

СТРОЕНИЕ

ПЕРВАЯ



## ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге излагается содержание лекционного курса «Строение молекул», читаемого автором в течение ряда лет на химическом факультете Черновицкого государственного университета.

Изучение материала V и VII глав требует определенных знаний по квантовой механике. Предполагается, что читатель знаком с основами квантовой механики в объеме курса теоретической физики для химических специальностей.

В настоящее время по учебному плану МВО СССР на химических факультетах государственных университетов читается курс «Избранные главы теоретической физики и строение молекул», в котором разделам курса «Строение молекул» и теории химической связи отводится значительное место. Поэтому автор надеется, что предлагаемая книга окажется полезной в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов, а также для студентов некоторых других высших учебных заведений.

Рецензенты, просмотревшие рукопись, — проф. А. В. Памфилов, проф. В. П. Кравец, доценты П. Я. Сивер и А. П. Гриценко сделали ряд ценных замечаний, большую часть которых автор учел. Наиболее тщательный анализ рукописи сделан проф. А. И. Костыревым, замечания которого помогли автору устранить целый ряд существенных недостатков. Всем перечисленным выше лицам автор приносит искреннюю благодарность.

Автор благодарит также Р. А. Карабанова за большую работу по подготовке книги к изданию.

**Автор**



## Глава I

### ВВЕДЕНИЕ

При изучении явлений природы возникло убеждение, что многие из них, несмотря на явную специфичность и самостоятельность, имеют общие черты. В силу этого для правильного понимания мира стало необходимым выработать в науке такие понятия, которые отражали бы это единство явлений природы. В химии и физике очень много обобщающих понятий, из них самым общим и основным является материя.

Это понятие, так же, как и все остальные, является результатом обобщения в нашем сознании большого количества фактов, оно отражает те типичные, те характерные черты, которые выступают во всех наблюдаемых явлениях. С другой стороны, оно явилось в свое время тем «пробным камнем», который определял содержание, социальное лицо той или иной философской школы, ее мировоззрение. Если идеалисты всех оттенков на первый план ставят свои собственные ощущения как нечто первичное, то материалисты считают первичной материю как нечто реальное, существующее объективно, независимо от нас и наших ощущений и проявляющееся во всем многообразии окружающего нас мира. По В. И. Ленину, «материя есть философская категория для обозначения объективной реальности, которая дана человеку в ощущениях его, которая копируется, фотографируется, отображается нашими ощущениями, существуя независимо от них»\*.

Понятно, что в нашей научной и практической деятельности мы имеем дело не с материей вообще, а всегда с ее конкретными проявлениями. В настоящее время известно несколько форм проявления материи, из которых наиболее изученными считают вещество и поле. Причем как та, так и другая форма материи выступает в самых различных видах. В качестве поля нам известны: электромагнитное ( $\gamma$ -лучи, лучи Рентгена, световые лучи, радиоволны), гравитационное (поле тяготения), поле внутриядерных сил. Изучением этой формы

---

\* В. И. Ленин. Соч., т. 14, изд. 4, стр. 117.

проявления материи занимают различные отрасли физики. Наибольшим разнообразием отличается другая форма проявления материи — вещество. К нему относятся многочисленные тела неорганического и органического мира, начиная от элементарных частиц и простейшей живой клетки и кончая человеком и планетами звездного мира.

Многими вопросами, связанными с проявлением материи в форме вещества, занимается химия. Одним из важнейших вопросов в области изучения вещества является учение о его строении. Оно зародилось задолго до нашей эры у древних народов с высокой цивилизацией (Китай, Индия, Греция). Особенно большой вклад в развитие этого учения внесли древние греки, впервые высказавшие мысль о дискретном, атомном строении материи. Однако только во второй половине 18 и особенно в 19 в. нашей эры атомистика приняла конкретный и научный вид, когда впервые удалось связать теоретические представления об атомах с экспериментальными данными о составе и свойствах различных веществ.

В создании научной атомистики огромная заслуга принадлежит М. В. Ломоносову, атомистическая теория которого позволила с единой точки зрения объяснить разнообразные явления, установить между ними внутренние связи, предсказать новые факты, вскрыть новые законы.

Так, Ломоносов не только объяснил природу теплоты и давления газов на стенки сосуда, процессы испарения и плавления, но предсказал рождение новых фактов и законов — существование абсолютного нуля температур, отклонение реальных газов от закона Бойля при высоких давлениях и т. д. В результате работ Ломоносова, а также работ Лавуазье, Дальтона и многих других ученых атомистика оказалась в состоянии решать уже такие конкретные задачи, как выяснение химического состава различных веществ. М. В. Ломоносов не только положил начало развитию научной атомистики, последовательно проводя ее идеи во всех областях физики и химии, но и поставил на научную почву новое понятие в химии — понятие о *молекуле* как о частице, состоящей из нескольких атомов. Больше того, Ломоносов тогда же поставил вопрос о познании строения молекул, но отсутствие достаточного экспериментального материала не позволило ему решить эту проблему.

Целостная система научных представлений о строении вещества и основных законов, лежащих в его основе, — законов сохранения материи и движения — явилась глубоко материалистической, направленной против ряда идеалистических тенденций в современных Ломоносову физике и химии.

К сожалению, труды Ломоносова по молекулярно-кинетической теории долгое время не имели надлежащего развития

и атомно-молекулярное учение почти столетие топталось на месте. Только к 60-м годам 19 в. под давлением экспериментальных фактов и, главным образом, работ Дальтона, Гей-Люссака, Авогадро, Лорана и Жерара, химики вновь возродили молекулярную гипотезу, а вместе с ней был снова поднят вопрос о строении молекул. Этот вопрос вытекал из тех теоретических представлений, которые начали развиваться в области органической химии в начале 19 в. Одной из первых таких теорий была *теория радикалов*, в которой делалась попытка обобщить накопленный в органической химии материал. Опираясь на известные факты, Лавуазье, а затем Берцелиус отмечали, что при химических превращениях органических веществ группы атомов могут переходить без изменения из одного соединения в другое, являясь как бы «сложными элементами» органической химии. Такие неизменяющиеся группы атомов были названы радикалами (от франц. radical — корень, основа).

Теория радикалов удерживалась некоторое время в науке благодаря работам, в результате которых были выделены различные вещества, содержащие один и тот же радикал. Особый интерес вызвала работа Либиха и Велера (1832 г.), в которой им удалось путем последовательного ряда реакций получить различные соединения, содержащие радикал бензоил: бензойную кислоту и ее соли, хлористый бензоил, амид бензойной кислоты, бензойный альдегид. Впоследствии были установлены многие другие ряды соединений, содержащих одинаковые радикалы.

Однако уже в тридцатых годах начали накапливаться факты, противоречащие представлению о неизменяемости радикалов при химических процессах. Со временем количество таких фактов увеличилось настолько, что химики вынуждены были отказаться от теории радикалов, на смену которой была выдвинута *теория химических типов*.

Все же теория радикалов на некотором этапе развития органической химии имела определенное положительное значение: она позволила систематизировать большое количество органических веществ; на ее основе удалось объяснить некоторые случаи изомерии (метамерии).

Теорию типов начал разрабатывать Дюма, который утверждал (1834 г.), что не отдельные радикалы, а тип химического соединения обуславливает его свойства. Типичными соединениями он считал воду и аммиак, в которых замена атомов водорода на углеводородные группы приводит к образованию различных спиртов, эфиров и аминов.

Эту теорию Дюма развили далее другие французские химики — Жерар и Лоран, назвав ее *унитарной теорией* в противовес дуалистической теории радикалов. К ранее установленным

типам воды и аммиака Жерар добавил еще тип водорода. Замещение атомов водорода различными углеводородными группами, которые Жерар называл остатками, давало возможность вывести большое количество различных органических соединений. В дальнейшем Жерар установил тождественность понятий — органический остаток и радикал. Таким образом в унитарной теории произошло в известной мере слияние теории радикалов и теории типов.

Унитарная теория также имела определенное прогрессивное значение, позволив открыть смешанные эфиры и некоторые новые классы соединений: многоатомные спирты, ангидриды кислот и др. Но уже в сороковых и начале пятидесятых годов стала обнаруживаться недостаточность системы Жерара для классификации органических соединений; она не была в состоянии объяснить существование изомеров. Кроме того, представления Жерара содержали и принципиальную ошибку, поскольку он не считал возможным делать какие-либо суждения о внутренней структуре молекулы. Так, Жерар отрицал возможность судить о строении вещества на основании его химических свойств. По мнению Жерара, химические свойства проявляются в результате изменения вещества, и следовательно, «химические признаки дают возможность знать только прошедшее и будущее вещества».

Для описания поведения молекулы в различных химических реакциях теория типов изображала одну и ту же молекулу с помощью различных формул, в зависимости от данной химической реакции. При этом ни одна из таких формул не рассматривалась сторонниками теории типов как отображающая действительное строение молекулы.

Таким образом, Жерар и его сторонники отвергали возможность познать расположение атомов в молекуле. В результате химики того времени занимались только классификацией органических соединений по унитарной системе.

В 1852 г. английский химик Франкланд ввел в химию новое понятие — *валентность*, — позволяющее выражать и вычислять связи между атомами в молекуле. Тем самым была поставлена очередная задача — создание теории строения химических соединений. Однако химики продолжали придерживаться унитарной теории и развивали ее далее. Даже такие видные и авторитетные химики Запада, как Кекуле и Кольбе, которые установили валентность углерода, а первый, кроме того, установил формулу бензола, оказались в плену авторитета Жерара и вслед за ним считали строение органических соединений недоступным познанию.

Таким образом, вопрос о внутреннем строении молекулы, т. е. вопрос о способе связи атомов в молекуле, поставленный еще Ломоносовым, не только не находил решения в добуtle-

ровских теориях, но и сама его постановка считалась ненаучной.

Совершенно противоположную точку зрения высказывал и защищал А. М. Бутлеров. Созданная им в 1861 г. *теория химического строения* впервые воссоздала атомистику Ломоносова в ее первоначальной целостности, объединив атомную гипотезу, молекулярное учение и принцип строения молекул.

В своих работах Бутлеров неоднократно подчеркивал, что каждая молекула обладает не только прошлым и будущим, но и определенным настоящим. При этом он подчеркивал, что исследование химических превращений вещества дает нам полную возможность установить внутреннее строение молекулы и отобразить его в формуле химического строения. Больше того, Бутлеров указывал на доступность практического воспроизведения данной молекулы не только в лабораторных, но и в производственных условиях.

Молекула, по Бутлерову, представляет собой частицу, в которой отдельные атомы связаны химическими взаимодействиями в определенном порядке. Этот порядок непосредственных химических взаимодействий атомов — порядок химической связи атомов в молекуле — является основой ее химического строения. Но теория химического строения не ограничивается рассмотрением только непосредственных химических взаимодействий атомов в молекуле. Одним из важнейших положений теории Бутлерова является вопрос о взаимном влиянии атомов и атомных групп, непосредственно не связанных химической связью. Наличие такого влияния, влияния другой категории, как выражался Бутлеров, накладывает определенный отпечаток на свойства любой химической связи в молекуле и на свойства молекулы в целом.

Из основного положения теории Бутлерова о существовании одного определенного химического строения для каждой молекулы в заданных условиях неизбежно следует положение о том, что химическое строение молекулы должно выражаться одной определенной формулой. Таким образом, ликвидировалась множественность формул для одного и того же вещества. Формула химического строения стала в теории Бутлерова образом реальной молекулы, отображением взаимных отношений входящих в нее атомов.

Начиная с 1862 г. Бутлеров усиленно работал над теоретическим развитием основных положений теории химического строения и над подтверждением ее экспериментальным материалом. В первую очередь он занялся выяснением причин изомерии углеводородных радикалов — явления, которое не могло быть объяснено всеми предыдущими теориями. Опираясь на свою теорию, Бутлеров предсказал, а затем синтезировал изомеры спиртов и предельных углеводородов.

Теория химического строения не только объясняла причины изомерии, но и давала возможность выводить формулы любых изомерных органических соединений.

В 1864 г. Бутлеров издал учебник органической химии, в котором последовательно провел новые воззрения через все разделы органической химии. Этот учебник оказал огромное влияние на дальнейшее развитие органической химии не только в России, но и за рубежом.

Теория химического строения, вносящая по мере ее развития ясность во все вопросы органической химии, имела исключительно большое значение и с середины шестидесятих годов прошлого столетия стала господствующей теорией.

Основные ее положения были революционными и надолго определили пути развития органической химии. Но, как всякое революционное открытие в науке, оно встретило ожесточенное сопротивление со стороны представителей старых, отживающих теорий и вынуждено было отстаивать свое право на жизнь в упорной борьбе. Еще при жизни Бутлерова против его теории выступали сторонники отжившей теории типов: во Франции главным противником теории Бутлерова был крупный экспериментатор, но плохой теоретик Бертло; в Германии против теории Бутлерова выступал Кольбе; в России основным и наиболее упорным противником теории химического строения был такой авторитетный ученый, как Н. А. Меншуткин. В 1878 г. он выступил на заседании Русского физико-химического общества с докладом, в котором пытался доказать, что объяснения причины изомерии на основе теории химического строения так же гипотетичны, как и представления, по его мнению, самой теории; для объяснения явлений изомерии он предлагал пользоваться только реакциями замещения, не внося в них представления о процессах, происходящих в действительности.

Однако уже в девяностых годах Н. А. Меншуткин резко изменил свое мнение и стал ярким пропагандистом теории химического строения.

Только глубоко материалистическая позиция Бутлерова дала ему возможность отразить нападки сторонников теории типов и доказать несостоятельность их воззрений.

Благодаря этому им была создана материалистическая теория в органической химии, верно отражающая объективно существующие, диалектические по своей природе законы органической химии.

Значение теории химического строения вышло далеко за пределы химии соединений углерода; ее принципы нашли применение и получили дальнейшее развитие и в неорганической химии, особенно в области комплексных соединений; она послужила прочным основанием для материалистического по-

нимания химических процессов, совершающихся в живой природе. На основе этой теории проводятся расшифровка и интерпретация многих данных при физических исследованиях химических соединений.

Исходные теоретические позиции А. М. Бутлерова послужили отправной точкой для дальнейшего развития теории органической химии. Они, прежде всего, позволили связать в единое целое огромную совокупность химических соединений, установить связи и взаимоотношения между ними, предсказать возможность получения и свойства огромного числа новых химических соединений и пути их синтеза.

Первым важнейшим направлением дальнейшего развития теории химического строения было развитие положения о взаимном влиянии непосредственно не связанных атомов в молекуле. Большую роль в этом вопросе сыграли работы ученика Бутлерова, выдающегося русского химика В. В. Марковникова. Эта проблема разрабатывалась затем целым рядом отечественных химиков, однако и в настоящее время она остается одной из актуальнейших проблем современной теории химического строения органических соединений.

Вторым важнейшим направлением развития теории химического строения явилось введение в химию пространственных представлений. В 1874 г. Вант-Гофф, а затем Ле-Бель впервые изложили теорию пространственного расположения атомов в молекуле органического соединения, лежащую в основе современной стереохимии. Идея пространственного расположения атомов в соединениях углерода была постепенно распространена на соединения других элементов и оказалась весьма плодотворной для объяснения особенностей строения различных классов соединений, в том числе комплексных.

Учение Бутлерова, продолженное Марковниковым, вместе с пространственными представлениями, развитыми Вант-Гоффом и Ле-Белем, может быть названо классической теорией химического строения органических соединений.

Дальнейшее развитие теории химического строения связано с важнейшими открытиями в физике, имевшими место на рубеже 19 и 20 вв. Открытие *электрона, рентгеновых лучей и радиоактивности* привело к развитию новых экспериментальных методов исследования: *спектроскопии, электронографии, атомной и молекулярной оптики*, а также соответствующих теоретических представлений современной физики и физической химии: *квантовой механики* и т. д. С помощью новых методов и теорий были достигнуты значительные успехи в исследовании строения атома и молекулы.

Они позволили уточнить геометрические параметры молекул, подтвердить представления химии о различии одинаково изображаемых связей. Было выявлено, что вследствие взаим-

ного влияния атомов не только химические, но и физические свойства, характеризующие одноименные связи в различных соединениях, могут быть различными. Такими характерными физическими свойствами ковалентных связей являются: энергия их образования, расстояние между центрами атомов, полярность и поляризуемость связей.

Применение новых методов исследования создает более отчетливое представление о химическом строении органических молекул.

Современная электронная теория в химии, разработанная на основе теории химического строения, по-новому освещает вопросы внутреннего строения молекул и взаимного влияния атомов и отдельных группировок, составляющих молекулу.

В настоящее время электронная теория ставит своей задачей выяснить физическое состояние не только «покоящейся» молекулы (вне химических воздействий на нее), но также и те состояния, через которые проходит молекула под влиянием реагентов. Таким образом, теория химического строения получает дальнейшее расширение в сторону представления о молекуле во время химических процессов.

Вершиной нового этапа в развитии современной атомистики явилось создание *квантовомеханической теории атома*. На базе теории атома удалось также развить квантовомеханическую теорию простейших молекул. Немецкими физиками Гайтлером и Лондоном с помощью приближенного квантовомеханического метода были вполне удовлетворительно рассчитаны энергия связи и равновесное межатомное расстояние в молекуле водорода. Их работа положила начало *квантовой химии*, являющейся новым, самостоятельным разделом физической химии. Развитие квантовой химии привело к более глубокому пониманию природы насыщенности и направленности валентностей, кратных связей и связей в молекулах ароматических соединений, междумолекулярных сил и других вопросов.

За последние годы во всех отраслях химии был накоплен новый огромный материал, требующий детального теоретического анализа и объяснения. Возникла задача дальнейшего развития теории химического строения, дальнейшей детализации и конкретизации ее положений с тем, чтобы она могла объяснить новые, ранее неизвестные свойства молекул и предсказать особенности в строении и химическом поведении многочисленных соединений, с которыми имеет дело современная химия.

Следует отметить, что отечественные и советские химики, опираясь в своей практической работе на учение Бутлерова, внесли большой вклад в дело развития идей Бутлерова, раз-

работки его учения и приложения этого учения к решению конкретных химических проблем.

К сожалению, усилия некоторых советских и зарубежных ученых длительное время были направлены по ложному пути. В основу своих научных исследований они положили теорию электронного резонанса Полинга, которая не принесла и не могла принести положительного решения вопросов. Недостаточность этой теории была вскрыта советскими учеными, и в настоящее время ею почти не пользуются.

Благодаря усилиям передовых ученых современная теоретическая химия идет по пути, указанному Бутлеровым. За последние десятилетия установлено строение и осуществлен синтез сложнейших природных веществ, имеющих первостепенное значение в жизни человека (алкалоиды, углеводы, гормоны); выяснено строение важных составных частей молекулы; интенсивно разрабатывается химия полимеров, красителей, лекарственных веществ; сделаны многие другие весьма важные открытия в области строения молекулы.

Советскими учеными внесен большой вклад в развитие мировой химической науки и проложены новые пути в ряде областей химии.

Вместе с тем в некоторых ее направлениях, в частности в области искусственных и синтетических волокон и пластических масс, наши ученые сделали еще мало и отстают от передовых ученых других стран.

На это отставание химической науки в нашей стране указал майский (1958 г.) Пленум ЦК КПСС, который поставил перед советскими учеными задачу всемерно развивать теоретические исследования в области полимеров с использованием новейших достижений физики и химии с тем, чтобы в ближайшие годы занять в этой области ведущее место в мире.

Конкретные задачи перед химической наукой поставлены также в решениях XXI и XXII съездов КПСС. В них подчеркнута настоятельная необходимость получения новых полимерных материалов и изделий из них. Для этого необходимо прежде всего решить задачу синтеза новых полимерных молекул. Эта задача, в свою очередь, требует разработки методов для определения размеров, форм и тончайших деталей строения больших молекул, а также решения целого ряда проблем теоретической химии.

---

## Глава II

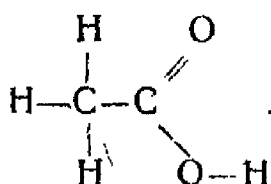
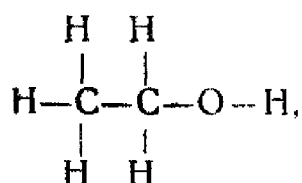
# ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ И МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛАХ

Как отмечалось выше, теория химического строения Бутлерова рассматривала молекулу как частицу, обладающую известным элементарным составом и определенным строением, т. е. вполне определенным порядком химических связей между атомами. Однако в те годы наука не располагала необходимыми данными о строении молекул, и кинетическая теория газов рассматривала молекулы как твердые упругие шарики. Такими представлениями можно ограничиться при рассмотрении многих свойств газов. Поэтому было введено понятие о размерах молекул и разработаны методы их определения.

В действительности, как теперь известно, молекулы представляют собой весьма сложные пространственные образования, в которых определенным образом расположены атомные ядра и электроны, обладающие суммарным объемом, намного меньшим объема молекулы. Естественно, что атомы в молекуле расположены на определенных расстояниях друг от друга, и молекула обладает определенной структурой.

Во многих работах Бутлеров высказывал мысль о том, что если соединение атомов в молекулу подчиняется какой-то закономерности, то свойства вещества должны находиться в зависимости не только от природы и от относительного количества атомов, вступающих в соединение, т. е. от *химического строения молекулы*, но и от относительного расположения атомов, т. е. от *структуры молекулы*.

