027? ←	1020 ↑
Br	1142	1096	957
J	—	1125	885

Аналогичным образом может быть вычислено также ν (σ)-колебание атомной группы по „излому" („Knickung") линейной трехатомной молекулы. Например, для таких молекул, как хлороформ

и метилхлорид ($Z-X-Y_3$), мы получаем таким образом одно валентное колебание (двойное колебание):

$$2\pi\nu_3 = \sqrt{\frac{2k_y}{r^2_y}\left[\frac{1}{Y} + \frac{3/2\sin^2\alpha}{X}\right]}, \qquad (6)$$

а для таких молекул, как метиленхлориды (Z_2-X-Y_2), обе $\nu(\sigma)$-частоты:

$$\left.\begin{aligned} 2\pi\nu_3 &= \sqrt{\frac{2k_z}{r^2_z}\left(\frac{1}{Z} + \frac{2\sin^2\alpha_z}{X}\right)}, \\ 2\pi\nu_3 &= \sqrt{\frac{2k_y}{r_y^2}\left(\frac{1}{Y} + \frac{2\sin^2\alpha_y}{X}\right)}. \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

Так как при всех этих $\nu(\sigma)$-колебаниях другая валентная связь испытывается лишь „на изгиб", то при выбранном здесь приближении ее константа связи и масса внешнего атома не входят в формулу; таким образом частота почти не зависит от этих связей. В табл. 13 показано несколько примеров, когда, несмотря на значительное различие в массе и характере связи (табл. 6 и 7), $\nu(\sigma)$-частота действительно остается почти постоянной. Таким образом для радикалов, как, например, $-CH_2$, $-CH_3$, $-NH_2$ — NO_2 совершенно безразлично, с каким остатком молекулы они связаны

ТАБЛИЦА 13

Постоянство $\nu(\sigma)$-колебания

(H—C)—Cl_3 (Cl—C)—Cl_3	761 776	(H_2—C)—Cl_2 (Cl_2—C)—Cl_2	734 776
(H—C)—Br_3 (Br—C)—Br_3	654 667	(H_2—C)—Br_2 (Br_2—C)—Br_2	634 667
(H—C)—Cl_3 (HOC—C)—Cl_3	761 732	(O—S)—Cl_2 (S—S)—Cl_2	451 443

То же самое можно сказать относительно деформационной частоты. На табл. 14 и 15 дано несколько примеров таких „колебаний радикалов"; в табл. 16 даны результаты полного анализа галоидопроизводных метана, произведенного с указанной выше точки зрения помощью измерений в инфракрасной области * и Раман-спектров.

---

* Обозначения (s) и (a) относятся здесь только к симметрии направления колебания. Симметрия колебаний в обычном смысле, само собой разумеется, появляется лишь в симметричной молекуле.

ТАБЛИЦА 14

Изогнутая молекула $X\langle^{H}_{H}$

XH_2	$\nu(\pi)$	$\nu(\sigma)$	$\delta(\pi)$
$-CH_2$	3060	2980	1450
$-NH_2$	3360	3260	1290
OH_2	3750	3650	1600

ТАБЛИЦА 15

Изогнутая молекула $(H_2C)\langle^{X}_{X}$

$(H_2C)X_2$	$\nu(\sigma)$	$\nu(\pi)$	$\delta(\pi)$
$(H_2C)Cl_2$	734	697	283
$(H_2C)Br_2$	634	578	187
$(H_2C)J_2$	573	487	119

ТАБЛИЦА 16

Молекулярные величины для галоидопроизводных метана

	$(H_3C)-F$	$(H_3C)-Cl$	$(H_3C)-Br$	$(H_3C)-J$
I_1	4.81	4,70	4,73	$4{,}71\cdot10^{-40}$
I_2	32,2	(81)	(170)	—
H—H	1,71	1,69	1,70	$1{,}70\cdot10^{-8}$
C—H	1,05	1,04	1,04	$1{,}04\cdot10^{-8}$
X—C	1,42	1,85	(2,3)	$(2{,}5\cdot10^{-8})$
$\nu(\sigma)$	2987	3047	3061	3074
$\nu(\pi, s)$	2965	2967	2972	2971
$\nu(\pi, a)$	1048	732	595	522
$\delta(\sigma, s)$	1476	1460	1450	1455
$\delta(\pi)$	1476	1355	1305	1252
$\delta(\sigma, a)$	1200	1020	957	885
k_X	32 V	31 V	36 V	—
k_H	19 V	19 V	19 V	19 V