Известно, что порядок, в котором атомы соединены между собой в молекулах, выражается в их *структурных формулах*, в которых связь между атомами изображается черточками. В качестве примера можно привести структурные формулы таких соединений, как этиловый спирт и уксусная кислота



Структурные формулы имеют большое значение для понимания целого ряда химических особенностей веществ. Однако они еще не дают действительного расположения атомов в пространстве, т. е. полного представления о геометрической форме молекул, о «геометрии молекул». Это было ясно Бутлерову и он не сомневался в возможности установить пространственную структуру молекулы, в то время как противники теории химического строения Кекуле и Кольбе выражали сомнение в такой возможности. Бутлеров это ясно выразил в следующих словах: «С мнением Кекуле, что положение атомов в пространстве нельзя представить на плоскости бумаги, едва ли можно согласиться; ведь выражается же положение точек в пространстве математическими формулами, и следует, конечно, надеяться, что законы, которые управляют образованием и существованием химических соединений, найдут когда-нибудь свое математическое выражение... Если же атомы действительно существуют, то я не вижу, почему, как думает Кольбе, должны быть тщетными все попытки определить пространственное расположение последних, почему будущее не должно научить нас производить подобные определения?»\*.

Последние слова Бутлерова полностью оправдались. Будущее действительно научило производить определение группировки атомов в пространстве, научило определять геометрическую форму молекул. Сначала чисто химическим путем, а впоследствии и путем математических расчетов, основанных на данных измерений физических свойств, оказалось возможным установить расположение атомов в пространстве и геометрическую форму молекулы.

Ясно, что для описания пространственной структуры молекулы, для раскрытия ее геометрии необходимо прежде всего знать пространственное направление валентностей, т. е. углы между валентными связями.

### МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ И УГЛЫ МЕЖДУ СВЯЗЯМИ В МОЛЕКУЛАХ

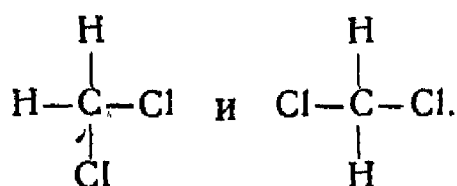
Первую попытку установить строение молекул органических соединений сделал сам Бутлеров, когда для объяснения некоторых случаев изомерии он высказал гипотезу о том, что валентности атома углерода направлены из центра к вершинам неправильного тетраэдра. Эта гипотеза (изложенная в работе «О сродстве многоатомных паев», 1862 г.) связывалась им с представлением о неравноценности четырех единиц сродства атома углерода. Однако из-за отсутствия доста-

---

\* А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. Изд. АН СССР, 1951, стр. 85—86.

точных данных Бутлеров оставил открытым вопрос о пространственном направлении валентностей углерода и дальше его не разрабатывал. Этот вопрос получил решение в работах Вант-Гоффа и Ле-Беля, которые в 1874 г. независимо друг от друга установили тетраэдрическую структуру соединений типа метана, основываясь на сопоставлении их физико-химических свойств.

Непосредственным фактом, вызвавшим такое заключение, было отсутствие изомеров у двухзамещенных производных метана. Если бы молекула метана была плоской, такой, какой она обычно изображается структурной формулой в теории химического строения, то у двухзамещенных метана должно было бы быть два изомера:



Но так как такие изомеры не обнаружены, то плоское строение молекулы метана отпадает. Оно может быть только трехмерным. В молекуле метана все четыре атома водорода совер-

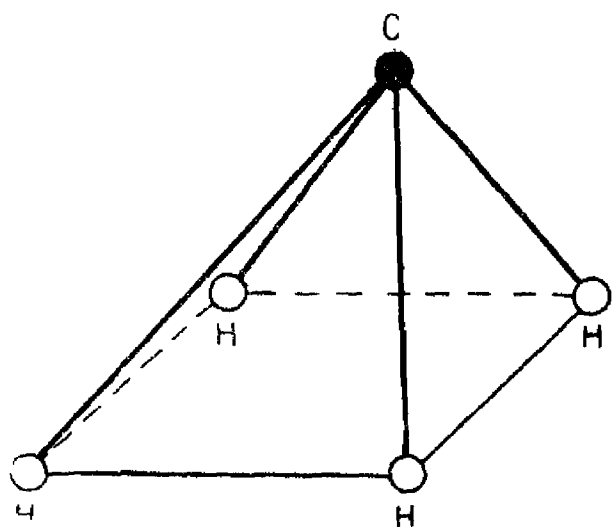


Рис. 1. Четырехгранная пирамида.

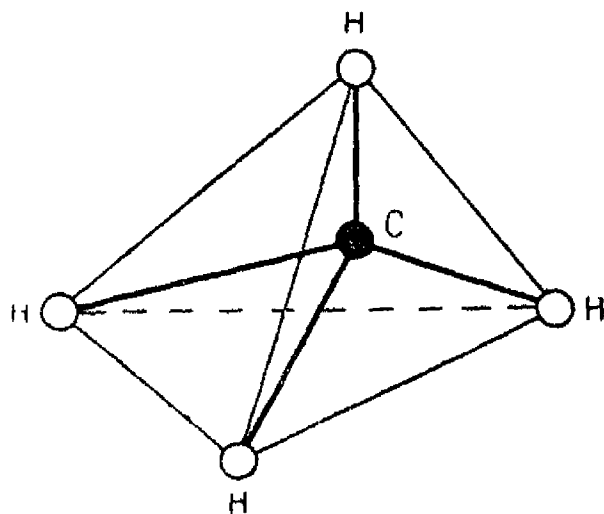


Рис. 2. Тетраэдр.

шенно одинаковы и симметрично расположены по отношению к углеродному атому, поэтому молекула может иметь только две пространственных геометрических формы: форму четырехгранной пирамиды (рис. 1), в вершине которой находится углеродный атом, а по углам квадратного основания водородные атомы, или форму правильного тетраэдра (рис. 2), в центре которого находится углеродный атом, а в вершинах — водородные атомы. Из этих возможных пространственных моделей молекулы метана модель четырехгранной пирамиды также отпадает, ибо и в этом случае у двухзамещенных производных метана должно было бы быть два изомера.

Следовательно, для молекулы метана возможно только одно пространственное расположение атомов в форме правильного тетраэдра. Только в этом случае два заместителя неизбежно занимают две соседние вершины, что исключает наличие изомерии.

Впоследствии для доказательства и определения пространственного расположения атомов в молекуле стали использовать различные физические и химические методы. В част-

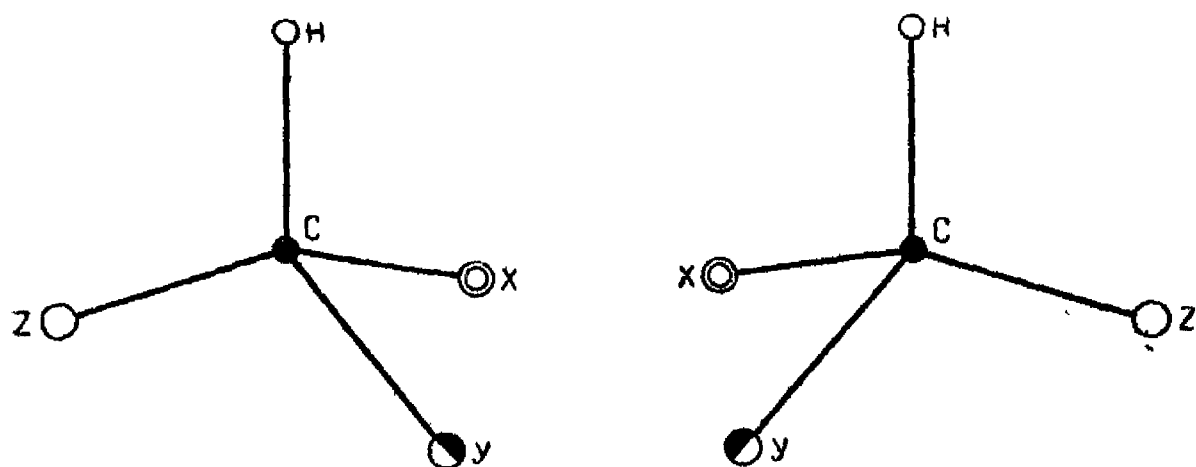


Рис. 3. Stereoизомерия у тризамещенных метана.

ности, одним из важнейших методов экспериментального обоснования пространственной направленности валентностей является *поляриметрия* — метод, основанный на изучении вращения плоскости поляризации. Именно с этим методом связано открытие *оптических изомеров* — веществ одинакового состава, но вращающих плоскость поляризации в противоположном направлении.

Простейшим примером оптической изомерии для молекул, имеющих тетраэдрическую структуру, является молекула метана с тремя различными замещающими водород атомами. Экспериментальные факты свидетельствуют, что молекулы типа  $\text{CHXYZ}$  существуют в двух стереоизомерных формах. Это возможно лишь при тетраэдрическом строении молекулы метана, ибо плоское или пирамидальное расположение атомов в пространстве требует большего числа стереоизомерных форм. Действительно, только при тетраэдрическом строении у молекулы возможны два таких расположения атомов, при которых одна молекула является как бы зеркальным изображением другой (рис. 3). Их нельзя совместить в пространстве ни при каком повороте. Такие молекулы различаются оптическими свойствами — они вращают в противоположные стороны плоскость колебаний поляризованного света.

Таким образом, изучение органических соединений, обладающих оптической активностью, привело к заключению о тетраэдрической направленности валентностей атома угле-

рода, о тетраэдрической модели метана, его производных и гомологов. Это означает, что угол между связями в таких молекулах должен быть равен углу между диагоналями правильного тетраэдра, т. е.  $109^{\circ}28'$ .

Убедительные доказательства тетраэдрической направленности четырех валентностей атома углерода в предельных углеводородах.

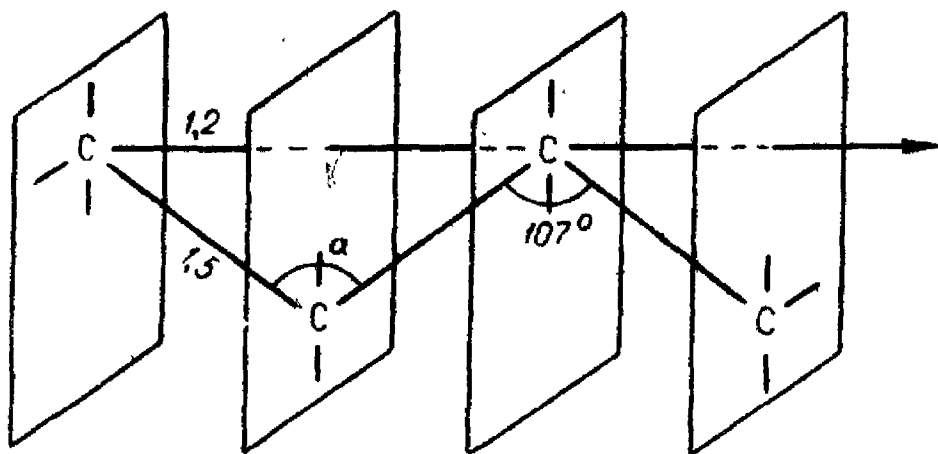


Рис. 4. Расположение атомов углерода в предельных углеводородах.

леводородах дают рентгенографические исследования нормальных углеводородов, молекулы которых имеют форму вытянутой цепочки. Эти исследования показывают, что расстояния между крайними плоскостями кристаллической решетки пропорциональны числу атомов С в молекуле: переход от одного гомолога к другому сопровождается изменением расстояния между крайними плоскостями на  $1,2 \text{ \AA}$ . Следовательно, расстояние между плоскостями кристаллической решетки, в которых расположены атомы углерода, равно  $1,2 \text{ \AA}$ . С другой стороны, известно, что расстояние между атомами углерода при алифатической связи равно  $1,5 \text{ \AA}$ , а не  $1,2 \text{ \AA}$ . Этот факт говорит о том, что атомы углерода в таких соединениях расположены не в линию, а зигзагообразно, образуя определенный угол  $\alpha$  между связями (рис. 4). Разделив расстояние между двумя соседними плоскостями кристаллической решетки на расстояние между атомами углерода, мы получим величину синуса половинного угла между связями С—С в молекуле углеводорода, а именно  $\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{1,2}{1,5} = 0,8$ . Отсюда угол между связями  $\alpha = 107^{\circ}$ . Практически этот угол равен углу между диагоналями правильного тетраэдра.

Другим не менее важным методом, доказывающим пространственное расположение атомов в молекуле, является метод исследования электрических свойств молекул\*. В этом отношении наиболее полно исследованы соединения азота, фосфора, кислорода и серы.

\* Физические основы этого метода излагаются в следующей главе.

В качестве примера можно привести молекулу воды. Ее структурная формула  $\text{H}—\text{O}—\text{H}$  показывает лишь, что в ней два атома водорода присоединены к атому кислорода. Но линейное строение молекулы воды не соответствует ее физическим и химическим свойствам. В частности, исходя из диэлектрических свойств воды, найдено, что ее молекула обладает значительным *дипольным моментом*. В силу этого необходимо признать, что молекула воды построена несимметрично. В противном случае ее дипольный момент равнялся бы нулю. Возможны два варианта несимметричного строения такой молекулы: прямолинейная форма с двумя неравноценными связями между атомом кислорода и водородными атомами  $\overset{+}{\text{H}}—\overset{-}{\text{O}}—\overset{+}{\text{H}}$  или угловая форма молекулы с двумя равноценными  $\text{O}—\text{H}$  связями  $\overset{+}{\text{H}} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \overset{-}{\text{O}} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \overset{+}{\text{H}}$ . В последнем случае мо-

мент получается от того, что электроны распределяются не симметрично относительно разнородных ядер, а ближе к одному из них, к кислороду. Поэтому центр всех отрицательных зарядов оказывается ближе к ядру кислорода, а центр всех положительных зарядов — ближе к обоим водородным ядрам.

Исследование этого вопроса говорит о том, что молекула воды имеет треугольное строение. Это значит, что валентности атома кислорода направлены под некоторым углом друг к другу. Изучение же таких трехатомных молекул, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  и некоторых других, показывает отсутствие у них дипольного момента. Следовательно, они имеют линейное строение.

Изложенные методы исследования молекул дали убедительный материал для доказательства пространственной направленности валентных связей. Что же касается валентных углов, то поляриметрия и измерение дипольных моментов позволяют определить их величину в лучшем случае лишь приблизительно.

Более точные данные о величине валентных углов в молекуле можно получить с помощью таких современных методов, как рентгено- и электроноструктурный анализ.

Но для описания пространственной структуры молекулы важно знать не только пространственное расположение атомов, но и расстояния между ними, точнее между молекулярными ядрами (атомными остатками). Это расстояние определяется тем *равновесным расстоянием*, на котором действующие между атомами в молекуле силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания. Равновесное расстояние, в свою очередь, в значительной степени зависит от характера химической связи атомов в молекуле. Как известно, на-

блюдается много различных видов химической связи, отличающихся и своей прочностью и некоторыми другими характерными признаками. Однако из всех возможных связей выделяются два крайних типа: *ионная* и *ковалентная связь*. Для них известны совершенно определенные расстояния между атомами в молекуле.

На прочность этих связей оказывают определенное влияние колебания атомов и вращение молекул. Однако это не изменяет определенности в межатомных расстояниях, ибо все изменения, связанные с внутримолекулярными движениями, могут быть учтены.

Как показали исследования, для каждой устойчивой молекулы существует такое взаимное расположение образующих ее атомов, которое отвечает минимуму потенциальной энергии молекулы. При этом каждая молекула характеризуется вполне определенными значениями валентных углов и межатомных расстояний, специфичными только для молекул данного вещества. Это означает наличие определенной связи между строением молекулы и ее свойствами. Однако для полной характеристики всех свойств молекулы оказалось необходимым знание целого ряда *молекулярных констант*, определяющих ее химическое и физическое поведение. К ним относятся такие константы, как дипольный момент, энергия диссоциации, частота собственных колебаний молекулы, расстояния между атомами в молекуле, углы между связями и др.

В различных главах курса мы познакомимся в той или иной степени с методами измерения многих молекулярных констант. В последней главе мы познакомимся также с квантовомеханической теорией химической связи атомов в молекуле, которая в настоящее время достигла значительных успехов. Являясь адекватной теорией микромира, квантовая теория дает возможность сколь угодно близко подойти к вычислению межатомных расстояний и энергий диссоциаций молекул с помощью электронных счетных машин.

Однако гораздо большую роль в настоящее время играют экспериментальные физические методы изучения молекул: спектроскопические и интерференционные (так называемые рентгено- и электроноструктурный) методы. Они позволяют определять свойства отдельных молекул и их характерные константы. С их помощью можно установить конфигурацию атомов в пространстве, межатомные расстояния, валентные углы, энергию диссоциации и возбуждения, электрические и магнитные моменты, частоты колебаний атомов и атомных групп в молекулах и другие константы.

С основными чертами современных физико-химических методов исследования молекул мы познакомимся на примере изучения межатомных расстояний в молекулах.

# СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИИ И МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ В МОЛЕКУЛАХ

К основным современным физико-химическим методам исследования структуры молекул относятся *спектрально-оптический, рентгено-, электроно- и нейтроноструктурный*. В осно-

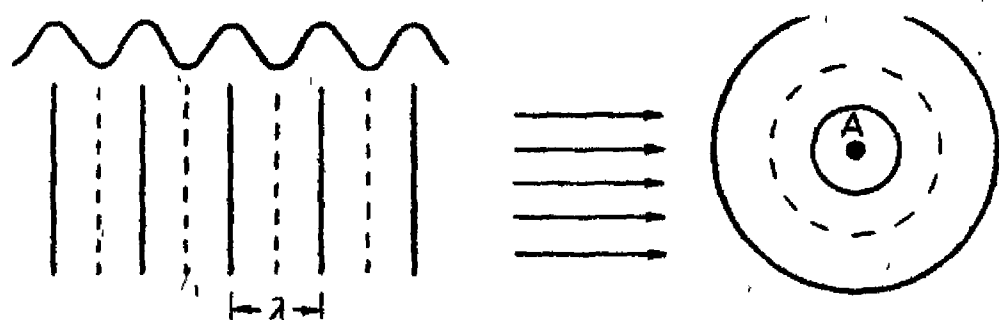


Рис. 5. Рассеяние света атомом.

ве этих методов лежат явления испускания, поглощения и рассеяния излучения молекулами вещества.

В общих чертах можно представить себе следующее. Под действием световой или рентгеновой волны электроны атома переходят в возбужденные энергетические состояния или, говоря языком классической физики, начинают колебаться и, колеблясь, испускают свет с частотой, равной частоте их собственных колебаний. Эти волны от различных электронов складываются по общим законам интерференции и дают картину рассеяния света.

Представим себе плоскую монохроматическую волну, падающую на водородный атом, находящийся в точке *A* (рис. 5). Изобразим эту волну как бы в плане, в виде сплошных и пунктирных линий. Сплошные линии представляют волновые гребни, а пунктирные линии — впадины между гребнями. Расстояние между каждыми двумя сплошными и пунктирными линиями равно длине волны падающего излучения.

Так как волна падает на отдельную частицу, способную колебаться, то последняя придет в состояние вынужденного колебания той же частоты и испустит шаровую волну той же длины, что и у падающего света. Эта шаровая волна будет постепенно распространяться по всем направлениям.

Таким образом, благодаря водородному атому в точке *A* определенная часть первичного излучения рассеивается.

Интенсивность рассеянных волн *I* зависит от интенсивности падающего света *I*, угла  $\Theta$  между направлением падающей волны и направлением распространения рассеянного света и от расстояния *R* между атомом и точкой наблюдения. Теория приводит к такой формуле:

$$I = I_0 \frac{F^2 e^4}{R^2 m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2}.$$

где  $e$  и  $m$  — соответственно заряд и масса электрона,  $c$  — скорость света. Величина  $F$  — так называемый *атомный фактор* — зависит от числа и расположения электронов в атоме. Значение этого фактора определяется эмпирически или теоретически — квантовомеханическим расчетом. Атомный фактор имеет тем большее значение, чем больше электронов содержит

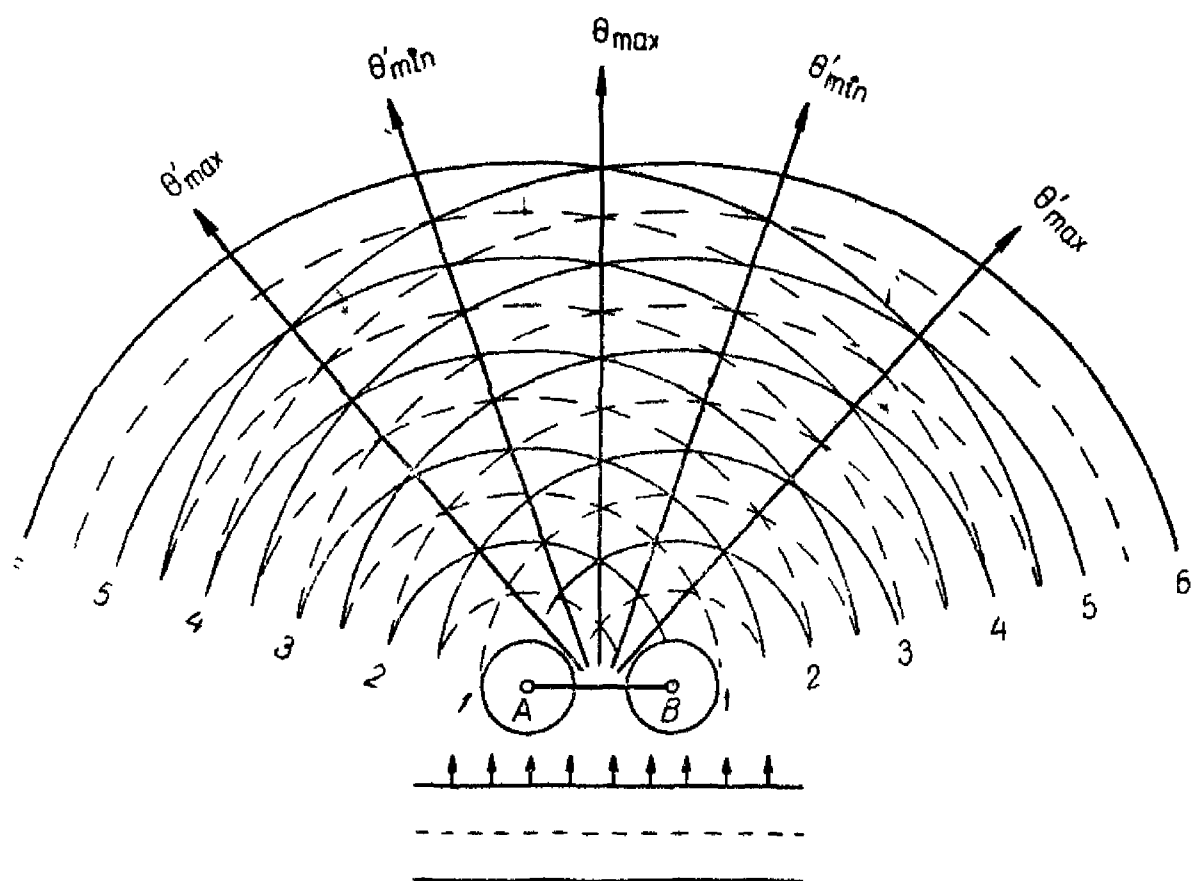


Рис. 6. Рассеяние света молекулой.