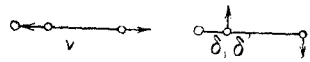
6. Этих примеров должно быть достаточно, чтобы показать как путем соединения соответствующих атомов в группы „расщепления“ и „изломы“ („Winkelung“) валентностей можно притти к совсем простым типам молекул, охватывающих большое количество соединений. Понятно, таким образом, мы не получим полного разрешения проблемы собственных частот, но все же этот способ позволяет высчитать наиболее важные частоты. В табл. 17 приведены основные типы молекул, а на рис. 7 и 8 даны схемы их колебаний. О типах 1—3 мною уже говорилось.

ТАБЛИЦА 17

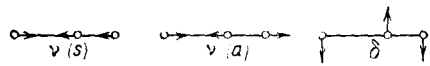
Модели молекул

	Типы	Собственные колебания	Примеры
1	X—Y	$w_i = 3$ ν, δ, δ'	Галоидопроизводные: X—(CH_3), X—(C_6H_5), H—(CX_3); (C_6H_5)—(CH_3); (H_2C)=0,H(CN)
2	Z—X—Y (вытянутая) тип HCN	$w_i = 4$ $\nu(s)$; $\nu(a)$ и δ (двойное)	HCN, (CH_3)CN, (C_6H_5)CN, HC(X_3), $H_2C(X_2)$, H_3CX (X—галоид); CO_2, CS_2, COS, N_2O
3	X Y Y (из гнутая) тип воды	$w_i = 3$ $\nu(\pi)$; $\nu(\sigma)$; $\delta(\pi)$	H_2O, —NH_2, = CH_2, CO_2, (H_2C)R_2, R_2O (R—радикал)
4	Y—X—X—Y (вытянутая) тип ацетилена	$w_i = 7$ $\nu_1(s)$; $\nu_2(s)$; $\nu(a)$ $\delta(s)$, $\delta(a)$ (двойные)	C_2H_4, H_2O_2, N_2H_4, $(CN)_2$, CC_2C_2C (бензольное кольцо), R(C_6H_4)R (*p-di*—дериваты)
5	Z—X Y Y (плоская) тип формальдегида	$w_i = 6$ $\nu(\pi, s)$; $\nu(\pi, a)$ $\nu(\sigma)$; $\delta(\ )$; $\delta(\sigma)$; $\delta'(\sigma)$	H_2CO, Cl_2CO, Cl_2SO, Cl_2S_2, $(CH_3)_2CO$, $(CH_2)NO_2$, $(C_6H_5)NO_2$ —CO_2, SO_3
6	X Y Y Y (пирамида) тип аммиака	$w_i = 6$ $\nu(\pi)$; $\nu(\sigma)$ (двойное) $\delta(\pi)$; $\delta(\sigma)$ (двойное)	NH_3—CH_3, AsH_3, PH_3, (HC)Cl_2, (HC)Br_2, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $AlCl_3$, NCl_3, BCl_3
7	X—Y_4 (тетраэдр) тип метана	$w_i = 9$ $\nu(s)$; $\nu(a)$ (тройное) $\delta(s)$ (тройное) $\delta(a)$ (двойное)	CH_4, CCl_4, CBr_4, $SiCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $C(CH_3)_4$, $SnBr_4$

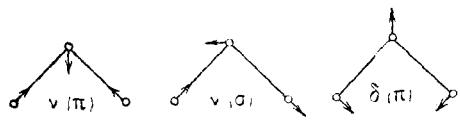
1. Тип X — Y — C — H.