атом. Следовательно, тяжелые атомы рассеивают лучи сильнее, чем легкие. Аналогичная картина наблюдается и в том случае, когда свет падает одновременно на два или несколько объектов, способных колебаться и находящихся во время опыта на определенном расстоянии друг от друга.

Представим себе, например, вместо атома водорода молекулу водорода, атомы которой расположены в совершенно определенных точках пространства  $A$  и  $B$  (рис. 6). Два электрона молекулы водорода под влиянием первичной волны испускают вторичную шаровую волну. Следовательно, общая интенсивность света, исходящего от молекулы, будет определяться сложением обеих элементарных шаровых волн — их *интерференцией*. Как известно, максимальная интенсивность интерференционного света наблюдается в том направлении, где накладываются волновые гребни от обеих шаровых волн. Как видно из рис. 6, наложение осуществляется прежде всего в направлении, совпадающем с направлением падающего света. Это будет луч интерференции, составляющий с пада-

ющим лучом угол  $\Theta_{\max} = 0$ . Но складываться могут не только вторые, или третьи, или четвертые и т. д. волновые гребни от обеих шаровых волн. Наложение третьего гребня волны от электрона *A* на второй гребень волны от электрона *B* также дает усиление интерференционного излучения.

Если принять во внимание, что наложение третьего гребня волны *A* на второй гребень волны *B*, четвертого на третий и т. д. происходит под одним и тем же углом  $\Theta'_{\max}$  к направлению падающего света, то и в этом направлении будет максимальная интенсивность интерференционного излучения. То же самое будет наблюдаться и под некоторым другим углом  $\Theta''_{\max}$ , отвечающим наложению четвертого гребня волны *A* на второй гребень волны *B*, пятого на третий и т. д.

Между направлениями с максимальной интенсивностью интерференционного излучения имеются также такие направления, в которых интерференционный свет обладает минимальной интенсивностью. Эти направления под углом  $\Theta_{\min}$  к направлению падающего луча определяются местом совпадения гребня волны *A* с соответствующей впадиной волны *B*, что приводит к погашению волн.

Таким образом, если вдоль дуги круга с молекулой в его центре поместить фотографическую пленку и фотографировать рассеянный свет, то на пленке появятся чередующиеся светлые и темные кольца, расстояния между которыми позволяют определять межатомные расстояния в молекуле.

Таков принцип исследования строения молекул в газах. То обстоятельство, что в действительном опыте облучению подвергается большое количество молекул, находящихся к тому же в непрерывном хаотическом движении, не меняет дела. Происходит лишь сглаживание интерференционной картины, которая, однако, сохраняется вполне достаточной для *фотометрирования*\*.

Следует, однако, отметить, что изложенным методом удобнее определять межатомные расстояния в молекулах с помощью рентгеновых лучей, т. к. в их рассеянии главную роль играют внутренние электроны, лучше всего характеризующие положение атома в молекуле. Что же касается световых лучей, то они в значительной степени усложняют картину, т. к., во-первых, воздействуют главным образом на внешние электроны атома и молекулы, и, во-вторых, в процессах поглощения, испускания и рассеяния света молекулой наряду с электронами участвуют и ядра.

---

\* Фотометрирование — сравнение сил света различных источников с эталонными. В данном случае фотометрирование представляет собой сравнительную оценку почернений фотопленки в разных местах рентгенограммы.

Поэтому световая волна используется для изучения многих молекулярных констант и, в частности, для определения расстояния между атомами методом *молекулярной спектроскопии*, которому будет посвящена специальная глава.

Каким же образом фотография рассеянных рентгеновых излучений позволяет решать вопрос о межатомных расстояниях?

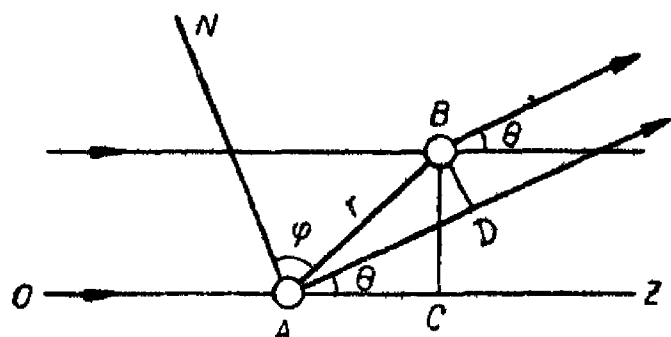


Рис. 7. К выводу формулы (II. 1).

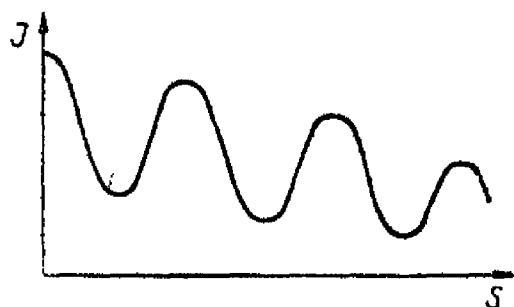


Рис. 8. Интенсивность рассеянных лучей.

В основе расчета дифракционной картины (*рентгенограммы*) лежит закон распределения интенсивности рассеянных излучений по углам рассеяния.

Пусть луч с длиной волны  $\lambda$  распространяется вдоль оси  $Z$  (рис. 7) и рассеивается молекулой  $AB$  под углом  $\theta$  к направлению падающего луча.  $AN$  — биссектриса угла  $OAB$ . Разность путей волн, рассеянных атомами  $A$  и  $B$ , равна

$$\Delta = AD - AC = 2r \cos \varphi \cdot \sin \frac{\theta}{2},$$

где  $r$  — межатомное расстояние в молекуле  $AB$ . Если атомные факторы атомов  $A$  и  $B$  равны  $F_1$  и  $F_2$ , то интенсивность рассеянного излучения в данном направлении можно рассчитать из такой формулы:

$$I = I_0 \frac{1}{R^2} \left( F_1^2 + 2F_1F_2 \cos \frac{2\pi\Delta}{\lambda} + F_2^2 \right) \frac{e^4}{m^2c^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}. \quad (\text{II. 1})$$

Это выражение получено при рассмотрении рассеяния от одной молекулы. Для окончательного расчета надо усреднить полученное значение  $I$  по всем ориентациям молекул.

Для многоатомной молекулы теория дает более сложное выражение  $I$ , зависящее от атомных факторов всех атомов и от всех межатомных расстояний.

Если воспроизвести графически полученную зависимость интенсивности рассеяния от угла рассеяния или, что удобнее,

от фактора  $S = \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$  для какой-либо определенной молекулы, то получится кривая, изображенная на рис. 8. Как показано на рис. 8, интенсивность рассеяния при удалении от

падающего луча проходит через ряд размытых максимумов и минимумов. Поэтому дифракционная картина, фиксируемая на фотопленке, представляет собой систему концентрических колец переменной интенсивности.

Таким образом, концентрические кольца на фотопленке, их интенсивность и взаимное расположение зависят от длины волны, расстояния между атомами, а также от расстояния между рассеивающим объектом и фотопленкой. Следовательно, зная расстояние  $R$ , длину волны луча и радиусы интерференционных колец, можно получить значения внутримолекулярных расстояний.

Для расшифровки рентгенограммы обычно пользуются методом проб и ошибок, который заключается в следующем:

На основании стереохимических опытных данных создается одна из возможных форм для данной молекулы с определенными межатомными расстояниями. Затем для предположительной формы молекулы по уравнению (II.1) рассчитывается зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла  $\theta$  и строится теоретическая кривая. На этом же чертеже наносится экспериментальная кривая распределения интенсивности по углу  $\theta$ , получаемая в результате фотометрирования рентгенограммы. Изменяя масштаб параметра  $S$  на теоретическом графике и подбирая значения  $r$ , пытаются совместить обе кривые. Если интенсивности и относительное расположение интерференционных максимумов на кривых совпадают, то выбор молекулярной модели был правильным. Невозможность совмещения теоретической и экспериментальной кривых указывает на неправильность выбранной модели молекулы.

В этом и заключается в общих чертах *рентгеноструктурный анализ* молекулы. Однако он обладает целым рядом недостатков. Первый его недостаток касается длины волны рентгеновых лучей. Несмотря на то, что эта длина соизмерима с размерами атомов и молекул, она все же больше их. В силу этого атомы обладают сравнительно малой рассеивающей способностью по отношению к рентгеновым лучам.

Другой недостаток рентгеноструктурного анализа связан с самой методикой получения рентгенограмм. Для получения ясной рентгенограммы рентгеновые лучи должны быть однородными. Монохроматизация пучка рентгеновых лучей достигается пропусканием его через соответствующий фильтр. В результате фильтрования интенсивность пучка значительно ослабляется.

Оба недостатка метода рентгеноструктурного анализа приводят к тому, что рассеянный свет дает слабое освещение фотопластины, и для получения рентгенограмм требуется

длительная экспозиция, которая измеряется несколькими часами. Ясно, что это связано со значительным неудобством и приводит к недостаточно отчетливым изображениям.

Этих недостатков нет в другом современном методе исследования молекулы — в электроноструктурном методе, в основе которого лежит рассеяние электронов молекулами изучаемого вещества.

Известно, что волновыми свойствами обладает не только свет, но и электрон. Согласно уравнению де-Бройля,

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (\text{II.2})$$

длина электронной волны тем меньше, чем больше скорость электрона.

Электронам, получившим свою кинетическую энергию в результате прохождения разности потенциалов порядка десятков вольт, соответствуют длины волн в несколько *ангстрем*, т. е. такие электронные волны должны вести себя подобно рентгеновым. Начиная с 1927 г., когда в опытах Девисона и Джермера волновые свойства электронов впервые проявились в виде дифракционной картины, было поставлено много опытов по рассеянию электронных пучков. Теоретические исследования показали, что причина рассеяния электронов молекулами исследуемого вещества несколько отличается от причины рассеяния рентгеновых лучей. Если рассеяние рентгеновых лучей является результатом взаимодействия волны и электронов, образующих электронную оболочку атомов и молекул, то в рассеянии электронов принимает участие, главным образом, поле ядра атома.

Несмотря на это, внешние проявления рассеяния рентгеновых лучей и электронов выражаются тождественным образом, подчиняясь почти одним и тем же закономерностям: и в том и в другом случае в результате рассеяния получается дифракционная картина, представляющая собой систему концентрических интерференционных колец с чередующейся интенсивностью.

Поэтому в основе расчета дифракционной картины (*электрограммы*) электронного рассеяния лежит тот же закон распределения интенсивности рассеянных излучений по углу рассеяния, что и в случае рассеяния рентгеновых лучей.

Выведенная теорией формула для интенсивности рассеянных электронов отличается главным образом тем, что в нее, помимо атомных факторов, входит атомный номер в периодической системе, вместо скорости света — скорость электронов и вместо длины рентгеновой волны — длина де-бройлевских волн, т. е. длина фазовой волны движущегося электрона (II. 2).

Таким образом, способ расшифровки дифракционной картины в электроноструктурном методе тот же, что и в рентгеноструктурном анализе. Преимущества же электроноструктурного метода весьма ощутимы. Первое преимущество этого метода заключается в том, что ядра атомов обладают гораздо большей рассеивающей способностью по отношению к электронам, чем электроны по отношению к рентгеновым лучам, а также в том, что электронные пучки по самой сути метода их получения являются в достаточной мере монохроматическими и не нуждаются поэтому, в специальной фильтрации. Они, как известно, получаются путем прохождения катодных лучей через ускоряющее поле с определенной разностью потенциалов. Все это приводит к тому, что рассеянные пучки электронов обладают значительной интенсивностью, и для их фотографирования достаточно экспозиция в десятые доли секунды.

Вторым преимуществом электроноструктурного метода является возможность работать при низких давлениях паров изучаемых веществ. Интенсивность освещения и в этом случае оказывается достаточной для получения ярких электронограмм.

Это преимущество становится особенно ощутимым, когда изучению подвергаются вещества с небольшой упругостью паров или легко разлагающиеся в парообразном состоянии при обычных температурах. Третьим преимуществом электроноструктурного метода является возможность находить расположение таких атомов в молекулах, которые почти не рассеивают рентгеновы лучи из-за малого числа электронов.

В настоящее время, наряду с рентгеноструктурным и электроноструктурным методами исследования, все более широкое применение находит метод нейтронографии. Нейтроны — элементарные частицы (с массой, равной массе протона), лишенные заряда. Скорость движения медленных нейтронов  $10^5$ — $10^6$  см/сек. Такой скорости движения нейтронов отвечают длины волн порядка ангстрема или десятых долей ангстрема. В силу этого медленные нейтроны обладают большой проникающей способностью и не поглощаются даже в довольно толстых слоях металла. Эта особенность нейтронов вместе с тем фактом, что они рассеиваются ядрами, приводит к тому, что атом водорода рассеивает нейтроны почти так же, как и атомы тяжелых элементов. Этим создается возможность определять положение атомов водорода в кристаллах, что совершенно недоступно другим методам.

В некоторых случаях наблюдается существенное различие в рассеивании медленных нейтронов близкими по атомным номерам металлами. Это позволяет изучать внутреннее строение сплавов, состоящих из таких металлов.

Метод дифракции нейтронов был с успехом применен для исследования строения кристаллических и жидких металлов; для изучения структуры стекла и льда. Появляются также работы по нейтронографии газов. Нет сомнения, что метод нейтронографии будет широко использован для изучения структуры отдельных молекул.

В последние десятилетия для решения ряда сложных проблем органической химии с большим успехом пользуются также методом *спектроскопии ядерного магнитного резонанса*.

### **ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИИ И МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЯХ**

Исследование пространственного строения молекул, а также других их свойств позволяет установить ряд общих закономерностей, имеющих очень большое значение для химии и физики.

Рассмотрим прежде всего те закономерности, которые имеют место в геометрической конфигурации, т. е. в валентных углах. В основе этих закономерностей лежит прочно установленный факт определенной направленности валентностей.

Исторически этот факт впервые был установлен при изучении органических соединений. Выяснилось, что четыре валентности атома углерода образуют между собой углы правильного тетраэдра, т. е.  $109^{\circ}28'$ . Больше того, громадный фактический материал, относящийся к различным проявлениям физико-химических свойств соединений углерода, свидетельствует о стремлении атома углерода сохранять постоянным значение угла между валентными связями в различных соединениях. Особенно наглядно это выступает при рентгено- и электроноструктурных измерениях расстояния между атомами Cl в молекулах  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Результаты этих измерений показывают, что при замене атома хлора атомом водорода расстояние Cl—Cl изменяется сравнительно мало. Это свидетельствует о стремлении к сохранению постоянного значения угла между валентными связями атома углерода, а, следовательно, — к сохранению тетраэдрической их направленности.

Такая же направленность валентных связей наблюдается и у атомов других элементов. В настоящее время этот факт получил объяснение в квантовомеханической теории направленных валентностей. Установлено, что электронное облако в большинстве случаев неравномерно распределяется в пространстве вокруг ядра атома; у электронов, находящихся в разных квантовых состояниях, максимальная плотность облака расположена в направлениях, составляющих определенный

угол между собой. Эти квантовомеханические представления вместе с предположением о том, что химическая связь образуется электроном в том направлении, в котором расположена наибольшая часть его облака, дают объяснение фактам определенной направленности валентностей атома в пространстве, постоянства угла валентности.

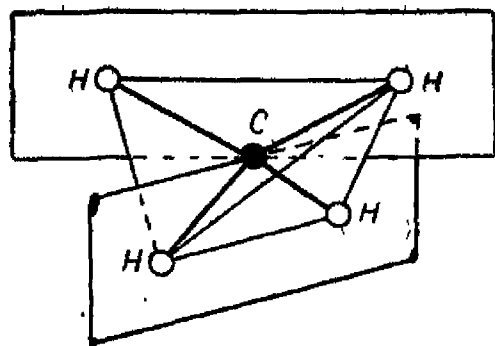


Рис. 9. Расположение атомов в молекуле метана.

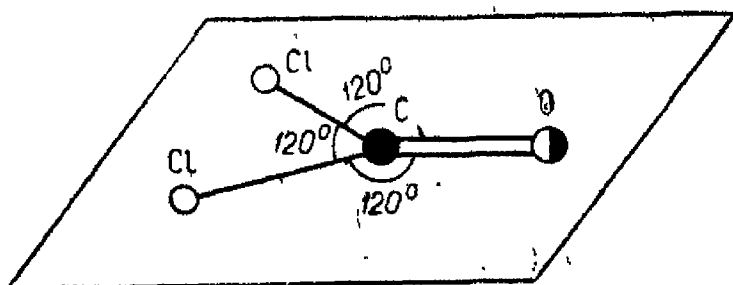


Рис. 10. Плоское строение молекул с двойной связью.

Из направленности валентных сил и общих свойств валентных электронов вытекают следующие основные закономерности, имеющие место при образовании органических соединений.

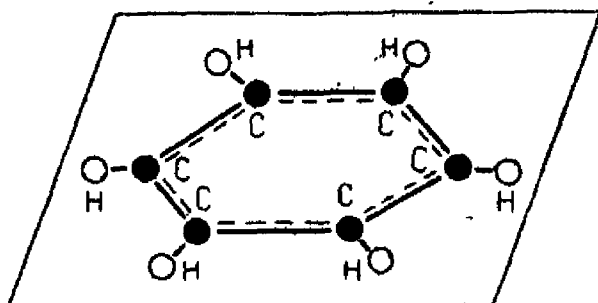
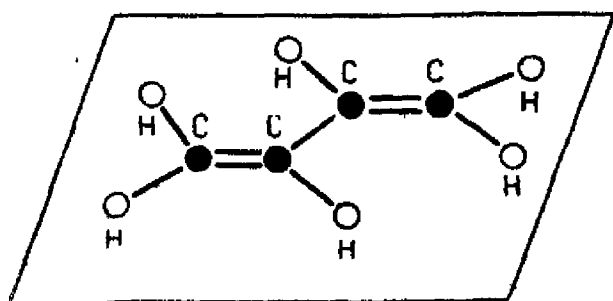


Рис. 11. Плоское строение молекул с сопряженными связями.

1. Если атом углерода непосредственно связан с четырьмя другими атомами, то последние располагаются в вершинах тетраэдра, центром которого является атом углерода. Отсюда следует, что любые две пары из четырех связей атома углерода лежат во взаимноперпендикулярных плоскостях. Например, строение молекулы метана можно изобразить так, как это представлено на рис. 9.

2. Если атом углерода непосредственно связан с тремя другими атомами, то последние расположены в одной плоскости с атомом углерода. Или, другими словами, единичные связи, соседние с двойной связью, лежат с ней в одной плоскости и образуют между собой и с двойной связью углы в  $120^\circ$  (рис. 10). Таким строением обладают молекулы  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CSCl}_2$  и им подобные, а также этилен  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  и др. В од-

ной плоскости лежат любые системы сопряженных связей типа бутадиена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , а также ароматические циклические соединения типа бензола (рис. 11).

3. Если атом углерода непосредственно связан с двумя другими атомами, то последние располагаются на одной прямой с атомом углерода, по обе его стороны (рис. 12). Такое расположение атомов наблюдается у молекул типа углекис-



Рис. 12. Линейное строение молекул.

лого газа  $\text{CO}_2$ , ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ , синильной кислоты  $\text{HCN}$  и др. Причем плоскости двух соседних двойных связей взаимно перпендикулярны. Так, молекула аллена имеет строение, изображенное на рис. 13.

Таким образом, во всех случаях наблюдается удивительная устойчивость направленности валентных связей углерода в пространстве. При всем многообразии органических

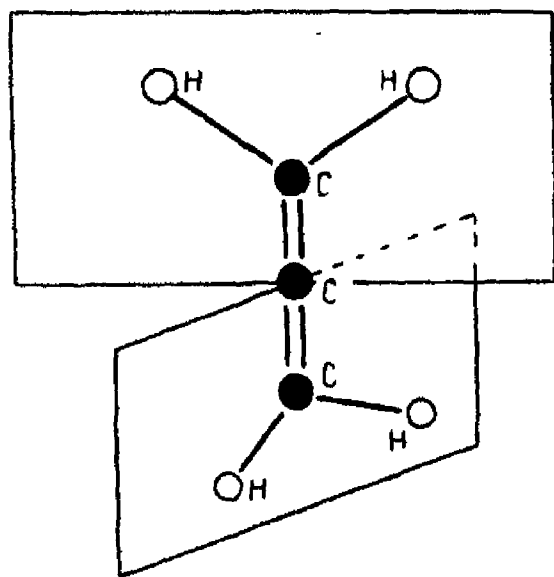


Рис. 13. Строение молекулы аллена.

соединений число осуществляющихся типов геометрической конфигурации органических молекул не превышает трех. При этом оказывается, что указанные конфигурации не зависят от природы атомов, связанных с атомом углерода, и строения остальной части молекулы.

Направленность валентностей определяет пространственное строение и молекул неорганических соединений. Наиболее подробно исследованы соединения кислорода, серы, азота и фосфора. Замеченные здесь

закономерности сводятся к тому, что углы между связями в их гидридных и галогенидных соединениях составляют  $90^\circ$ .

Однако закономерности, вытекающие из направленности валентностей, могут нарушаться и в большинстве случаев нарушаются. Иногда это связано с такой совокупностью всех связей в молекуле, при которой валентные углы, вытекающие из теории направленных валентностей, становятся неосуществимыми. Это имеет место в так называемых напряженных соединениях. Так, например, вместо тетраэдрического в

циклопропане угол составляет всего  $60^\circ$ , в циклобутане —  $90^\circ$ , в цикlopентане —  $108^\circ$  (рис. 14) и т. д.

Чаще всего нарушения закономерностей связаны со стерическими препятствиями — со взаимным отталкиванием несвязанных атомов. Эти нарушения затрагивают исключительно направленность связей и не изменяют геометрического строения молекулы. Так, в молекулах воды, аммиака

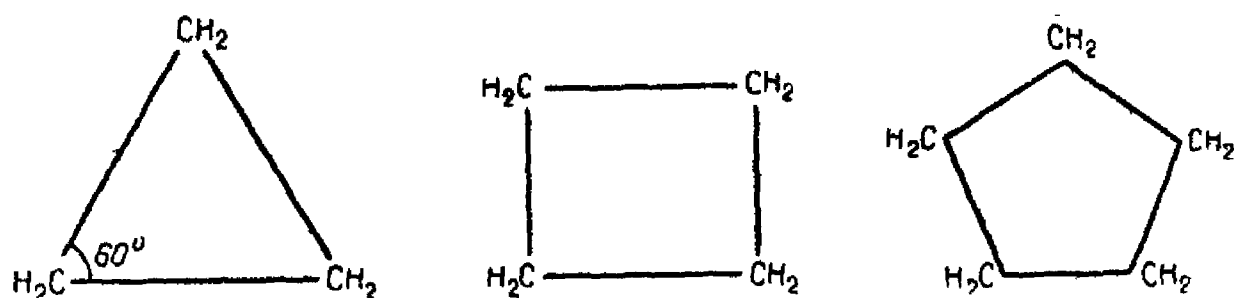


Рис. 14. Строение циклических углеводородов.

и им подобных две соседние связи атомов О и N образуют друг с другом углы не в  $90^\circ$ , а в  $100\text{--}116^\circ$ . В галоидозамещенных углеводородах, подобных  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и т. д., углы  $\text{ClCCl}$  несколько превышают тетраэдрический.

Определенные закономерности наблюдаются и в межатомных расстояниях в молекулах. Внимательное рассмотрение результатов определения внутримолекулярных расстояний показывает, что при образовании молекулы из атомов действует целый ряд закономерностей, особенно отчетливо

Таблица I

Внутримолекулярные расстояния

Молекула	$r, \text{\AA}$	Молекула	$r, \text{\AA}$	Соединения	Связь	$r, \text{\AA}$
$\text{Li}_2$	2,670	$\text{Na}_2$	3,07	$\text{LiH}$	$\text{Li—H}$	1,593
$\text{C}_2$	1,31	$\text{P}_2$	1,88	$\text{BeH}$	$\text{Be—H}$	1,340
$\text{N}_2$	1,094	$\text{S}_2$	1,84	$\text{BH}$	$\text{B—H}$	1,226
$\text{O}_2$	1,204	$\text{Cl}_2$	1,983	$\text{CH}$	$\text{C—H}$	1,12
$\text{F}_2$	1,45			$\text{CH}_4$	$\text{C—H}$	1,09
				$\text{NH}$	$\text{N—H}$	1,04
				$\text{NH}_3$	$\text{N—H}$	1,01
				$\text{OH}$	$\text{O—H}$	0,979
				$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O—H}$	0,972

выступающих в случае соединений из более легких элементов (второго и третьего периода периодической таблицы).

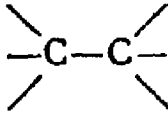
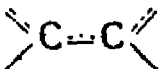
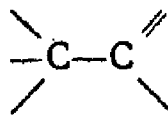
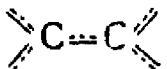
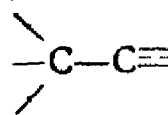
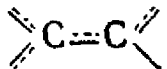
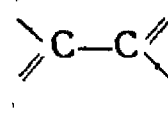
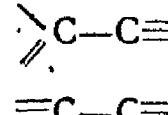
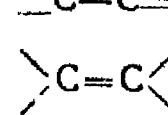
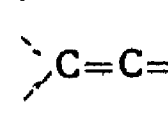
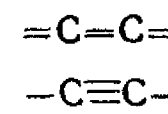
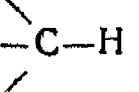

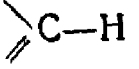

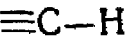
Эти закономерности можно проследить на некоторых соединениях, представленных в таблицах 1, 2.

Во-первых, как видно из таблицы 1, в двухатомных молекулах элементов второго периода в ряду Li—F величина расстояния между атомами, максимальная в молекуле Li<sub>2</sub>, убывает с увеличением атомного номера, проходя через минимум у азота. В таком же направлении, как известно, изменяется прочность молекул. Молекула Li<sub>2</sub>, связанная ординарной связью, является наименее прочной молекулой, а молекула азота с тройной связью — наиболее прочной. Аналогичная связь между величиной  $r_0$  и прочностью молекулы наблюдается и в других периодах.

Во-вторых, в случае водородных соединений в первых периодах имеет место такое же закономерное уменьшение расстояния в каждом периоде. Это, по-видимому, обусловлено уменьшением размеров атомов, связанных с водородом, и увеличением прочности молекулы.

Таблица 2

Межатомные расстояния, характерные для связей С—С и С—Н разных типов связи

Тип связи	$r_0, \text{Å}$	Тип связи	$r_0, \text{Å}$
	$1,54 \pm 0,03$	 Бензольное ядро	$1,39 \pm 0,03$
	$1,52 \pm 0,03$	 Графит	$1,42 \pm 0,02$
	$1,46 \pm 0,02$	 Нафталин	$1,41 (?)$
	$1,47 \pm 0,02$	Связи С—Н	
	$1,42 \pm 0,03$		
	$1,37 \pm 0,03$		
	$1,34 \pm 0,02$		
	$1,32 \pm 0,02$		1,094
	$1,29 \pm 0,03$		1,07
	$1,20 \pm 0,03$		1,06

В-третьих, можно отметить приблизительное постоянство расстояния между данной парой атомов в различных соединениях. Это особенно отчетливо выступает в расстояниях между углеродными атомами (табл. 2). Они остаются практически неизменными в самых разнообразных органических молекулах, но изменяются с изменением характера связи между углеродными атомами, с изменением ее кратности. Так, ординарной связи отвечает  $r_1 = 1,5 \text{ \AA}$ , двойной связи —  $r_2 = 1,3 \text{ \AA}$  и тройной —  $r_3 = 1,2 \text{ \AA}$ .

Более внимательное изучение многочисленных органических соединений, даже в рамках углеводов, показывает, однако, что это постоянство расстояния между углеродными атомами в пределах данной связи только приблизительное. На самом деле оно зависит от характера соседних связей, но в пределах определенной совокупности ближайших связей постоянство действительно сохраняется.

Критическое рассмотрение огромного экспериментального материала позволило В. М. Татевскому разбить все связи между углеродными атомами C—C и между атомами углерода и водорода C—H в углеводородах на несколько типов, в пределах которых длина связей сохраняет постоянство с точностью до  $0,02\text{--}0,03 \text{ \AA}$ .

Такое же постоянство расстояния между данной парой атомов наблюдается и в других классах соединений.

В-четвертых, расстояния в связях A—B молекул типа  $AB_2$  с достаточной точностью могут быть представлены как средние арифметические из расстояний A—A и B—B:  $r_{A-B} = \frac{1}{2}(r_{A-A} + r_{B-B})$ . Например,  $r_{O-O} = 1,20 \text{ \AA}$ ,  $r_{H-H} = 0,74 \text{ \AA}$ . Отсюда

$$r_{O-H} = \frac{0,74 + 1,20}{2} = 0,97 \text{ \AA},$$

что совпадает с опытным значением в молекуле  $H_2O$ .

Отмеченные выше закономерности позволяют чисто формально приписать каждому атому определенный радиус.

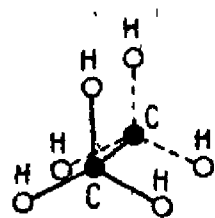
Таким образом, основные закономерности в геометрической конфигурации и межатомных расстояниях сводятся к постоянству угла между валентными связями и постоянству расстояний между атомами в молекулах. Постоянный угол валентности углеродного атома вместе с постоянством межатомных расстояний являются фундаментальными принципами стереохимии углерода, играющими ведущую роль в современных исследованиях структуры органических соединений. Стереохимия, в свою очередь, помогает химическому исследованию, ибо, не зная геометрического, пространственного строения молекул, нельзя предугадать всех их свойств, их поведение при разнообразных химических реакциях.

## ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЫ И ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ

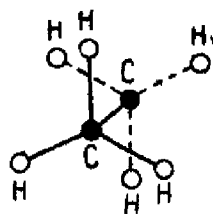
Согласно классической теории химического строения, молекула представляет собой динамическую систему, составные части которой находятся в непрерывном внутреннем движении. В частности, в многоатомных молекулах одна группа атомов имеет возможность вращаться относительно другой вокруг химической связи между ними. Например, в молекуле этана  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  одна метильная группа может вращаться относительно другой вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$ .

Представление о свободном вращении частей молекулы вокруг единичных связей лежит в основе классической стереохимии, причем о наличии такого вращения говорят многие факты.

Однако более подробное исследование физико-химических свойств веществ и, в частности, термодинамическое исследование показывает, что внутреннее вращение в молекулах обычно не является свободным: повороты вокруг простой связи требуют определенной затраты энергии. Следовательно, внутреннее вращение всегда в той или иной степени заторможено, оно характеризуется определенной потенциальной энергией, зависящей от угла поворота. Рассмотрим для примера молекулу этана. При вращении метильных групп относительно друг друга они могут периодически занимать два крайних положения, которые можно изобразить таким образом:



Цис-форма.



Транс-форма.

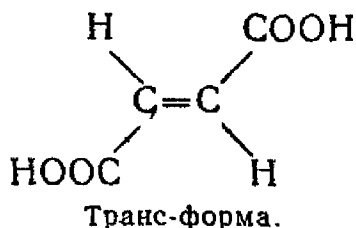
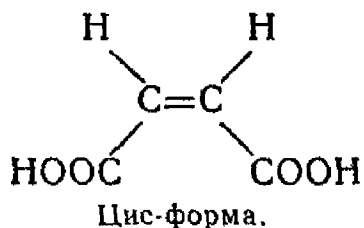
Из законов симметрии следует, что одна из них является *цис-конфигурацией*, а другая — *транс-конфигурацией*.

Исследование термодинамических свойств этана показывает, что разность энергий этих конфигураций составляет 2750 кал/моль. Спектроскопические и другие данные свидетельствуют о том, что более устойчивой, т. е. обладающей меньшим запасом энергии, является транс-конфигурация молекулы. Для свободного перехода молекулы из одной формы в другую, очевидно, нужна энергия не меньше 2750 кал/моль. Если рассчитать средний запас тепловой энергии молекулы, приходящийся на внутреннее вращение вокруг одной связи, то окажется, что он равен  $RT$ , что при

$T = 300^\circ \text{ К}$  составляет около 600 кал/моль, т. е. почти в пять раз меньше, чем потенциальная энергия внутреннего вращения. Таким образом, для перехода из транс- в цис-форму необходимо преодолеть некоторый потенциальный барьер.

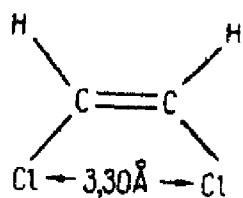
Почему же цис- и транс-форма этана обладают разным запасом потенциальной энергии? Почему транс-форма энергетически более выгодна? Большая устойчивость транс-конфигурации есть результат взаимного отталкивания атомов водорода двух метильных групп. В цис-форме атомы водорода находятся на самом близком расстоянии друг от друга (2,26 Å), отталкивание максимальное, потенциальная энергия максимальная. По мере удаления атомов водорода друг от друга взаимное отталкивание быстро убывает и в транс-форме (расстояние между Н-атомами 2,37 Å) достигает минимума. Естественно, чем дальше друг от друга будут метильные группы, тем в меньшей степени будет сказываться взаимное отталкивание атомов водорода на свободное вращение внутри молекулы. Поэтому в случае диметилацетилена  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  вращение оказывается практически свободным (расстояние между Н-атомами 3,48—3,59 Å). Напротив, в тетраметилметане  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  вращение заторможено сильнее, чем в этане.

В еще большей степени заторможено вращение одной части молекулы относительно другой вокруг двойной связи. Торможение вращения и здесь приводит к возникновению цис- и транс-изомерии. Поворот вокруг двойной связи при обычных условиях настолько сильно заторможен, что цис- и транс-изомеры этиленовых соединений могут быть выделены химическим путем как индивидуальные соединения. Например, известны две ненасыщенные двухосновные карбоновые кислоты, являющиеся стереоизомерами, т. е. способные вращать плоскость поляризации в противоположных направлениях. Это малеиновая кислота с цис-конфигурацией и фумаровая кислота с транс-конфигурацией атомов и атомных групп.

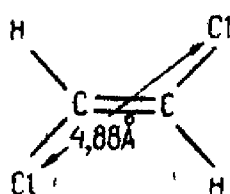


Они отличаются не только оптическими, но и другими физическими, а также химическими свойствами. Малеиновая кислота плавится при  $130^\circ$ , а фумаровая — при  $287^\circ$ . Первая из них легко растворима в воде и является более сильной кислотой, вторая труднорастворима в воде и менее активна.

Другой пример. 1,2-дихлорэтилен  $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ , так же как и 1,2-дихлорэтан может существовать в двух формах:



Цис-форма.



Транс-форма.

Эти формы были выделены в чистом виде и оказались отличными по своим физическим и химическим свойствам. Различное расположение атомов в цис- и транс-дихлорэтилене было доказано с помощью электронографического измерения межатомных расстояний. Установлено, что в цис-дихлорэтилене расстояние между атомами хлора равно  $3,30 \text{ Å}$ , а в транс-дихлорэтилене —  $4,88 \text{ Å}$ . Для превращения одного изомера в другой нужно, очевидно, повернуть группу  $\text{CHCl}$  вокруг связи  $\text{C} = \text{C}$  на  $180^\circ$ . Для этого требуется значительная энергия, порядка нескольких десятков килокалорий на 1 моль.

### Глава III

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Электрические, магнитные и оптические свойства молекул определяются поведением электронов и положительных ядер молекул в электромагнитном поле — статическом поле, возникающем между заряженными пластинами конденсатора или полюсами магнита — и переменном поле световых и радиоволн.

Электромагнитные свойства молекул неразрывно связаны с их строением, что дает возможность его исследовать. В частности, рассмотренные нами закономерности в химическом строении и геометрической конфигурации молекул проявляют определенную периодичность по группам периодического закона Д. И. Менделеева. Как показала квантовая химия, эта периодичность, так же как и периодичность химических и физических свойств элементов, обусловлена повторяемостью структуры электронной оболочки атома и молекулы. Таким образом, периодичность имеет место только в тех явлениях, в которых принимает участие электронная оболочка атомов и молекул.

Наличие многослойной электронной оболочки, а следовательно, и *электрическая структура* молекул, доказаны самыми разнообразными теоретическими и экспериментальными приемами. Наиболее наглядным доказательством электрической структуры молекул служат их электрические свойства. Они проявляются либо в *ионизации молекул*, т. е. в возникновении электрически заряженных свободных молекулярных ионов, положительных и отрицательных, либо в *поляризации молекул* в электрическом поле. Кроме того, об электрическом строении молекул свидетельствует наличие у многих из них электрических и магнитных моментов, накладывающих определенный отпечаток не только на их поведение в электромагнитных полях, но и на взаимодействия.

При изучении электрических свойств молекул мы ограничимся рассмотрением их поляризации и дипольных моментов.

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВА В ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Поляризация относится к числу важнейших свойств атомов и молекул. Проявления ее чрезвычайно многообразны. С ней связаны диэлектрические и оптические свойства вещества. Поляризация молекул имеет весьма существенное значение для их геометрии и энергетики. Она позволяет выяснять многие вопросы строения молекулы, как ее симметрию в целом, так и наличие в ней тех или иных характерных групп и связей, их взаимное расположение. Поляризуемостью молекул обусловлены поляризация рассеянного света и явление двойного лучепреломления. Поляризационные силы имеют значение при взаимодействии молекул.

Когда говорят о поляризации вещества, имеют в виду *диэлектрики*, т. е. вещества, не проводящие электрический ток. Рассмотрим поведение диэлектрика в постоянном электрическом поле.

Основной макроскопической постоянной, характеризующей свойства диэлектрика в статическом электрическом поле, является диэлектрическая проницаемость. Чтобы понять физический смысл этой величины, обратимся к конденсатору, т. е. к системе двух разноименно заряженных проводников, разделенных диэлектриком. Отношение заряда конденсатора к разности потенциалов его пластин называют *емкостью конденсатора*. Известно, что емкость конденсатора зависит от природы вещества, помещенного между пластинами конденсатора. Если в вакууме конденсатор имеет емкость  $C_0$ , то в присутствии вещества она увеличивается в  $\epsilon$  раз, создается емкость

$$C = \epsilon C_0, \quad C = \frac{\epsilon}{\gamma} \quad (\text{III.1})$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость вещества, характеризующая его природу. Для газов она немногим превосходит единицу, для жидкостей меняется в широких пределах — от 1,05 для жидкого гелия и 1,56 для жидкого воздуха до 79,5 для воды и  $\sim 95$  для синильной кислоты ( $25^\circ\text{C}$ ).

Чем объясняется увеличение емкости конденсатора в присутствии диэлектрика? Прежде всего поляризацией диэлектрика. Так как молекулы состоят из положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов, то под действием внешнего электрического поля в молекулах происходит смещение отрицательных и положительных зарядов в противоположные стороны (рис. 15 а). Такие изменения в молекулах вещества называются *деформационной поляризацией молекул*. Однако под действием поля в диэлектрике происходят и другие изменения, а именно: моле-

кулы ориентируются в пространстве в соответствии с его направлением (рис. 15, б). Происходит так называемая *ориентационная поляризация* вещества. Другими словами, под действием внешнего электрического поля отдельные молекулы диэлектрика и все вещество в целом поляризуются. Поляризация диэлектрика приводит к тому, что электрическое

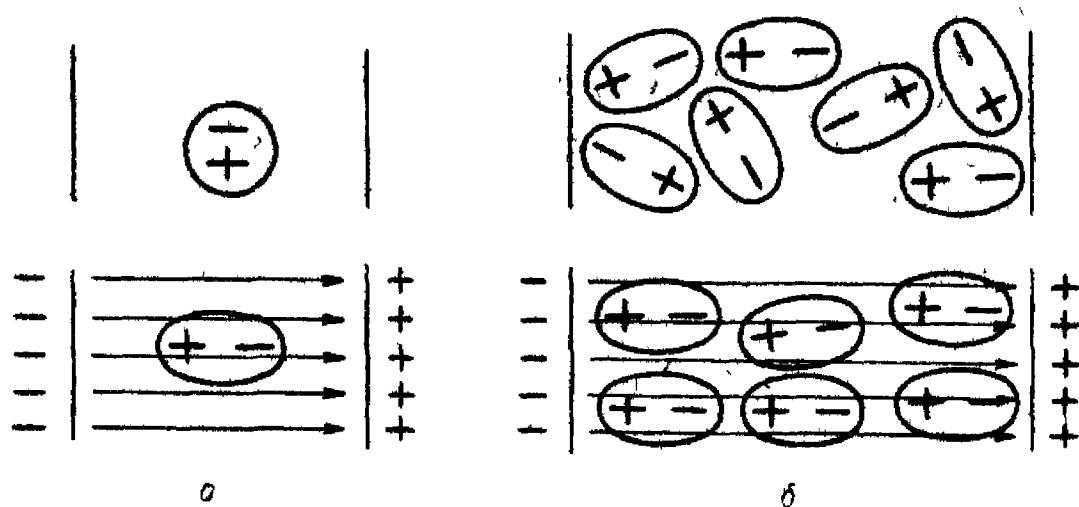


Рис. 15. Поляризация молекул в постоянном электрическом поле:

а — деформационная, б — ориентационная.

поле между пластинами конденсатора ослабляется, емкость его увеличивается.

Таким образом, диэлектрическая проницаемость вещества показывает, во сколько раз увеличивается емкость конденсатора в результате поляризации диэлектрика, помещенного между его пластинами.