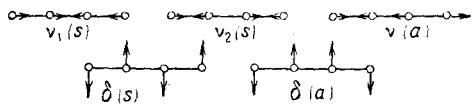
2. Тип Z — X — Y (вытянутая), HCH.



3. Тип Y ⟋ X ⟍ Y (изогнутая), H_2O.



4. Тип Y — X — X — Y (вытянутая), C_2H_2.



5. Тип Z — X ⟨ Y, Y (плоская) H_2CO.

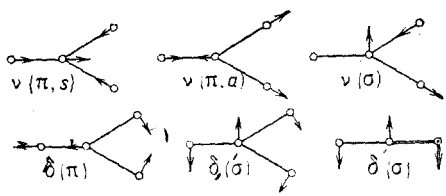
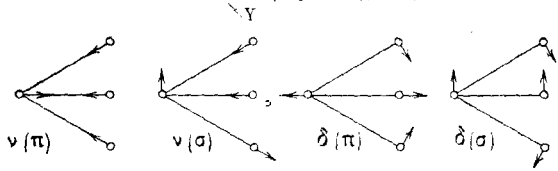


Рис. 7. Типы колебаний.

6. Тип X ⟋ Y, Y, Y (пирамида), NH_3.



7. Тип Y, Y — X = Y_2 (тетраэдр), CH_4.

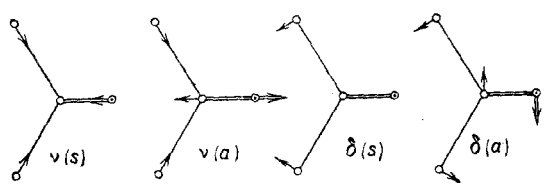


Рис. 8. Типы колебаний XY_3 и XY_4.

1. „Двуатомная“ молекула X — Y имеет одно валентное колебание и два перпендикулярных к нему деформационных колебания, которые могут выродиться в двойное колебание.

2. Линейная молекула Z — X — Y (типа HCN) имеет два валентных колебания; в одном из них направления движения обоих внешних атомов являются зеркальными отображениями друг друга (симметричные колебания), в другом они антисимметричны. Поскольку в этом случае мы не можем говорить о σ- и π-колебаниях, введем для них обозначения (s) и (a). Таким образом (s) и (a) относятся всегда к характеру колебания внешних атомов, а π и σ — к центральному атому. В случае равных внешних атомов симметричная частота (активная в Раман-спектре и неактивная в инфракрасном спектре) является наименьшей из двух частот. Деформационное колебание всегда представляет собою вырожденное двойное колебание и всегда активно в инфракрасном спектре.

3. В изогнутых, симметричных молекулах типа Y — X — Y (тип воды) все три частоты $\nu(\pi)$, $\nu(\sigma)$ и $\delta(\pi)$ активны в инфракрасном спектре и, вероятно, также в Раман-спектре. Оба валентных колебания почти равны, когда валентности взаимно перпендикулярны, или когда имеется большое различие в массах ($X \gg Y$) *.

4. Следующий весьма важный тип — тип ацетилена Y — X — X — Y охватывает множество соединений. Я ограничусь рассмотрением молекул C_2H_n (табл. 18) **. Прежде всего сюда относится бензольное кольцо, как молекула C — (C_2) — (C_2) — C. Обе $\nu(s)$-частоты не активны в инфракрасном спектре и активны в Раман-спектре, точно так же и $\delta(s)$. В углеводородах ($Y \ll X$) $\nu_2(s)$ может быть истолковано как колебание C — C, а $\nu_1(s)$ и $\nu(a)$ — как колебание C — H. Оба деформационные колебания представляют вырожденные двойные колебания, так что можно наблюдать всего лишь пять частот вместо ожидаемых семи.