Известно, что существует два типа веществ, различающихся своим поведением в электростатическом поле. К первому типу относятся вещества, состоящие из одноатомных, симметричных двухатомных молекул, а также большинство углеводородов. Их диэлектрическая проницаемость не зависит от температуры. Напротив, для веществ второго типа наблюдается резкая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры: с ростом температуры их диэлектрическая проницаемость падает. Кроме того, диэлектрическая проницаемость веществ второго типа, как правило, значительно больше, чем у веществ первого типа. Ко второму типу относятся многие известные соединения, в частности  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ , галогензамещенные углеводороды и т. д.

Теория диэлектриков первого типа в общих чертах сводится к следующему. Система, состоящая из равных положительного и отрицательного зарядов  $e$ , находящихся на расстоянии  $l$  друг от друга, называется *электрическим диполем*.

Электрический диполь характеризуется направленной величиной дипольного момента\*.

$$\mu = el. \quad (\text{III. 2})$$

Если данное образование состоит из нескольких положительных и нескольких отрицательных зарядов, то сначала определяются центры всех положительных зарядов — полюс положительных зарядов и всех отрицательных зарядов — полюс отрицательных зарядов. В формулу (III.2) в этом случае подставляется суммарный заряд такого полюса и величина расстояния между полюсами. Поляризованная молекула представляет собой электрический диполь, состоящий из двух полюсов зарядов. При этом следует иметь в виду, что под действием внешнего электрического поля в молекуле возможны двоякого рода изменения, приводящие к возникновению электрического диполя.

Прежде всего под влиянием электрического поля происходит смещение электронов относительно ядер. Кроме того, электрическое поле может изменить относительное расположение самих ядер, и тогда необходимо учитывать смещение ядер относительно электронной оболочки. Смещение положительно заряженных ядер происходит в направлении, противоположном смещению электронов, и на значительно меньшее расстояние. Так как оба эти изменения дополняют друг друга, то общая или деформационная поляризация молекулы складывается из *электронной* и *ядерной поляризации*. Деформационная поляризация зависит как от природы молекулы, так и от интенсивности внешнего электрического поля. Чем больше интенсивность поля, тем в большей степени поляризуется молекула. Таким образом, величина момента *наведенного диполя* прямо пропорциональна напряженности электрического поля

$$\mu_p = \beta E. \quad (\text{III. 3})$$

Коэффициент пропорциональности характеризует способность электрических зарядов молекулы смещаться под действием поля и называется *коэффициентом поляризации*. Он равен дипольному моменту, индуцируемому в молекуле электрическим полем, напряженность которого равна единице.

Так как в результате поляризации в молекулах вещества возникает дипольный момент, который в свою очередь определяет величину диэлектрической проницаемости данного вещества, то между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью диэлектрика должна существовать однозначная

---

\* В соответствии с физической теорией электричества, вектор, отвечающий дипольному моменту, имеет направление от минуса к плюсу.

связь. Эту связь выявили Мосотти (1850 г.) и Клаузиус (1879 г.) в созданной ими теории диэлектриков. В общих чертах математическая сторона их теории сводится к следующему.

Под действием поля внутри конденсатора в молекулах диэлектрика индуцируются диполи, которые в свою очередь становятся источниками поля, направленного в противоположную сторону. Следовательно, напряженность поля внутри диэлектрика  $E$  должна складываться из напряженности поля заряда на обкладках конденсатора  $E_0$  и напряженности поля индуцированных диполей, равной, согласно теории электричества, —  $4\pi M$ , где  $M$  — электрический момент единицы объема ( $1 \text{ см}^3$ ). Таким образом,

$$E = E_0 - 4\pi M. \quad (\text{III. 4})$$

$E_0$  — поле, которое создали бы заряды на обкладках конденсатора при отсутствии диэлектрика. Благодаря диэлектрику создается поле с меньшей напряженностью  $E$ . Так как емкость конденсатора при этом возрастает в  $\epsilon$  раз, то напряженность поля, очевидно, уменьшается во столько же раз, т. е.

$$E = \frac{E_0}{\epsilon} \text{ или } E_0 = \epsilon E. \quad (\text{III. 5})$$

Из (III. 4) и (III. 5) получаем

$$E = \epsilon E - 4\pi M \text{ или } E = \frac{4\pi}{\epsilon - 1} M. \quad (\text{III. 6})$$

Однако нельзя считать, что на отдельную молекулу внутри диэлектрика действует только поле самого конденсатора. Она находится, прежде всего, под действием поля, создаваемого молекулами, ее окружающими. Таким образом, на отдельную молекулу диэлектрика действует некоторое эффективное поле, складывающееся из напряженности поля внутри диэлектрика  $E$ , создаваемого зарядами на обкладках конденсатора и зарядами на границах диэлектрика, и поля, обусловленного действием ближайших окружающих молекул. Исходя из теории электричества, можно показать, что для совершенно беспорядочно расположенных молекул, удаленных друг от друга на расстояния, значительно превышающие размеры молекул, эффективное поле, действующее на отдельную молекулу, имеет напряженность

$$E_{\text{эфф}} = E + \frac{4\pi}{3} M. \quad (\text{III. 7})$$

Именно это поле индуцирует дипольный момент в каждой мо-

лекуле). Следовательно, вместо (III. 3), учитывая (III. 7), нужно записать

$$\mu_p = \beta \left( E + \frac{4\pi}{3} M \right). \quad (\text{III. 8})$$

Если в  $1 \text{ см}^3$  содержится  $N_1$  молекул с дипольным моментом  $\mu_p$ , то его электрический момент будет равен  $M = N_1 \mu_p$ , откуда

$$\mu_p = \frac{M}{N_1}. \quad (\text{III. 9})$$

Сопоставляя уравнения (III. 6), (III. 8) и (III. 9), находим

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \beta = p. \quad (\text{III. 10})$$

Полученное уравнение связывает диэлектрическую проницаемость вещества с поляризуемостью отдельных его молекул. Это один из вариантов уравнения Клаузиуса—Мосотти.

Величина  $p$  называется *удельной поляризацией*. Чаше пользуются другим вариантом этой формулы. Если умножить обе части ее на объем 1 грамм-молекулы  $V = \frac{M}{d}$ , где  $M$  — молекулярный вес вещества, а  $d$  — его плотность, то получим следующее уравнение:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_1 \beta \frac{M}{d}.$$

В силу того, что  $N_1 \frac{M}{d} = N_A$  есть число Авогадро, получаем

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \beta = P. \quad (\text{III. 11})$$

Величина  $P$  носит название *молекулярной поляризации*, которая уже не зависит от числа молекул в единице объема, но зависит от молекулярной постоянной — поляризуемости молекул. Она состоит из электронной и ядерной поляризации, что можно записать так:

$$P = P_{\text{эл}} + P_{\text{яд}}.$$

Таким образом, измерение диэлектрической проницаемости и плотности вещества позволяет вычислить коэффициент поляризации, а по формуле (III. 3) — наведенный дипольный момент молекулы.

К сказанному следует добавить, что определенная таким путем поляризуемость характеризует лишь *изотропные мо-*

лекулы, т. е. такие молекулы, электронная поляризуемость которых во всех направлениях одинакова. Однако многие молекулы обладают *анизотропностью*. Для таких молекул величина  $\beta$  представляет собой лишь средний коэффициент поляризации молекулы.

Несколько иначе ведет себя вещество в переменном поле.

Если поведение вещества в электростатическом поле характеризуется диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , то поведение его в переменном электрическом поле, в частности в поле световой волны, характеризуется *показателем преломления*  $n$ .

Дело в том, что электромагнитное поле обычного видимого света вызывает поляризацию, обусловленную только смещением электронов. Частота колебаний видимого света порядка  $10^{15}$  циклов в сек. На такую частоту могут реагировать только электроны. Ядра же, обладающие значительно большей массой, не успевают перемещаться с такой скоростью, и ядерная поляризация в этом случае не возникает. Таким образом, изучение поведения молекулы в видимом свете позволяет определять поляризуемость, обусловленную только смещением электронов. Однако для расчета поляризации необходимо знать диэлектрическую проницаемость, а она измеряется в переменных полях, частота которых очень мала по сравнению с частотой света.

Поэтому для вычисления электронной поляризации используют вместо диэлектрической проницаемости показатель преломления вещества для видимого света. Как показал Максвелл, диэлектрическая проницаемость равна квадрату показателя преломления в данной среде луча, длина волны которого бесконечно велика  $\epsilon = n_{\infty}^2$ .

Подставляя в формулу Клаузиуса—Мосотти  $n_{\infty}^2$  вместо  $\epsilon$ , получаем эквивалентную ей формулу Лорентца—Лоренца

$$\frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \beta = R,$$

в которой молекулярная поляризация выражена через показатель преломления луча бесконечной длины волны.

Обычно это выражение применяется к лучам видимого света, т. е. конечной длины волны:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \beta = R. \quad (\text{III. } 12)$$

Определяемая этой формулой величина  $R$  называется *молекулярной рефракцией*, которая не тождественна молярной поляризации; она характеризует только ту часть поляризации вещества, которая обусловлена смещением электронов в молекулах, т. е. равна  $R_{эл}$ . Но показатель

преломления, а следовательно, и рефракция несколько изменяются с длиной волны, и поэтому можно рассчитать молекулярную поляризацию, исходя из измерений показателя преломления, если величину рефракции экстраполировать к  $\lambda \rightarrow \infty$ .

Следовательно, оказалось возможным на основании измерений показателя преломления рассчитывать электронную поляризацию вещества.

Что касается ядерной поляризации, то ее определение представляет большие трудности. Так как частота колебания ядер лежит в инфракрасной области, то определение ядерной поляризации сводится к измерению показателя преломления в инфракрасной части спектра. Однако, как показали измерения, ядерная поляризация, как правило, невелика, она составляет незначительную долю общей поляризации (5—8%) и поэтому при расчетах ее а priori считают равной 5% от общей поляризации.

Так, например, если общая деформационная поляризация таких молекул, как этиловый эфир, толуол, бензол, гексан, равна соответственно 23,0, 33,7, 26,7 и 30,5  $\text{см}^3$ , то их ядерная поляризация равна всего 3,2, 0,9, 0,55, и 0,26  $\text{см}^3$ . Так обстоит вопрос с поляризацией веществ первого типа в переменном электрическом поле.

Из всего сказанного следует, что поляризуемость  $\beta$  непосредственно характеризует свойства молекулы. Кроме того, она позволяет рассчитать радиус молекулы, так как связана с размерами ее электронного облака. Это следует из физического смысла поляризуемости и из размерности ее.

Действительно, согласно (III. 3)  $\beta = \frac{\mu_\beta}{E}$ . Но  $[\mu] = \text{заряд} \times$

$\times \text{расстояние}$ , а  $[E] = \frac{\text{заряд}}{(\text{расстояние})^2}$ . Отсюда

$$[\beta] = \frac{\text{заряд} \times \text{расстояние}}{\text{заряд}} \times (\text{расстояние})^2 = [L]^3.$$

Поэтому поляризуемость, а следовательно, и молярная поляризация и молярная рефракция измеряются в  $\text{см}^3$ .

Легко показать, что коэффициент поляризации  $\beta$  имеет порядок куба радиуса атома или молекулы, т. е.  $(10^{-8})^3$ . Для этого упростим выражение (III. 11) следующим образом. Так как диэлектрическая проницаемость у газов близка к единице, а именно: имеет значение в среднем 1,0001—1,001, то разность  $\epsilon - 1$  имеет порядок  $10^{-4}$ — $10^{-3}$ , а сумма  $\epsilon + 2 \approx 3$ . Кроме того, для газов при нормальных условиях грамм-молекулярный объем  $\frac{M}{d} = 22\,400 \text{ см}^3$ . Поэтому (III. 11)

можно переписать так:  $\frac{10^{-3}}{3} \cdot 22\,400 \approx 2,54 \cdot 10^{24}\beta$ , откуда  $\beta \approx 10^{-24} \text{ см}^3 = (10^{-8})^3$ . Рассчитав по формуле (III. 11) или (III. 12) коэффициент поляризации молекулы, мы тем самым определяем ее объем, а следовательно, и радиус.

Благодаря такой простой связи между объемом молекулы и ее поляризуемостью можно полагать, что молярная поляризация  $P$  должна быть близка к величине объема всех молекул в моле вещества, и с ее помощью можно определить радиус молекулы. В целом ряде случаев это оправдывается.

В таблице 3 приведены для ряда веществ значения радиусов молекул, рассчитанные, исходя из диэлектрической проницаемости (поляризации), показателя преломления (рефракции), и для сравнения даны радиусы, полученные из уравнения Ван-дер-Ваальса.

Таблица 3

Молекулярные радиусы

Газ	$(\epsilon-1) \cdot 10^3$	$(n^2-1) \cdot 10^3$	Молекулярный радиус в Å		
			$r_\epsilon$	$r_n$	$r_v$
Водород	0,264	0,272	0,92	0,93	1,25
Аргон	—	0,560	—	1,18	1,46
Хлор	—	1,436	—	1,62	1,65
Азот	0,581	0,581	1,20	1,20	1,42
Этилен	1,25	1,35	1,54	1,58	1,30
Вода	4,0	0,51	2,27	1,14	1,08
Аммиак	6,18	0,75	0,76	1,30	1,14
Метиловый спирт	6,0	1,20	2,60	1,52	1,45

Из этой таблицы видно, что для целого ряда веществ результаты расчетов, исходя из поляризации и рефракции, практически совпадают, и вычисленные радиусы молекул очень близки к тем, которые получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса. Но для таких веществ, как вода, аммиак, спирты и многих других, вычисленные радиусы по поляризации и рефракции заметно разнятся между собой. Это является результатом того, что поляризация таких веществ значительно выше их рефракции.

Кроме того, выяснилось, что у первой группы веществ поляризация не зависит от температуры, у второй же группы

эта зависимость значительная и вполне определенная. Так, у аммиака поляризация при  $19^{\circ}\text{C}$  равна  $57,57 \text{ см}^3$ , а при  $192,8^{\circ}\text{C}$  —  $39,59 \text{ см}^3$ .

### ПОСТОЯННЫЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ МОЛЕКУЛЫ

Чем же объясняется различие в свойствах веществ двух указанных типов? Почему поведение веществ второго типа противоречит теории Клаузиуса—Мосотти?

Ответ на эти вопросы дал Дебай (1912 г.) в своей теории диэлектриков. Согласно этой теории, в молекулах веществ первого типа все отрицательные и положительные заряды расположены таким образом, что центр всех положительных зарядов — полюс положительных зарядов — совпадает с центром отрицательных зарядов — с отрицательным полюсом. Следовательно, в отсутствие электрического поля эти молекулы не имеют дипольного момента, они неполярны. Под действием электрического поля в молекулах возникает деформационная поляризация, в силу чего к неполярным веществам вполне применима теория Клаузиуса—Мосотти.

Вещества второго типа состоят из молекул, у которых центры всех положительных и всех отрицательных зарядов не совпадают и в отсутствие внешнего электрического поля. Такие молекулы обладают постоянным, жестким, дипольным моментом, они являются полярными. Под действием электрического поля в молекулах произойдет деформационная поляризация в соответствии с их поляризуемостью, дипольный момент молекул увеличится. Однако самым важным следствием действия поля на полярные молекулы является стремление ориентировать диполи в направлении поля. Вследствие этого возникает ориентационная поляризация, которая не укладывается в рамки теории Клаузиуса—Мосотти.

Во-первых, ориентационная поляризация является следствием изменений, происходящих не в отдельной молекуле, а в веществе в целом, что и приводит к повышенным значениям молекулярного радиуса. Во-вторых, ориентационная поляризация значительно больше деформационной, в силу чего общая поляризация таких веществ значительно больше их рефракции. И, наконец, в-третьих, ориентационная поляризация зависит от температуры, ибо тепловое движение молекул нарушает их ориентацию под действием поля, и чем выше температура, тем меньше ориентационная поляризация. Полная ориентация (так называемая поляризация насыщения), наступающая при полной параллельности всех диполей, достигается лишь в очень сильных полях или при очень низких температурах.

Математическая обработка этой теории позволила Дебая вместо уравнения Клаузиуса—Мосотти вывести для молярной поляризации такую формулу:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left( \beta + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (\text{III. 13})$$

Первый член правой части уравнения совпадает с уравнением Клаузиуса—Мосотти — это деформационная поляризация. Второй член соответствует поляризации, ориентирующей диполи, и передает наблюдающуюся обратную зависимость поляризации от температуры. Только когда постоянный дипольный момент молекулы  $\mu = 0$ , уравнение Дебая превращается в уравнение Клаузиуса—Мосотти. Очевидно, что величина  $\mu^2/3kT$  играет здесь роль *ориентационной поляризуемости*. Действительно, легко показать, что эта величина, так же как и деформационная поляризуемость, имеет размерность объема.

$$[\mu] = [e] [l] = g^{1/2} \cdot \text{см}^{3/2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см},$$

$$[kT] = g \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-2}.$$

Следовательно,

$$\left[ \frac{\mu^2}{kT} \right] = \text{см}^3.$$

Необходимо отметить, что ориентационная поляризация имеет место и у веществ первого типа, ибо в результате деформационной поляризации в молекулах возникает наведенный момент. Однако ориентационная поляризация неполярных молекул ничтожна по сравнению с общей их поляризацией, в то время как у полярных молекул она является преобладающей. Так, если у бензола, толуола и гексана на долю ориентационной поляризации приходится соответственно всего  $0,9 \text{ см}^3$  из  $26,7 \text{ см}^3$ ,  $3,4 \text{ см}^3$  из  $33,7 \text{ см}^3$  и  $0,9 \text{ см}^3$  из  $30,5 \text{ см}^3$ , то у таких веществ, как хлороформ, на долю ориентационной поляризации приходится уже  $28,5 \text{ см}^3$  из  $49,8 \text{ см}^3$ , у хлорбензола —  $51 \text{ см}^3$  из  $82 \text{ см}^3$ , а у ацетона —  $154,0 \text{ см}^3$  из  $170 \text{ см}^3$ .

Полярная структура молекул оказывает влияние на многие свойства вещества. Так, например, в результате наличия диполей молекулы стремятся располагаться относительно друг друга противоположно заряженными концами своих диполей. Это приводит к дополнительному электростатическому взаимодействию между молекулами, которое в случае сильно полярных веществ приводит к объединению молекул в своего рода комплексы (ассоциации). Ассоциация молекул в полярных жидкостях сказывается на целом ряде их физических свойств. Другим примером влияния полярной структу-

ры молекулы на свойства вещества может служить хорошо известное явление электролитической диссоциации. Здесь также играет роль взаимодействие полярных молекул растворителя с сильно полярными молекулами электролитов. Еще в большей степени подобные взаимодействия имеют место между ионами и полярными молекулами. В результате такого взаимодействия у иона образуется как бы оболочка из молекул растворителя, которую называют сольватной или, в случае воды, гидратной. Это накладывает определенный отпечаток на многие свойства растворов электролитов.

Наличие постоянного дипольного момента у молекул является следствием двух причин: различия электроотрицательности атомов, образующих молекулу, и несимметричного расположения атомов в молекуле. В силу первой причины все двухатомные молекулы, состоящие из различных атомов, имеют больший или меньший дипольный момент в отличие от таких молекул, как  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и т. д., дипольные моменты которых равны нулю. У таких многоатомных молекул, как  $H_2O$ ,  $(CH_3)_2O$  и т. д., дипольный момент является результатом изогнутой формы молекулы, нарушающей ее симметрию, а у молекул типа  $N_2O$  дипольный момент возникает в результате линейной асимметрии расположения атомов ( $N \equiv N = O$ ) и т. д. Наличие связи между дипольным моментом молекулы и ее структурой позволяет использовать результаты измерения дипольных моментов для определения структуры молекулы.

### ИЗМЕРЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ

Определение дипольных моментов обычно основывается на измерениях молекулярной поляризации и молекулярной рефракции, т. е. в конечном итоге на измерениях диэлектрической проницаемости и показателя преломления исследуемого вещества.

Практическое значение имеют два метода измерения дипольных моментов. Один из них основан на формуле Дебая (III. 13), которую можно записать так:

$$P = a + \frac{b}{T}, \quad (III. 14)$$

где

$$a = \frac{4}{3} \pi N_A \beta, \quad b = \frac{4 \pi N_A}{9k} \mu^2. \quad (III. 15)$$

Из (III. 14) следует, что молекулярная поляризация является линейной функцией от обратной температуры. Поэтому поступают следующим образом. Измеряют диэлектрическую проницаемость данного вещества при различных тем-

пературах, рассчитывают молярную поляризацию и результат изображают графически в координатах  $P$  и  $\frac{1}{T}$  (рис. 16).

Получающаяся при этом наклонная прямая (II) отсекает на оси  $P$  отрезок, равный деформационной поляризации  $a$ , из которого легко рассчитать коэффициент поляризации молекулы. Из угла наклона прямой к оси  $\frac{1}{T}$ ,

тангенс которого равен  $b$ , определяется величина дипольного момента. Так как  $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ , а  $N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$ , то из соотношений (III. 15) найдем  $\mu = 0,0127 \sqrt{b \cdot 10^{-18}}$  эл.-ст. ед.

Например, для аммиака  $a = 4,45 \text{ см}^3$ , а  $b = 15,950$ , следовательно, дипольный момент молекулы аммиака  $\mu = 1,57 \cdot 10^{-18}$  эл.-ст. ед.

В случае неполярных молекул ( $\mu = 0$ ) диэлектрическая проницаемость (так же, как и поляризация) от температуры не зависит и  $b = 0$ . В этом случае прямая  $P = a$  (I) параллельна оси абсцисс. Следует заметить, что порядок величины  $\mu$  не превосходит  $10^{-18}$ , т. к.  $\mu = el$ , где  $e$  — заряд электрона, равный  $4,802 \cdot 10^{-10}$  эл.-ст. ед., а  $l$  — расстояние между электрическими центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле не может превосходить молекулярные размеры порядка  $10^{-8} \text{ см}$ . Поэтому моменты имеют величины от нуля до нескольких  $10^{-8} \cdot 10^{-10} = 10^{-18}$  эл.-ст. ед. Иногда за единицу принимают величину в  $10^8$  раз меньшую, т. е. равную  $10^{-18}$  эл.-ст. ед. Ее называют дебаем и обозначают через  $D$ . Следовательно, для аммиака

$$\mu = 1,57 D,$$

а общее выражение для  $\mu$  запишется так:

$$\mu = 0,0127 \sqrt{b} D. \quad (\text{III.16})$$

Точность измерения дипольного момента этим методом зависит от точности определения угла наклона экспериментальной прямой. Поэтому для получения точных результатов необходимо производить измерения в достаточно широком температурном интервале. Но это в целом ряде случаев

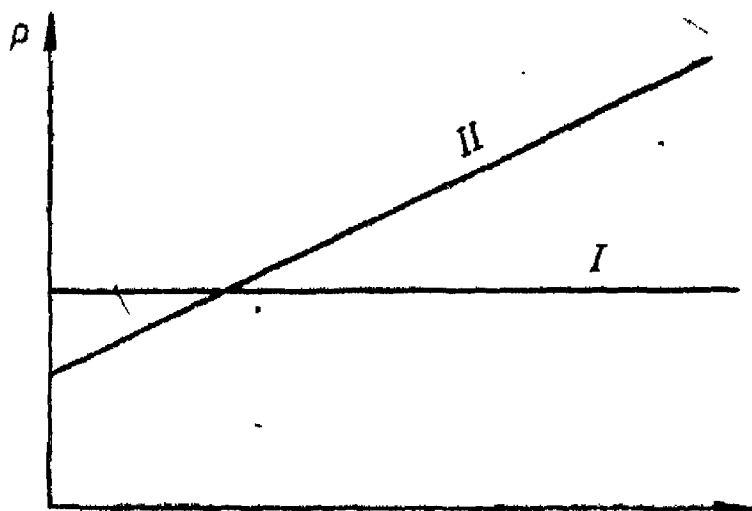


Рис. 16. Зависимость поляризации полярного (II) и неполярного (I) вещества.

сопряжено со значительными экспериментальными трудностями, а иногда просто невозможно, ибо с изменением температуры могут быть связаны изменения самого исследуемого вещества (процессы диссоциации и т. д.), искажающие результаты измерений. Поэтому очень часто прибегают ко второму методу, позволяющему измерять дипольный момент при постоянной температуре. Для этого нужно экспериментально измерить при данной температуре общую, электронную и ядерную, поляризацию веществ. Действительно, (III. 16) можно переписать таким образом:

$$\mu = 0,0127 \sqrt{P_{\text{ор}} T D},$$

так как  $\frac{b}{T}$  в уравнении (III. 14) есть не что иное, как ориентационная поляризация. Но

$$P_{\text{ор}} = P - P_{\text{эл}} - P_{\text{яд}}. \quad (\text{III. 17})$$

Таким образом (в дебаях)

$$\mu = 0,0127 \sqrt{(P - P_{\text{эл}} - P_{\text{яд}}) T}.$$

Общая поляризация определяется по результатам измерения диэлектрической проницаемости, а электронная поляризация — по результатам измерения показателя преломления вещества при некоторой температуре. Что же касается ядерной поляризации, то, как известно, она чаще всего оценивается приближенно, а в отдельных случаях ею пренебрегают.

Этот метод дает наиболее надежные результаты для молекул с большим дипольным моментом, ибо в этом случае ориентационная поляризация велика и небольшая ошибка в измерении  $P_{\text{яд}}$  и  $P_{\text{эл}}$  незначительно влияет на результат.

Применение указанных методов ограничено тем, что вывод формулы Клаузиуса—Мосотти—Дебая справедлив только для газо- и парообразных веществ, особенно при невысоких давлениях, ибо только при этом можно считать, что молекулы не взаимодействуют друг с другом и ориентируются во внешнем электрическом поле независимо.

В жидкостях диполи также имеют возможность ориентироваться по полю. Однако благодаря большим дипольным моментам и по другим причинам в жидкостях происходит ассоциация молекул, что в значительной степени усложняет измерение дипольного момента молекулы.

В кристаллических телах вообще не может быть речи об ориентационной поляризации, ибо атомы закреплены определенным образом в узлах решетки и вращение диполей исключено. Для расширения возможностей измерения диполь-

ных моментов Дебай предложил измерять их в разбавленных растворах полярных веществ в неполярных растворителях (бензол, гексан,  $\text{CCl}_4$ ). При этом молекулы растворенного вещества далеки друг от друга. В непосредственной близости к ним находятся только неполярные молекулы растворителя.

В последние годы для измерения дипольных моментов с успехом применяется новый метод, основанный на измерениях микроволновых разночастотных спектров. Этот метод базируется на том, что в электрическом поле энергетические уровни молекулы расщепляются и смещаются. В результате этого отдельные вращательные линии смещаются относительно их положения в спектре при отсутствии электрического поля, возникают новые линии. Частоты этих линий зависят как от напряженности поля, так и от дипольного момента молекулы. Это и позволяет определять дипольные моменты по частотам микроволновых спектров молекул.

## ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Выше отмечалось, что между дипольным моментом молекулы и ее геометрической структурой имеется несомненная связь. Полученные в настоящее время данные о дипольных моментах молекул позволяют создать общую картину полярной структуры молекул и проследить связь между химическим строением молекул различных классов органических веществ и дипольным моментом этих молекул.

В общем случае следует отличать *полярность молекулы* в целом от *полярности отдельных связей*.

Для двухатомных молекул эти два понятия совпадают. Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов, не обладают полярностью и для них  $\mu = 0$ . Двухатомные молекулы, состоящие из неодинаковых атомов, в большинстве случаев являются в той или иной степени полярными, т. е. имеют конечный дипольный момент. Это заставляет приписать каждой паре непосредственно связанных между собою атомов в молекуле или каждой внутримолекулярной связи определенный момент при условии, если атомы различны или находятся в различных валентных состояниях. В общем, чем больше различие в электроотрицательности элементов и чем, следовательно, более асимметричным является распределение электронной пары, связывающей данные атомы, тем больше будет и полярность связи. Наибольшей величины при прочих равных условиях она должна достигать при чисто ионной связи, когда электронная пара полностью перемещена от положительного иона к отрицательному.

В многоатомных молекулах полярность зависит от нескольких причин. При отсутствии в многоатомной молекуле

полярных связей она и в целом не будет обладать полярностью. Наличие одной полярной связи определяет полярность молекулы в целом. При наличии же двух или нескольких полярных связей полярность всей молекулы будет зависеть не только от величины полярности отдельных связей, но и от их относительного расположения. Так как дипольный момент является величиной, связанной с определенным направлением, то суммирование дипольных моментов отдельных связей для определения дипольного момента всей молекулы должно производиться по правилам сложения векторов. В результате такого сложения может происходить частичная и даже полная взаимная компенсация дипольных моментов отдельных связей в зависимости от симметрии в их расположении. Молекулы, построенные вполне симметрично, будут обладать дипольным моментом, равным нулю, независимо от полярности отдельных связей.

Это значит, что трехатомные молекулы типа  $AB_2$  должны быть неполярны, если три атома расположены по прямой линии с  $A$  по середине и если обе связи  $A-B$  одинаковы, как это обычно и бывает. Если, однако, связи образуют некоторый угол  $\alpha$ , то молекула будет полярной с моментом

$$\mu_{AB_2} = 2\mu_{AB} \cos \frac{\alpha}{2}.$$

Таким образом, моменты молекул могут дать ценные сведения о стереохимии этих молекул. Так, наличие определенного момента у молекулы воды  $H_2O$  ( $1,84 D$ ) и у молекулы сероводорода  $H_2S$  ( $1,0 D$ ) является убедительным доказательством их треугольного строения. Наоборот, молекулы  $CO_2$  и  $CS_2$  по многим данным имеют вполне симметричное строение. Все атомы в них расположены на одной прямой, причем атомы кислорода и атомы серы расположены по обе стороны от атома углерода и на одинаковых расстояниях. Поэтому, несмотря на то, что каждая из связей  $C=O$  и  $C=S$  обладает некоторой полярностью, взаимная компенсация дипольных моментов связей делает молекулу в целом неполярной. Дипольный момент их равен нулю.

Полная компенсация дипольных моментов связей весьма широко распространена среди углеводородов. Возьмем в качестве примера молекулу метана. Каждой из четырех связей  $C-H$  в этой молекуле присущ небольшой дипольный момент, равный примерно  $0,4 D$ . Однако в силу симметричной структуры моменты отдельных связей взаимно компенсируются и результирующий момент молекулы  $CH_4$  равен нулю. Действительно, изобразим тетраэдрическую модель молекулы метана в виде векторов-диполей, направленных вдоль связей

(рис. 17). Общий момент молекулы будет равен векторной сумме всех моментов на какое-либо одно направление.

Найдем прежде всего результирующий момент группы  $\text{CH}_3$ . Эта группа представляет собой вырезанную из тетраэдра правильную трехгранную пирамиду с атомом углерода в вершине. Равнодействующая моментов трех связей  $\text{C—H}$  направлена по линии, соединяющей вершину с серединой основания. Эта линия лежит на продолжении четвертой связи  $\text{CH}$  в  $\text{CH}_4$ . Результирующий момент равен сумме трех проекций моментов связей  $\text{C—H}$  на эту ось:

$$\mu_{\text{CH}_3} = 3\mu_{\text{CH}} \cos(180^\circ - 109^\circ 28') = \mu_{\text{CH}}.$$

Таким образом, в правильном тетраэдре момент группы  $\text{CH}_3$  всегда равен моменту  $\text{C—H}$  и направлен в противоположную сторону, а суммарный момент молекулы  $\text{CH}_4$  равен нулю.

В силу тетраэдрической направленности валентностей углеродного атома такая же взаимная компенсация моментов наблюдается во всех предельных углеводородах при любом их строении.

Замена всех атомов водорода атомами другого элемента или радикалами одинакового состава может изменить величину момента отдельных связей, но не нарушает взаимной их компенсации и, следовательно, не изменяет полярности всей молекулы. Так, например, известно, что дипольные моменты молекул  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CI}_4$ , так же как и молекулы  $\text{CH}_4$ , равны нулю.

Но если заменить один из атомов в молекуле  $\text{CH}_4$  или в любом другом углеводороде каким-либо другим одновалентным атомом или радикалом, то тем самым будет нарушена внутренняя компенсация моментов связей, и молекула в целом приобретет конечный дипольный момент. Так, например, молекула хлорметана  $\text{CH}_3\text{Cl}$  обладает моментом, равным 1,86 D.

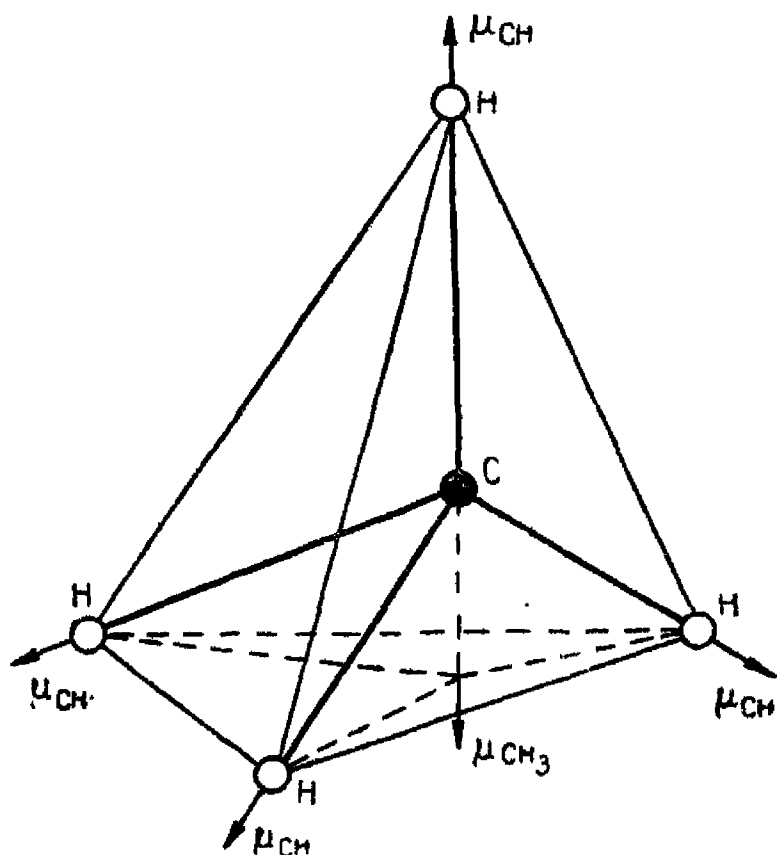


Рис. 17. Диполи в молекуле метана.

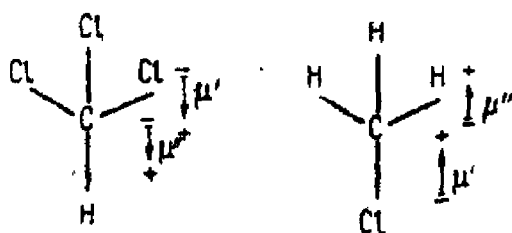
Аналогичная связь между дипольным моментом молекулы и ее строением наблюдается и в других классах соединений.

Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что не во всех случаях векториальное сложение моментов приводит к правильным результатам, т. е. к результатам, согласующимся с опытными данными. Этому могут быть разные причины, из которых наиболее серьезной является взаимное влияние полярных атомов или атомных групп друг на друга. Это влияние может сказаться как в изменении валентных углов, так и во взаимной поляризации полярных групп (так называемый эффект вторичной поляризации). Опыт показывает, что взаимное влияние особенно велико в случае, когда замещающие группы обладают резко различающимися свойствами, как, например, группы  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_2$ .

Другой весьма важной причиной расхождений между вычисленным и найденным значением дипольного момента молекулы является вращение атомов и атомных групп вокруг направления валентной связи. Рассмотрим эти вопросы подробнее.

## ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ

Возьмем в качестве примера две молекулы:  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Если бы дипольные моменты связей были постоянными величинами, если бы на них не сказывалось влияние соседних атомов и атомных групп, то как хлороформ, так и хлористый метил должны были бы иметь один и тот же дипольный момент, что можно иллюстрировать такой схемой:



Как в том, так и в другом случае дипольный момент молекулы должен быть равен сумме  $\mu' + \mu''$ . На самом же деле, по мере увеличения числа атомов галогена в молекуле галоидозамещенных метана дипольные моменты неизменно падают; в результате дипольный момент хлороформа ( $1,10 D$ ) значительно меньше дипольного момента хлористого метила ( $1,86 D$ ). Это свидетельствует о влиянии атомов галогена на полярность соседних связей. Действительно, измерения показали, что для связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в хлористом метиле дипольный момент равен  $2,05 D$ , в хлористом метиле —  $1,35 D$ , а в хлороформе —  $1,28 D$ , что является результатом эффекта вторич-

ной поляризации связи  $C-Cl$ . Такое же взаимное влияние атомов наблюдается в соединениях, в которых заместители с резко выраженной электроотрицательностью находятся у соседних углеродных атомов.

### ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ

Ранее указывалось на то, что многие факты свидетельствуют о наличии вращения отдельных атомов и атомных групп в молекуле вокруг простой валентной связи. Нас в данном

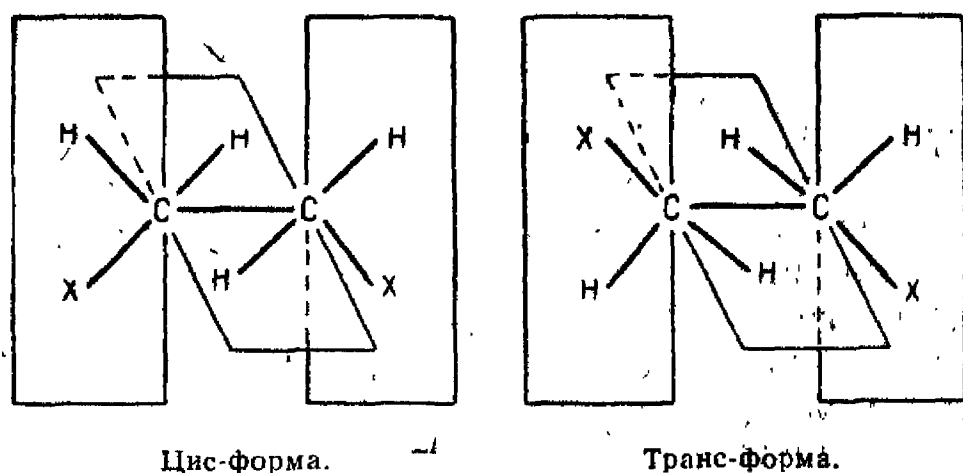


Рис. 18. Две формы молекулы типа  $XH_2C-CH_2X$ .

случае интересует вопрос о влиянии внутримолекулярного вращения на полярные свойства молекулы.

Сама природа возникновения постоянного дипольного момента у молекулы говорит о том, что внутреннее вращение в молекуле должно сильно влиять на измеряемое значение дипольного момента молекулы, ибо при относительных поворотах меняется расположение моментов отдельных связей и их векторная сумма. Ясно, что измеряется некоторое среднее значение, соответствующее всем возможным поворотам, — за время измерения молекула много раз успевает повернуться.

В качестве примера рассмотрим молекулу типа  $XH_2C-CH_2X$ . У таких молекул возможны две изомерные формы, изображенные на рис. 18. В транс-форме связи  $C-X$  лежат в одной плоскости и составляют между собой угол в  $180^\circ$ , т. е. расположены строго симметрично. В цис-форме связи  $C-X$  также лежат в одной плоскости, но образуют между собой некоторый угол, отличный от  $180^\circ$ . Поэтому цис-форма должна обладать определенным дипольным моментом, в то время как дипольный момент транс-формы равняется нулю.

Если дипольными моментами связей  $C-H$  пренебречь, а дипольные моменты связей  $C-X$  обозначить через  $\mu_{C-X}$ , то с помощью векторного сложения можно найти выражение для дипольного момента молекулы как функции угла внутренне-

го вращения  $\varphi$ , отсчитываемого от цис-положения связей С—Х:

$$\mu^2 = 2\mu_{\text{C-X}}^2 \sin^2 \vartheta (1 + \cos \varphi),$$

где  $\vartheta$  — угол между связью С—С и С—Х. Если последний принять равным тетраэдрическому, то  $\sin^2 109^\circ 28' = \frac{8}{9}$  и

$$\mu^2 = \frac{16}{9} \mu_{\text{C-X}}^2 (1 + \cos \varphi).$$

Следовательно,

$$\mu = \frac{4}{3} \mu_{\text{C-X}} \sqrt{1 + \cos \varphi}. \quad (\text{III. 18})$$

При вращении одной группы  $\text{CH}_2\text{X}$  относительно другой угол  $\varphi$  принимает всевозможные значения. При этом некоторые фиксированные положения группы  $\text{CH}_2\text{X}$  будут отвечать различным так называемым поворотным изомерам. Свободное вращение групп  $\text{CH}_2\text{X}$  вокруг связи С—С приводит к постоянной смене одного поворотного изомера другим. Дипольный момент молекулы в этом случае должен иметь некоторое эффективное значение  $\mu_c$ , отличное от моментов различных изомеров. Его можно рассчитать исходя из формулы (III. 18). При свободном вращении все значения угла  $\varphi$  от 0 до  $2\pi$  равновероятны и средний косинус в этом случае равен нулю. Поэтому  $\mu_c = \frac{4}{3} \mu_{\text{C-X}}$ .

Если в качестве конкретной молекулы взять 1,2-дихлорэтан, у которого  $\mu_{\text{C-Cl}} = 2,03 D$ , то при свободном вращении внутри молекулы дипольный момент молекулы должен быть равен  $\mu_c = \frac{4}{3} 2,03 = 2,71 D$ . В цис-форме  $\varphi = 0^\circ$  и согласно

$$(\text{III.18}) \quad \mu_c = \frac{4}{3} 2,03 \sqrt{1 + 1} = 3,77 D. \text{ Наконец, в поворотном}$$

изомере с  $\varphi = 60^\circ$  дипольный момент должен быть равен

$$\mu_n = \frac{4}{3} 2,03 \sqrt{1 + \frac{1}{2}} = 3,30 D. \text{ В действительности измерен-$$

ный дипольный момент 1,2-дихлорэтана составляет при комнатной температуре  $1,10 D$ , т. е. не соответствует ни одному из возможных состояний молекулы.

Для объяснения этого расхождения приходится допустить, что в этих условиях внутреннее вращение в молекуле 1,2-дихлорэтана заторможено и он представляет равновесную смесь всех поворотных изомеров. Причем подавляющее количество приходится на более устойчивый транс-изомер. Правда, выведенные уравнения для дипольного момента молекулы 1,2-дихлорэтана недостаточно точны, чтобы, основываясь на них,

решать вопрос о внутреннем вращении. Однако правильность высказанного допущения о заторможенности внутреннего вращения подтверждается наблюдением температурной зависимости дипольного момента 1,2-дихлорэтана. Оказалось, что с повышением температуры от 305°K до 554°K эффективный дипольный момент молекулы повышается от 1,12 до 1,54 D. Это свидетельствует о том, что с повышением температуры уменьшается стабильность транс-формы, облегчается вращение внутри молекулы, и дипольный момент приближается к значению для молекулы со свободным внутренним вращением. В данном случае предельная температура, при которой кинетическая энергия становится сравнимой с потенциальной энергией внутреннего вращения, лежит сравнительно высоко.