5. Далее идет тип формальдегида ($Z - X - Y_2$). Здесь все собственные частоты активны и не вырождены (табл. 19) и могут быть легко рассчитаны по типам 2 и 3 (Y — X — Y) путем „расщепления валентности и ее изгиба“. Вырождение появляется лишь

---

* Приближенные формулы, полученные путем „расщепления валентности“ X — (Y_2) и „изгиба валентности“ (Valenzwinkelung) линейной молекулы типа Y — X — Y имеют следующий вид:

$$2\pi\nu_\pi = \sqrt{\frac{2k}{r^2}\left[\frac{1}{Y} + \frac{2\cos^2\alpha}{X}\right]}$$

и

$$2\pi\nu_\sigma = \sqrt{\frac{2k}{r^2}\left[\frac{1}{Y} + \frac{2\sin^2\alpha}{X}\right]}.$$

** Формула для валентных колебаний дана в моей статье [13]. Я обращаю внимание читателя на то обстоятельство, что табл. 18, составленная на основании новых исследований, в некоторых местах отклоняется от данных моей прежней статьи, поэтому прежде всего отпадают некоторые возражения, высказывавшиеся на основании симметрических свойств молекул против моего прежнего толкования.

ТАБЛИЦА 18

Собственные частоты молекул C_2H_n*

C_2H_n	$\nu(s)$	$\nu(a)$	$\nu(s)$	$\delta(a)$	$\delta(s)$
C_2H_2	3365	3276	1975	729	600
C_2H_4	3019	3107	1623	950	705
C_2H_6	~2900	2960	990	~1340	825

ТАБЛИЦА 19

Собственные частоты молекул ZXY_2

Y_2XZ	$\nu(\pi, s)$	$\nu(\sigma)$	$\nu(\pi, a)$	$\delta(\pi)$	$\delta(\sigma)$	$\delta(\sigma)$
H_2CO	2945		1770	1460	1040	920
Cl_2CO	571	444	1810	301?		
Cl_2SO	488	951	1229?	343?	282?	192?

в плоской молекуле XY_3 (например, в группе CO_3, согласно Клеменс-Шеферу). Здесь $\nu(\pi, a) = \nu(\sigma)$ и $\delta(\pi) = \delta(\sigma)$, кроме того $\nu(\pi, s)$, не активно в инфракрасном спектре.

Для пространственных молекул XY_3 и XY_4 (рис. 8) графическое изображение несколько сложнее; мы пользовались проекцией колебания на плоскость, проходящую через ось симметрии.

6. В пирамидальной модели (тип аммиака) мы имеем два простых колебания $\nu(\pi)$ и $\delta(\pi)$, причем группа Y_3 колеблется как целое: либо все атомы колеблются в направлении валентной связи $\nu(\pi)$, либо же в направлении, перпендикулярном к последнему. Эти колебания также легко могут быть выведены из типа X — Y. Далее появляются два двойных колебания, причем здесь состояния движения трех атомов Y как осцилляторов различны: одно движение совершается опять-таки в направлении валентности $\nu(\sigma)$, другое — в перпендикулярном направлении — $\delta(\pi)$ — и всегда таким образом, что центральный атом X колеблется перпендикулярно к оси симметрии. Все четыре собственные частоты активны (табл. 20).

7. Тетраэдрическую молекулу XY_4 (тип метана) лучше всего представить себе в виде молекулы $Y_2 — X — Y_2$, причем обе плоскости, определяемые каждой группой $\begin{matrix} Y \\ Y \end{matrix} > X$, взаимно перпендикулярны. Эта модель (табл. 21) имеет прежде всего симметричное

* Часто встречаются у C_2H_4 еще и — CH_2 - частоты $\nu(\sigma, a) = 2988$, $\nu(\sigma, s) = 2880$, $\delta(\pi, s) = 1342$ и $\delta(\pi, a) = 1444$, соответствующие схеме колебаний ν_4, ν_5, δ_4 и δ_5 в цитированной работе.