В целом ряде других случаев, в частности при наличии групп OH, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> в двузамещенных производных бензола, свободное вращение наступает уже при комнатной температуре.

Таковы те причины, в силу которых теоретический расчет дипольных моментов молекул очень часто не согласуется с опытным измерением его.

В заключение остановимся на закономерностях, которые наблюдаются при изучении рефракции отдельных молекул.

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ

Ранее отмечалось, что молекулярная рефракция представляет собой весьма важную молекулярную постоянную, так как она характеризует поляризуемость всех электронов молекулы. Однако молекулярная рефракция вещества и сама по себе играет большую роль в органической химии, ибо она помогает выяснить в целом ряде случаев детали строения сложной молекулы.

Показатель преломления и рефракция хорошо изучены для большого числа веществ при различных условиях. При этом установлено, что показатель преломления значительно изменяется с изменением внешних условий существования вещества, в то время как молекулярная рефракция практически не зависит от температуры и давления и даже изменение агрегатного состояния слабо сказывается на ней. Например, молекулярная рефракция этилового спирта в парах равна 13,2 см<sup>3</sup>, а в жидкости 12,7 см<sup>3</sup>, в то время как общая поляризация уменьшается при этом с 72 до 52 см<sup>3</sup>. Поэтому величину рефракции можно рассматривать как характерную константу данного вещества.

Из уравнения (III. 12) следует также, что молекулярная рефракция смеси газов является аддитивной величиной, по-

сколько поляризуемость каждой молекулы можно считать независимой от окружающих молекул, что вполне допустимо в случае газов. Распространяя это положение на разбавленные растворы, можно определить рефракцию растворенного вещества по измерениям рефракции раствора и растворителя.

Наконец, и это самое важное, опыт показывает, что молекулярная рефракция является *аддитивной* величиной и для сложного химического соединения, т. е. она равна сумме рефракций атомов или ионов, входящих в состав этого соединения.

При детальном изучении этого вопроса выяснилось, что для рефракции отдельных атомов, определяемой из молекулярной рефракции различных соединений, получаются существенно отличные значения в зависимости от характера связи соответствующего атома в молекуле. Так, атомная рефракция углерода оказывается различной в зависимости от того, связан ли данный атом углерода с другими атомами в молекуле единичной, двойной или тройной связью.

В приводимой ниже таблице атомных рефракций (для линии  $D_{Na}$  с длиной волны  $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ ) находим, что углерод, входящий в состав единичных связей, имеет атомную рефракцию  $R_{C-} = 2,418 \text{ см}^3$ . Для углерода, входящего в состав двойной связи,  $R_{C=} = 4,151 \text{ см}^3$ , а входящего в состав тройной связи,  $R_{C\equiv} = 4,816 \text{ см}^3$ . Обычно эти значения атомных рефракций представляют как сумму атомной рефракции  $R_C$  и поправки на двойную или тройную связь — так называемого инкремента, обозначаемого соответственно  $|=$  и  $|\equiv$ . Точно так же кислород обладает различной атомной рефракцией в зависимости от того, находится ли он в гидроксильной группе, в эфире или в карбониле. Изменение атомной рефракции с изменением характера связи соответствующего атома представляется вполне естественным, если принять во внимание, что рефракция легких атомов в значительной своей части обусловлена внешними электронами; при переходе от связи одного характера к другой изменяется прочность связи валентных электронов в молекуле, что и обнаруживается в изменении атомной рефракции.

Аддитивность молекулярных рефракций находится в соответствии с валентной схемой и на ней вполне можно основываться при рассмотрении соединений, в которых имеется лишь взаимное влияние первого порядка, не связанное с эффектом сопряжения. Поэтому аддитивность рефракций находит себе широкое применение в органической химии как простой и надежный способ проверки правильности предполагаемых структурных формул.

Атомные рефракции (в  $\text{см}^3$ )

Атомы и связи	$R$	Атомы и связи	$R$
C	2,418	$\equiv$	1,733
H	1,100	$\equiv$	2,398
$=\text{O}$ (в карбониле)	2,211	$\Delta$	0,71
$-\text{O}$ (в гидроксильной)	1,525	$\square$	0,48
$>\text{O}$ (в эфире)	1,643	$\text{N}=\text{}$	2,322
F	0,997	$-\text{N}-$	2,499
Cl	5,967	$\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	2,840
Br	8,865	$\text{N} \equiv$	3,070
I	13,900	$-\text{S}-$	7,69

В качестве примера вычислим молекулярную рефракцию пропионовой кислоты  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  ( $M=74,05$ ). При  $19,9^\circ\text{C}$  ее плотность  $d=0,9871$  и  $n_D=1,38736$ . Отсюда ее молекулярная рефракция

$$R = \frac{(1,38736)^2 - 1}{(1,38736)^2 + 2} \frac{74,05}{0,9871} = 17,68 \text{ см}^3.$$

Рассчитывая молекулярную рефракцию по правилу аддитивности, получаем:

$$3R_{\text{C}} = 3 \cdot 2,418 = 7,254$$

$$6R_{\text{H}} = 6 \cdot 1,100 = 6,600$$

$$1R_{\text{O(в гидроксильной)}} = 1,525$$

$$1R_{\text{O(в карбониле)}} = 2,211$$

$$R = 17,59 \text{ см}^3$$

Разница составляет всего  $0,09 \text{ см}^3$ . Такое же удовлетворительное согласие вычисленных и измеренных значений молекулярной рефракции имеет место и в других случаях.

Такая точность вычисления молекулярной рефракции позволяет воспользоваться рефрактометрическими измерениями как методом анализа структуры молекулы, а также смесей двух и большего числа веществ. Рефрактометрические измерения имеют большое значение и для энергетики молекул. Возможность приписания каждой связи определенной доли рефракции позволяет судить о степени прочности тех или

иных связей в молекуле по величине соответствующих рефракций. Чем прочнее связь, тем жестче закреплены электроны в молекуле, тем, следовательно, должна быть меньше обусловленная этими электронами доля рефракции.

Таковы электрические свойства молекул. Даже беглое знакомство с ними показывает, насколько важными молекулярными характеристиками являются поляризуемость и дипольный момент молекул.

---

## Глава IV

# ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЫ

## ЭНЕРГИЯ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

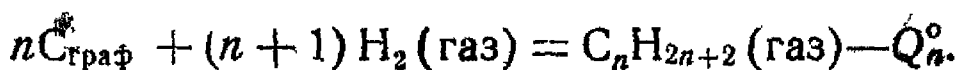
Большое место в учении о молекуле занимает вопрос о ее энергетических свойствах. Изучению этих свойств посвящена, главным образом, следующая глава. В настоящей главе мы рассмотрим некоторые результаты, полученные термохимическим методом исследования энергетических свойств молекулы.

Одной из важнейших характеристик молекулы является ее энергия. Под энергией молекулы понимают количество тепла, выделяемое при образовании молекулы из свободных атомов, находящихся в некоторых стандартных состояниях (так называемая энергия образования молекулы), или количество тепла, необходимое для разрыва всех связей в молекуле, для разложения молекулы на образующие ее атомы (так называемая энергия диссоциации молекулы).

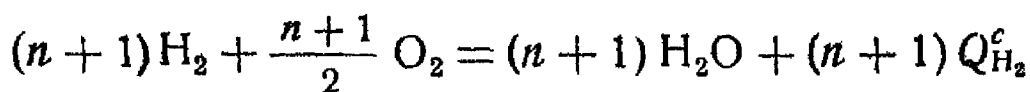
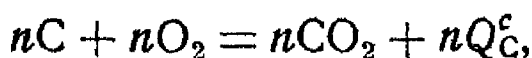
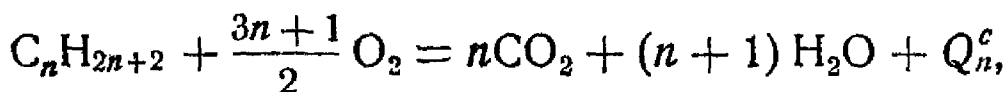
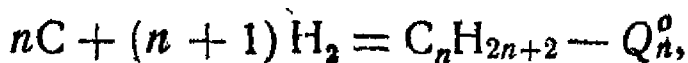
В основе определения энергии многоатомной молекулы лежит закон Г. И. Гесса, выражающий первое начало термодинамики в приложении к химическим процессам. Пользуясь этим законом, можно определить теплоту образования молекул, исходя из теплот сгорания как самих соединений, так и тех атомов, из которых они построены. Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал относится в основном к органическим соединениям.

Многочисленные измерения такого рода были выполнены еще в прошлом веке Бертелло, Лугининым, Томсоном и другими. В последнее время эти работы проводились главным образом Ф. Россини в Америке, Э. Ланге в Германии, А. Ф. Капустинским, С. А. Щукаревым и др. в Советском Союзе. Необходимо подчеркнуть сильно возросшую точность термохимических измерений, достигающую в настоящее время 0,1—0,2 ккал/моль.

Выясним прежде всего каким образом, исходя из термохимических измерений, определяется теплота образования одной грамм-молекулы газообразного углеводорода гомологического ряда нормальных парафинов из простых веществ — элементов, т. е. тепловой эффект такой реакции:



По закону Гесса теплоту образования углеводорода можно найти, исходя из тепловых эффектов сгорания углеводорода, углерода и водорода. Действительно, решив совместно уравнения соответствующих реакций, найдем:



---


$$0 = -Q_n^o + Q_n^c - nQ_c^c - (n + 1)Q_{H_2}^c$$

Откуда

$$Q_n^o = Q_n^c - nQ_c^c - (n + 1) Q_{H_2}^c. \quad (IV. 1)$$

Аналогично можно показать, что для определения теплоты образования углеводорода из свободных атомов газообразных элементов  $Q_n^o (ат)$  нужно помимо  $Q_n^o$  знать также теплоту диссоциации молекулы водорода на отдельные атомы  $Q_{H_2}^o$  и теплоту возгонки (сублимации) углерода  $q$ , т. е. решить такое термохимическое уравнение

$$Q_n^o (ат) = Q_n^o - (n + 1) Q_{H_2}^o - nq. \quad (IV. 2)$$

Измерения теплоты образования молекулы углеводорода из свободных атомов газообразных элементов позволяют решать вопрос об энергии диссоциации молекулы  $D_n$ . Для этого нужно воспользоваться уравнением (IV.2) с обратным знаком, ибо  $D_n = -Q_n^o (ат)$ . Эта величина характеризует степень прочности молекулы в различных ее энергетических состояниях и является одной из важнейших энергетических констант молекулы. До сравнительно недавнего времени для определения энергии диссоциации молекул применялся исключительно термохимический метод, основанный согласно (IV.2) и (IV.1) на калориметрических измерениях теплот сгорания соответствующих веществ.

С развитием спектроскопии молекул все большее и большее значение приобретают различные спектроскопические методы определения энергии диссоциации молекул.

В результате развития экспериментальных методов, а также благодаря уточнению теоретических расчетов с помощью электронных счетных машин наши сведения об энергиях химических связей значительно обогатились, и многие из известных ранее значений энергий связей в различных молекулах вычислены теперь с большой точностью. В настоящее время можно считать решенным вопрос о теплоте диссоциации фтора, азота и окиси углерода и об энергии связей C—H и C—C в простейших углеводородах. Окончательно решенным можно считать также вопрос о величине энергии сублимации углерода, являвшийся предметом спора между различными научными школами на протяжении длительного времени.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ТЕПЛОТАХ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРИНЦИП АДДИТИВНОСТИ ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ

Систематическое изучение теплот сгорания и теплот образования углеводородов показало, что в пределах данного гомологического ряда существует определенная закономерность в изменении этих величин. Так, теплоты сгорания и теплоты образования газообразных углеводородов из простых веществ оказались в линейной зависимости от числа атомов углерода в молекуле углеводорода. Для гомологического ряда нормальных парафинов эта зависимость передается такими выражениями:

$$Q_n^c = 57\,909 - 157\,443\,n,$$

$$Q_n^o = -10\,408 - 4926\,n,$$

а для гомологического ряда нормальных олефинов имеем соответственно

$$Q_n^c = 19\,592 + 157\,443\,n,$$

$$Q_n^o = 19\,592 - 4926\,n.$$

Приведенные формулы хорошо передают опытные результаты для углеводородов, начиная с  $n \geq 5$ . Наличие линейной зависимости теплоты образования углеводородов от числа атомов в молекуле приводит к важным следствиям. Оно означает аддитивность энергии образования, т. е. возможность представить энергию молекулы как сумму энергий отдельных связей. Это значит, что мы можем величину  $Q_n^o(ат)$  предста-

вить как сумму энергий связей С—С и С—Н, равных соответственно  $x$  и  $y$ :

$$-Q_n^o(ar) = (n-1)x + (2n+2)y.$$

Объединим это выражение с (IV.1) и (IV.2), в котором вместо  $nq$  подставим  $2nx$ , т. к. при возгонке углерода для освобождения каждого атома С нужно разорвать по две связи С—С:

$$Q_n^c - nQ_C^c - (n+1)Q_{H_2}^c - (n+1)Q_{H_2}^o - 2nx = -(n-1)x - (2n+2)y.$$

Откуда

$$\frac{Q_n^c - nQ_C^c - (n+1)Q_{H_2}^c}{n+1} = x - 2y + Q_{H_2}^o. \quad (VI.3)$$

Если  $x$  и  $y$  действительно постоянны для всех связей С—С и С—Н, то левая часть уравнения (IV.3) должна быть также постоянной величиной. Измерения теплот сгорания и последующие расчеты подтвердили это для всех гомологических рядов углеводородов и их производных, начиная с  $n=5$ . Аддитивность выполняется также в ряду этиленовых углеводородов (без разветвленной цепи и с двойной связью у первого углеродного атома) и для нормальных спиртов.

В таблице 5 приведены энергии связей в органических мо-

Таблица 5

Энергии связей (по В. Н. Кондратьеву\*)

Связь	Энергия	Связь	Энергия
С—Н	99,4	С $\equiv$ O (форматы)	187,6
С—С	82,9	С—F	102,2
С=С	146,1	С—Cl	79,2
С $\equiv$ С (ацетилен)	199,9	С—Br	66,6
О—Н	110,8	С—I	52,4
С—О (спирты)	85,5	N—H (NH <sub>3</sub> )	93,4
С—О (эфирь)	85,3	N—C	69,0
С=О (кетонь)	181,6	С $\equiv$ N (HCN)	146
С=О (CH <sub>2</sub> O)	165,2	С $\equiv$ N (нитрилъ)	204,3
С=О (другие альдегиды)	173,0		
С $\equiv$ O (HCOOH)	186,2		
С $\equiv$ O (другие кислоты)	191,6—192,5		

\* Усп. хим., XXVI, 861 (1957).

лекулах, вычисленные на основании экспериментальных данных.

Аддитивность энергий образования имеет место и в неорганических молекулах. Например, из энергии диссоциации молекулы  $\text{NOCl}$  на  $\text{NO}$  и  $\text{Cl}$  следует, что энергия связи  $\text{N—Cl}$  равна 38,0 ккал/моль. С другой стороны, энергия диссоциации молекулы  $\text{NCl}_3$  на  $\text{N}$  и  $3\text{Cl}$  равна  $D_{\text{NCl}_3} = 115,1$  ккал/моль. Следовательно, в данной молекуле энергия связи  $\text{N—Cl}$  равна 38,4 ккал/моль. В других случаях получаются еще лучшие совпадения. В таблице 6 приведены энергии связей  $\text{ЭН}$  и  $\text{ЭHal}$ , полученные делением теплот образования молекул  $\text{ЭН}_x$  и  $\text{ЭHal}_x$  на число связей.

Таблица 6

Энергии связей (по Я. К. Сыркину и М. Е. Дяткиной)

Связь	Энергия	Связь	Энергия	Связь	Энергия
$\text{Si—H}$	75	$\text{B—Br}$	77	$\text{P—Cl}$	75
$\text{N—H}$	83	$\text{Al—Cl}$	91	$\text{P—Br}$	61
$\text{P—H}$	75	$\text{Si—F}$	143	$\text{P—J}$	44
$\text{As—H}$	56	$\text{Si—Cl}$	85	$\text{As—Cl}$	69
$\text{Q—H}$	110	$\text{Si—Br}$	69	$\text{As—Br}$	53
$\text{S—H}$	81	$\text{Si—J}$	51	$\text{As—J}$	34
$\text{Se—H}$	65	$\text{Ge—Cl}$	104	$\text{Sb—Cl}$	73
$\text{Te—H}$	51	$\text{Sn—Cl}$	77	$\text{O—F}$	59
$\text{Be—Cl}$	107	$\text{Pb—F}$	105	$\text{O—Cl}$	49
$\text{Be—J}$	68	$\text{Ti—Cl}$	96	$\text{Si—C}$	58
$\text{B—F}$	155	$\text{N—F}$	69	$\text{Si—O}$	89
$\text{B—Cl}$	96	$\text{N—Cl}$	38	$\text{Si=O}$	161

Таким образом, принцип аддитивности энергии связей приблизительно оправдывается в большом числе случаев. Применяя значения энергий отдельных связей, часто удается рассчитать энергии образования молекул в хорошем согласии с опытом. Этим в настоящее время широко пользуются в органической химии для изучения строения молекул. На основании принципа аддитивности энергии связей из известных теплот реакций или теплот сгорания органических веществ вычисляют энергии различных связей, которые и служат для определения структуры молекул.

Однако, как показывает опыт, известно огромное количество случаев, когда принцип аддитивности не оправдывается и наблюдаются значительные отклонения от него. Прежде всего такие отклонения наблюдаются у первых членов гомологических рядов углеводородов, а также у углеводородов с нормальной и разветвленной цепью, т.е. у изомеров. Опытные данные показывают, что энергия образования разветвленного углеводорода всегда больше, чем соответствующего нормального.

Например, теплота образования изобутана на 1,6 ккал/моль больше, чем нормального бутана, а у изопентана — на 1,94 ккал/моль больше, чем у пентана. Особенно значительные отклонения отмечаются в соединениях с кратными связями, где они достигают нескольких десятков ккал/моль.

Для объяснения этих отклонений Полинг применил концепцию электронного резонанса и объясняет наблюдающиеся отклонения от аддитивности резонансом, т.е. наложением нескольких структурных возможностей для данной молекулы с различными энергиями связей.

М. В. Волькенштейн видит действительную причину этого в том, что энергия молекулы складывается из нескольких частей, а именно: 1) из энергии валентных связей, 2) энергии взаимодействия атомов, непосредственно не связанных валентными силами, 3) колебательной энергии атомов и 4) вращательной энергии молекулы как целого образования и ее отдельных частей.

Считая энергию молекулы суммой энергии валентных связей, мы по существу разлагаем по отдельным связям и энергии взаимодействия несвязанных атомов и колебательно-вращательную энергию молекулы. Аддитивность является, таким образом, кажущейся, а значения энергии связей эффективными. Эти эффективные значения складываются из действительных энергий связей и некоторой доли остальных частей энергии молекулы.

Термохимические измерения, являющиеся основным источником сведений об эффективных энергиях связей, не дают возможности отличить действительную энергию связи от остальных видов энергии молекулы. В настоящее время, по-видимому, лишь полуэмпирическая теория колебаний молекул, основанная на спектроскопических измерениях, может в конечном счете привести к решению этой задачи.

Однако в некоторых случаях, где основной причиной отклонения от аддитивности энергий связей является взаимное влияние связей, удастся аддитивную схему привести в хорошее согласие с опытом.

Как указывалось в главе II, В. М. Татевский провел классификацию типов связей C—C и C—H в целом ряде гомоло-

гических рядов углеводородов с учетом влияния соседних связей (табл. 2) и показал, что в пределах данного типа длина связей сохраняется постоянной. В. М. Татевский и З. А. Менджерицкий произвели расчет теплот образования углеводородов с помощью величин  $x$  и  $y$ , найденных из опыта, и с учетом типов связей. Полученные ими результаты прекрасно совпадают с экспериментальными данными, что еще раз подтверждает предположения о типах связей и вместе с тем доказывает возможность распространения аддитивной схемы на вещества, ранее считавшиеся неаддитивными.

---

## Глава V

# СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ

После того, как мы в общих чертах познакомились со строением молекул и их энергетическими свойствами, перейдем к детальному изучению одного из самых важных в настоящее время методов исследования молекул (*спектроскопический метод*).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Основные результаты изучения спектров молекул  
в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях  
и их принципиальная интерпретация

Аналогично тому как свет, посылаемый отдельными атомами, разлагается в спектр определенного, характерного для каждого атома строения, точно так же и свет, испускаемый молекулами, дает специфический, отличный от атомного спектр, называемый молекулярным спектром.

Отличие спектра молекулы от атомного заключается прежде всего в том, что вместо широко расставленных отдельных линий или небольших групп линий молекулярный спектр почти на всем своем протяжении состоит из огромного количества весьма тесно расположенных линий, порой сливающихся в сплошное поле.

Однако хаотичность нагромождения линий в молекулярном спектре только кажущаяся. В действительности все эти тесно расположенные линии группируются в отдельные полосы. При малой разрешающей силе спектрографа на спектрограмме вообще не видно отдельных линий. Кажется, что спектр состоит из более или менее широких полос (так называемая *грубая структура*). Поэтому молекулярные спектры часто называют *полосатыми* в отличие от *линейчатых* атомных спектров.

Только при помощи спектрографов с большой разрешаю-

щей силой было найдено, что полосы, как правило, состоят из большого количества отдельных линий (так называемая *тонкая структура* молекулярных спектров). Вместе с тем наблюдается различный характер полос в разных участках молекулярного спектра.