ТАБЛИЦА 20

Собственные частоты молекул XY_3

XY_3	$\nu(\sigma)$		$\nu(\pi)$	$\delta(\pi)$	$\delta(\sigma)$
NH_3 . . .		3336		1630	930
PH_3 . . .		2327		2125	993
AsH_3 . . .		2127		906	1005
PCl_3 . . .	488		512	190	260
$AsCl_3$ . .	370		410	159	193
$(HC)Cl_3$.	7[illegible]1		666	366	259
$(HC)Br_3$.	654		538	222	154

ТАБЛИЦА 21

Собственные частоты тетраэдрических молекул

XY_4	$\nu(a)$	$\nu(s)$	$\delta(a)$	$\delta(s)$
CH_4	3022	2915	1520	1304
CCl_4	792	4[illegible]9	313	214
CBr_4	6[illegible]7	265	183	123
$SnCl_4$	401	67	136	104
$SnBr_4$	209	220	88	64

простое колебание $\nu(s)$, при котором оба внешних атома обладают одинаковым состоянием движения, а внутренний атом находится в полном покое; таким образом молекула пульсирует и потому она не активна в инфракрасном спектре и активна в спектре Рамана. Далее, имеется несимметричное, трижды вырожденное $\nu(a)$-колебание, которое является активным и при котором центральный атом движется по поверхности шара. Обе частоты легко могут быть высчитаны из симметричного типа молекул Y — X — Y. Наконец, имеется еще дважды вырожденное активное $\delta(a)$ деформационное колебание и трижды вырожденное колебание $\delta(s)$, не активное в инфракрасном спектре. Вследствие шаровой симметрии этого типа здесь нельзя говорить о π- и σ-частотах. Однако это не имеет места для молекул типа Z — X — Y_3 (табл. 16) и Z_3 — X—Y_2, где появляется девять различных собственных частот вместо четырех, шести и восьми, соответственно. Эти типы уже обсуждались нами.

Само собой разумеется, что кроме этих семи моделей молекул существуют и другие, также представляющие интерес, так, например, отсутствует тип алкоголя R — O — H, соответствующий не-

симметричной изогнутой молекуле и тип кислоты R — O — OH. Расчетная обработка здесь несколько труднее. Также и цепные молекулы, которые в конце концов ведут через высшие парафины, сахара, белки и каучук к кристаллам, обещают интересные частности. Циклические связи также нуждаются в более пристальном изучении. Так, например, тройное кольцо имеет три валентных колебания, но не имеют колебаний деформационных. Особый интерес, естественно, представляет плоское кольцо из шести ядер (бензольное ядро). Если здесь имеется симметрия во всех шести атомах, то 12 колебаний легко могут быть выведены в первом приближении из линейной схемы $C - C_2 - C_2 - C$ и трехатомной $C_2 - C_2 - C_2$, в которых постоянная связи должна быть выбрана в соответствии с валентным расщеплением. Я ограничусь этими простыми примерами, которые должны в достаточной мере продемонстрировать „принцип построения".

Однако является целесообразным указать на границы применения кратко изложенных здесь способов и предостеречь против чрезмерных ожиданий, с которыми мне иногда приходилось сталкиваться. Всегда надо иметь в виду, что здесь речь идет лишь о приближенных способах, которые должны быть достаточно точными лишь для того, чтобы создать схему колебания наблюдаемой частоты. Для этой цели прежде всего нужно было исследовать на основе наличного экспериментального материала силу связи двуили многоатомной молекулы, затем при помощи простых механических представлений создать способ вычисления, дающий возможность оценки частот. Однако здесь не может быть и речи о детальном расчете спектра частот, относящихся к данной химической структурной формуле, — в том смысле, в каком это пытается осуществить Эндрьюс со своими красивыми механическими моделями молекул, которые, может быть, и облегчат в будущем расчет. Метод расчета для этого недостаточно точен, кроме того, мы не можем с должной полнотой,—по крайней мере в настоящее время,— ознакомиться с деформирующими силами, определяющими структуру молекулы. В заключение мне хотелось бы пояснить это на особенно наглядном примере тетраэдрической модели четыреххлористого углерода, в которой четыре тяжелых, богатых электронами, внешних атома связаны с легким центральным атомом. Вычисление константы связи k из симметрического валентного колебания по простой формуле

$$2\pi\nu_s = \sqrt{\frac{2k}{r^2}\,\frac{1}{Y}}$$

дает 45 V — величину, которая, как это было показано в табл. 8, практически одинакова для всех тетрахлоридов, так как именно при этом симметричном пульсирующем колебании тетраэдрическая структура молекулы вполне сохраняется. Но если мы рассмотрим несимметричное колебание $\nu(a)$, с которым связано значительное изменение структуры, которое явно выражается уже у метана

в сфотографированной полосе $\lambda = 8860$ Å, то мы получим по соответствующей формуле

$$2\pi\nu_\sigma = \sqrt{\frac{2k}{r^2}\left[\frac{1}{Y} + \frac{4}{3X}\right]}$$

величину только в 27 V, которая практически равна соответствующему значению для монохлорида (31 V), и несомненно отвечает единичной связи (табл. 5 и 6). Но на основании интерферометрических исследований Дебая мы знаем, что при замене атома хлора на водород имеет место увеличение (Spreizen) угла тетраэдра. Следовательно, молекула легко подвергается деформации при появлении несимметричностей, вызываемых здесь колебанием (табл. 7). Почти аналогичен, но не столь ярок, случай углекислоты O = C = O. Несимметричное колебание $\nu(a)$ (2350) дает характерную для двойной карбонильной связи (= C = O) константу связи в 57 V (табл. 5); симметрическая, не меняющая структуры молекулы, частота $\nu(s)$ (1330) опять-таки имеет большую величину 67 V (которая, однако, не достигает величины для тройной связи — 77 V). Мы имеем, таким образом, в обоих случаях явные указания на прочность структуры молекул (табл. 2) и задачей будущего явится продвинуть дальше приближение метода расчета и получить возможность делать на основании наблюдаемых частот заключения о наиболее тонких деталях строения молекулы. Однако для этого совершенно необходимо, чтобы спектр частот молекул был проанализирован и правильно расшифрован в отношении характера связей и колебаний. Мой доклад стремился показать здесь путь, ведущий к этой цели.

Если принять во внимание указанные вначале трудности, которые нам встречаются, то легко увидеть, до чего необходимо прежде всего внести ясность в различные молекулярные данные основного электронного состояния при помощи комбинированного изучения ротационно-вибрационных полос в инфракрасной области и Раман-спектров при одновременном привлечении интерферометрических методов исследования. Основываясь на этом, мы можем перейти к изучению различных возбужденных электронных состояний. Нам предстоят исследования, обещающие успех. Если посмотреть с этой точки зрения на ход развития спектрального анализа двуатомных молекул за последние одиннадцать лет, в течение которых я имел возможность заниматься этими вопросами, то я думаю, можно с уверенностью сказать, что анализ многоатомных молекул продвинется в ближайшем будущем так же далеко, как анализ двуатомных молекул в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915; Zs. Elektrochem *V*. 613, 1930.
2. R. Mecke, Phys. Zs **30**, 907, 1929; R. M. Badger u R. Mecke, Zs. phys. Chem. B. **5**, 333, 1929; R. Badger, Phys. Rev. **35**, 1038, 1930.
3. Stinchkomb a. Berker, Phys. Rev. **33**, 305, 1929.
4. K. Hedfeld u. R Mecke, Zs. Physik **64**, 151, 1930.
5. W. H. T. Childs u. R. Mecke, Zs. Physik. **64**, 162, 1930.
6. R. M. Badger u. I L. Binder, Phys. Rev. **37**, 800, 1931.
7. R. Mecke, Trans. Far. Soc. Liverpool meeting, 1931.
8. R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907, 1929; Zs. f. wiss. Photogr. Kongressfest, Dresden 1931.
9. R. Mecke, Tr ns. Far Soc. XXVI, 213 (Nr 5), 1930.
10. R. Mecke, Zs. Elektrochem. 589 (Bunsentagung Heidelberg), 1930.
11. W. H. Bennett u. C. F. Meyer, Phys. Rev. **32**, 888, 1928.
12. L. Bewilogna, Phys. ZS. **32**, 265, 1931.
13. R. Mecke, Zs. Physik **64**, 173, 1930.