Рис. 19. Молекулярный спектр в видимой области.



Рис. 20. Молекулярный спектр в ближней инфракрасной области.

Область ультрафиолетового (200—4000 Å) участка спектра характеризуется двумя моментами:

1. Полос, как правило, много; каждая полоса имеет с одной стороны резкий край (*кант, голову*), с другой стороны яркость полосы постепенно сходится к ней (*хвост полосы*).

2. Каждая полоса состоит из огромного числа весьма близких друг к другу линий. Ряд таких линейчатых полос, связанных между собой определенной закономерностью, образует *систему полос*.

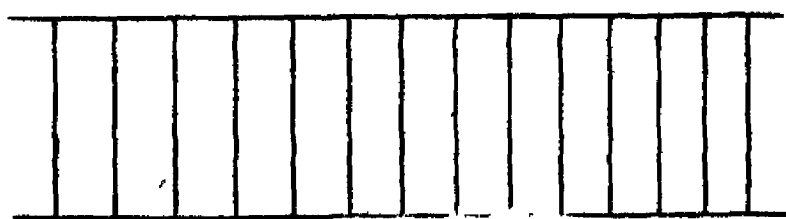


Рис. 21. Молекулярный спектр в дальней инфракрасной области.

На рис. 19 показаны пять полос типичного полосатого спектра.

Спектры в ближней и средней инфракрасной областях (от 0,8—1,0  $\mu$  до 20—30  $\mu$ ) построены значительно проще. Они состоят из меньшего числа полос относительно удаленных друг от друга линий (рис. 20).

Еще проще построены далекие инфракрасные спектры ( $>30\mu$ ). Они состоят из отдельных, почти равноотстоящих линий (рис. 21).

Наряду с таким полосатым и линейчатым строением в молекулярных спектрах иногда встречаются сплошные участки неравномерной интенсивности.

Такова общая картина молекулярных спектров, причем чем сложнее молекула, тем сложнее ее спектр. Детальное изучение молекулярных спектров показало, что причина их сложности объясняется сложностью строения молекул, а различный характер строения отдельных участков молекулярного спектра определяется различными причинами его возникновения. Вопрос о молекулярных спектрах является чрезвычайно сложным. Мы ограничимся рассмотрением спектров простейших, двухатомных молекул.

При определенных условиях один или несколько электронов могут перейти с одного энергетического уровня на другой. Это влечет за собой изменение энергии молекулы, сопровождающееся поглощением или выделением кванта энергии  $h\nu_{эл} = E'_{эл} - E_{эл}$ . Так как энергия квантованных движений характеризуется величиной *терма*, имеющего значение  $T = E/h$ , то в спектре возникают линии с частотой  $\nu_{эл} = \frac{E'_{эл} - E_{эл}}{h} = T'_{эл} - T_{эл}$ , определяющейся разностью соответствующих термов.

В случае отдельных атомов дело ограничивается только этим процессом и каждый *перескок электрона* дает одну линию в спектре. В молекуле же возникают энергетические изменения и за счет других движений.

Внешние воздействия на молекулу — оптические, тепловые — вызывают смещение атомов, отклонение их от положения равновесия. Силы химической связи, соединяющей атомы, стремятся при этом вернуть их в первоначальное положение. Под действием этих сил атомы совершают непрерывные *колебательные движения* вдоль линии, соединяющей их. Кроме того, двухатомная молекула может совершать *вращательные движения* вокруг одной из своих осей.

Согласно квантовым представлениям, справедливым для любых периодических движений, не только энергия электронов  $E_{эл}$ , но и энергия колебания ядер  $E_{кол}$  и энергия вращения молекулы  $E_{вр}$  также квантуются, т. е. могут принимать лишь ряд дискретных значений. Поэтому при изменении общей энергии молекулы колебательные и вращательные движения также могут перейти на новый энергетический уровень, что приведет к появлению в спектре соответствующих линий.

Таким образом, если пренебречь влиянием одного вида внутримолекулярного движения на другой, то общую энергию молекулы можно представить в виде суммы трех частей  $E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$ . Но, вообще говоря, энергия электронов гораздо больше энергии колебания ядер, которая, в свою очередь, превосходит энергию вращения. Это позволяет произвести следующую систематику спектров молекулы.

Если возбуждение молекулы сводится лишь к изменению вращательного уровня энергии, а энергетические уровни

электронов и колебаний остаются неизменными, то получается чисто вращательный спектр, возникают линии вращательного спектра с частотами

$$\nu_{\text{вр}} = \frac{E'_{\text{вр}} - E_{\text{вр}}}{h} = T'_{\text{вр}} - T_{\text{вр}}.$$

Эти изменения термов очень малы, ибо сами величины вращательной энергии незначительны. Для возбуждения вращательных состояний достаточно затратить 0,03—0,3 ккал/моль, чему соответствуют излучаемые и поглощаемые частоты (волновые числа) порядка 10—100 см<sup>-1</sup> или длины волн 1000—100 μ, лежащие в далекой инфракрасной области.

Если возбуждение молекулы сводится к скачкообразному изменению амплитуды колебания ядер, то при этом происходит поглощение кванта колебательной энергии с частотой

$$\nu_{\text{к}} = \frac{E'_{\text{кол}} - E_{\text{кол}}}{h} = T'_{\text{кол}} - T_{\text{кол}}.$$

Возникает чисто колебательный спектр.

Но, как правило, изменения колебательной энергии молекулы связаны с одновременным изменением также и вращательной энергии. Поэтому в действительности каждый скачок в изменении колебательной энергии, сопровождающийся всевозможными изменениями вращательной энергии, приводит к возникновению полосы колебательно-вращательного спектра с частотами  $\nu = \nu_{\text{к}} + \nu_{\text{вр}}$ . Эти частоты лежат в более близкой инфракрасной области ( $\lambda = 30—1 \mu$ ), т. к. величина колебательной энергии примерно в 100 раз больше величины вращательной энергии. Всевозможные изменения колебательной энергии приводят, таким образом, к возникновению целой группы полос колебательно-вращательного спектра.

При значительном энергетическом воздействии на молекулу ее возбуждение сопровождается одновременным изменением всех трех видов энергии, что и вызывает возникновение полного полосатого спектра с частотами  $\nu = \nu_{\text{эл}} + \nu_{\text{к}} + \nu_{\text{вр}}$ . В этом спектре на каждую частоту  $\nu_{\text{эл}}$  электронных переходов налагается колебательно-вращательная структура спектра  $\nu_{\text{к}} + \nu_{\text{вр}}$ . А так как величины электронной энергии  $E_{\text{эл}}$  примерно в 10 раз больше величин  $E_{\text{кол}}$ , то полосатые спектры можно рассматривать как группу полос колебательно-вращательного спектра, смещенную в видимую и даже ультрафиолетовую область.

Сложность строения полосатых спектров усугубляется тем, что электронные уровни имеют ряд подуровней, каждый из которых дает свою группу полос. Поэтому электрон-

ный перескок в молекуле с одного уровня и его подуровней на другой уровень приводит к возникновению системы полос. А так как в молекуле могут происходить различные электронные перескоки, то, очевидно, и полосатый спектр молекулы в целом может состоять из нескольких систем полос. На их строение накладывает отпечаток и тот факт, что все три вида внутримолекулярных движений взаимодействуют друг с другом, еще более усложняя молекулярный спектр.

Таким образом, молекулярный спектр отличается от атомного не только своим строением, но и своим происхождением.

Экспериментальные методы молекулярной спектроскопии также отличаются от методов атомной спектроскопии своим разнообразием. В то время, как атомный спектральный анализ почти всегда основан на использовании только спектров испускания, молекулярный спектральный анализ весьма ограничен в использовании этого метода, ибо это сопряжено с сильными энергетическими воздействиями на молекулу. В качестве возбудителя лучеиспускания особенно широко применяется искровой электрический разряд. Искра получается с помощью индуктора, высоковольтного трансформатора или с помощью высокочастотного лампового генератора. Несколько реже используется для этих целей вольтова дуга. Наконец, иногда в качестве возбудителя применяется пламя.

Во всех случаях энергетические воздействия могут повлечь за собой распад молекулы или изменение ее структурной формы. Поэтому чаще всего при молекулярном анализе пользуются различными методами получения спектров поглощения. Спектры поглощения, или, как их называют, спектры абсорбции, получают следующим образом. На пути пучка световых лучей, имеющего сплошной спектр, помещается исследуемое вещество. Если это вещество не бесцветное и не абсолютно черное, то оно будет поглощать лучи определенных длин волн. В силу этого в сплошном спектре источника света будут обнаруживаться своего рода провалы в интенсивности отдельных мест. По этим провалам в спектре и судят о наличии в исследуемом веществе тех или иных молекул и о их строении.

Вследствие сложности молекулярных спектров, их детальная расшифровка удалась до сих пор лишь для простых молекул, главным образом двухатомных. Анализ электронных спектров сложных молекул проведен для небольшого числа веществ. Полосатые спектры, в которых вращательная и колебательная структуры смещены в видимую и ультрафиолетовую спектральную область, изучаются обычными спектральными приборами высокой точности. Инфракрасные колебательно-вращательные спектры изучают с помощью чувстви-

тельных термометров или термоэлементов, а ту их часть, которая ближе к видимой области, — даже с помощью фотоэлементов.

Изучение чисто вращательных спектров в инфракрасной области связано с большими экспериментальными трудностями и поэтому чаще всего заменяется изучением вращательной структуры колебательно-вращательных или полных полосатых спектров, лежащих в видимой области. В последние годы инфракрасные молекулярные спектры все чаще изучают *методами радиоспектроскопии*. Однако эту область молекулярных спектров стало возможным изучать гораздо проще и точнее после того, как был открыт эффект комбинационного рассеяния, или эффект Мандельштама—Ландсберга—Рамана.

#### Метод комбинационного рассеяния света

Известно, что световые волны не только отражаются и преломляются, но и рассеиваются веществом. *Рассеяние света* заключается в том, что в результате неоднородности среды или благодаря непрерывным флюктуациям ее плотности часть световых волн преобразуется средой из светового потока определенного направления в поток всевозможных направлений. Именно рассеянием солнечного света в атмосфере объясняется голубой цвет неба. Если бы свет не рассеивался атмосферой, то и днем мы наблюдали бы черное небо со звездами, с необычно ярким солнцем. Голубая окраска неба объясняется тем, что интенсивность рассеяния зависит от длины волны: более короткие волны (синие) рассеиваются сильнее, чем более длинные (красные).

Характерно, что спектральный состав рассеянного света, т. е. состав частот его спектральных линий, тот же, что и у падающего света. Теория такого обыкновенного «классического» рассеяния света была разработана в свое время Рэлеем.

Спектроскопическое изучение рассеянного света, полученного не от обычного белого света, а от монохроматического света линейчатого спектра, привело к открытию нового замечательного явления.

В 1928 г. одновременно Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам в Москве и В. Раман в Индии открыли явление *комбинационного рассеяния света*, которое заключается в том, что в спектре рассеянного света, наряду с линиями, отвечающими длине волны падающего монохроматического света, присутствуют также малоинтенсивные линии, отвечающие другим длинам волн и получившие название спутников. Они называются также линиями комбинационного рассеяния,

Можно отметить, что такое рассеяние света было предугадано чешским ученым Смекалем еще в 1923 году. Поэтому иногда говорят об эффекте Мандельштама—Ландсберга—Рамана—Смекаля.

В качестве примера на рис. 22 приведена схема спектрограммы рассеянного света, полученного при прохождении через  $\text{CCl}_4$  лучей света от кварцевой лампы с длиной волны  $\lambda = 4358,3 \text{ \AA}$  или частотой  $\nu_0 = 22945 \text{ см}^{-1}$  (выраженной волновым числом).

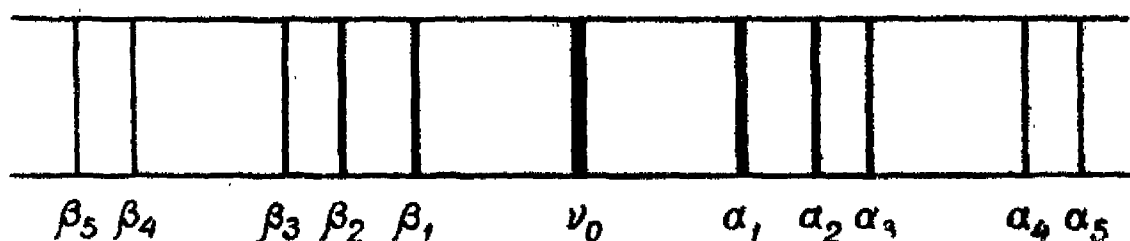


Рис. 22. Колебательный спектр комбинационного рассеяния  $\text{CCl}_4$ .

Согласно классической теории, в спектре рассеянного света должна содержаться только одна линия с частотой, равной частоте падающего света. В действительности, кроме основной линии с частотой  $\nu_0$ , на фотографии видны спутники, симметрично расположенные по обе стороны от основной линии.  $\beta$ -линии, смещенные в коротковолновую часть спектра, называются «фиолетовыми» спутниками, а  $\alpha$ -линии, смещенные в длинноволновую часть спектра, — «красными» спутниками. Их частоты следующие:

$\beta_5$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\nu_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$
23735	23705	23404	23257	23162	22945	22727	22638	22486	22180	22150
← — 459 — →						← — 459 — →				

Помимо симметричности расположения, спутники, как правило, обладают различной интенсивностью. Интенсивность «фиолетовых» спутников всегда значительно меньше интенсивностей соответственных «красных» спутников и имеет общую тенденцию к ослаблению по мере удаления от основной линии.

Аналогичные результаты получаются и с другими источниками света. Во всех случаях «красные» и «фиолетовые» спутники размещаются строго симметрично к основной линии. При этом оказалось, что разность между частотой основной линии и частотой однотипного спутника  $\nu_0 - \nu_{\text{ком}} = \Delta\nu$  остается постоянной величиной для данного вещества при переходе от одного источника света к другому. Так, в рассмотренном случае с  $\text{CCl}_4$  разность частот основной линии и третьего спутника равна  $459 \text{ см}^{-1}$ . Для луча света с частотой  $27290 \text{ см}^{-1}$  та же разность составляет  $461,8 \text{ см}^{-1}$ . Исследо-

вания со многими источниками света показали, что для  $\text{CSi}_4$  она имеет среднее значение  $459,9 \text{ см}^{-1}$ . Она отвечает длине волны  $21,7 \mu$ , т. е. относится к средней инфракрасной области спектра, характерной для частоты собственных колебаний молекулы.

Поэтому вполне естественно предположить, что частоты  $\nu_{\text{ком}}$  спутников являются комбинациями частот  $\nu_0$  возбуждаемого света и частот  $\nu_{\text{кол}}$  собственных колебаний молекулы, что можно выразить общей формулой  $\nu_{\text{ком}} = \nu_0 \pm \nu_{\text{кол}}$ , в которой знак  $+$  дает частоту «фиолетовых» спутников, а знак  $-$  — «красных» спутников. Это предположение основано на отмеченных выше фактах, а именно: на факте постоянства разности  $\Delta\nu = \nu_{\text{кол}}$  для спутника данного типа, независимо от частоты возбуждаемого света и характерности для данного вещества. Кроме того, во многих случаях частоты, отвечающие разностям  $\Delta\nu$  комбинационного спектра, были обнаружены непосредственно в инфракрасном спектре поглощения данного вещества. Установлены и такие факты, когда частоты, соответствующие определенным разностям  $\Delta\nu$ , не встречаются в полосатых спектрах, и, наоборот, некоторые частоты, имеющиеся в полосатых спектрах и отвечающие колебаниям молекул, не проявляются в комбинационных спектрах.

Во всяком случае, большинство фактов свидетельствует о том, что в образовании спутников в комбинационном спектре рассеяния принимают участие собственные колебания молекул данного вещества. В настоящее время разработана теория этого явления.

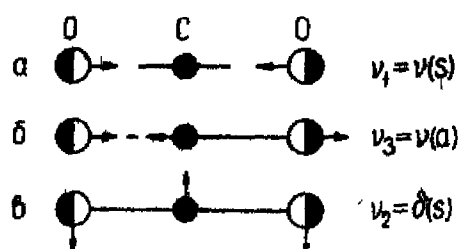
В элементарном изложении квантовомеханическая теория комбинационного рассеяния сводится к следующему. При освещении среды квантами монохроматического света с энергией  $h\nu_0$  возможно несколько случаев взаимодействия света с веществом. Прежде всего под действием света у молекулы вещества возникает наведенный, периодически изменяющийся электрический момент, в первую очередь, за счет более подвижных внешних электронов. Наведенный дипольный момент вызывает обычное классическое или, как говорят, «упругое» рассеяние света. Рассеянный квант будет иметь ту же величину  $h\nu_0$ , что и падающий. В спектре рассеянного света появится частота  $\nu_0$ , которая фигурировала в спектре падающего света. Но при взаимодействии света с молекулами вещества может иметь место и «неупругое» рассеяние. Часть энергии кванта  $h\nu_0$  может пойти на возбуждение колебаний атомов в молекуле. На это расходуется  $h\nu_{\text{кол}}$  энергии. В результате в рассеянном свете наряду с квантами  $h\nu_0$  появятся кванты меньшей величины  $h\nu_0 - h\nu_{\text{кол}} = h\nu'$  с частотой  $\nu' = \nu_0 - \nu_{\text{кол}}$ .

Так объясняется появление в спектре комбинационного рассеяния «красных» спутников. Вероятность такого рассеяния гораздо меньше вероятности обычного рассеяния и поэтому линии «красных» спутников в сотни раз менее интенсивны, чем основная линия.

Возможен, наконец, и третий процесс — соударение кванта с молекулой, которая еще до освещения находилась в возбужденном колебательном состоянии. В процессе рассеяния возбужденная молекула может перейти в нормальное состояние и присоединить энергию колебания к энергии рассеянного света. В этом случае частота рассеянного кванта будет больше первоначальной на величину частоты собственных колебаний молекулы  $\nu'' = \nu_0 + \nu_{\text{кол}}$ . В результате в рассеянном свете наряду с квантами  $h\nu'$  и  $h\nu_0$  появятся кванты большей величины:  $h\nu_0 + h\nu_{\text{кол}} = h\nu''$ . Так объясняется появление в спектре комбинационного рассеяния «фиолетовых» спутников. Так как при обычных температурах опыта возбужденных молекул в веществе значительно меньше, чем молекул, находящихся в нормальном состоянии, то соударение кванта с возбужденной молекулой еще менее вероятно, чем «неупругое», и поэтому «фиолетовые» спутники менее интенсивны, чем «красные». Весьма простые рассуждения показывают, что логарифм отношения интенсивности «фиолетовых» спутников к интенсивности «красных» спутников должен линейно зависеть от  $T^{-1}$ . Это было подтверждено прямыми опытами, причем из угла наклона прямой  $\ln \frac{I_{\text{фиол}}}{I_{\text{крас}}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  была определена квантовая постоянная  $h$  в прекрасном соответствии с ее значением. Этот факт является хорошим подтверждением квантовой теории рассеяния света.

В спектре комбинационного рассеяния двухатомных молекул наблюдаются только два спутника: один «красный» и один «фиолетовый». Многоатомные молекулы обладают целым рядом колебательных частот, и в их спектре комбинационного рассеяния содержится, как правило, большое число линий.

Элементарная теория комбинационного рассеяния дает объяснение и тому факту, что некоторые частоты, наблюдаемые в инфракрасном спектре данной молекулы, не встречаются в спектре комбинационного рассеяния и наоборот. Дело в том, что в многоатомных молекулах существуют различного рода колебания атомов и атомных групп, по-разному воспринимающих оптическое воздействие. В качестве примера рассмотрим возможные колебания атомов в трехатомной молекуле с линейным расположением атомов. В случае  $\text{CO}_2$  и  $\text{CS}_2$  возможны следующие колебания:



Колебания типа *a* и *б* называются *валентными*, причем первые *симметричны*  $\nu(s)$ , а вторые *антисимметричны*  $\nu(a)$ ; колебания же типа *в* называются *деформационными* и также могут быть симметричными и антисимметричными. В данном случае они симметричны  $\delta(s)$ .

Специальными исследованиями было показано, что возможны *оптически активные* и *неактивные* колебания. Так, симметричные валентные колебания типа  $\nu(s)$  не могут быть вызваны инфракрасными лучами, они оптически неактивны, потому что здесь электрический момент молекулы не изменяется, но зато это колебание активно по отношению к комбинационному рассеянию. Колебания же типа  $\nu(a)$  оптически активны, а по отношению к комбинационному рассеянию неактивны.

Комбинационное рассеяние не ограничивается только случаем комбинации частоты падающего света с частотой собственных колебаний молекулы. Наблюдаются комбинации и с частотой квантов, связанных с изменением энергии вращения молекулы и с изменением электронной энергии. В первом случае в спектре комбинационного рассеяния появляются линии, тесно группирующиеся около основной линии, во втором случае спутники должны находиться в совершенно различных областях спектра.

Следовательно, спектры комбинационного рассеяния позволяют довольно просто находить собственные частоты колебаний и моменты инерции благодаря тому, что их можно получить в видимой части спектра. Ценность таких определений заключается в том, что они освобождают от необходимости экспериментировать и производить измерения с инфракрасными лучами, техника работы с которыми очень сложна. В последнее время спектры комбинационного рассеяния получили применение для качественного анализа смесей углеводородов, где другие методы дают малонадежные результаты.

Вообще следует отметить, что за последние десятилетия был достигнут значительный прогресс не только в исследовании и теоретической интерпретации молекулярных спектров, но и в применении их к изучению многих вопросов химии.

Молекулярные спектры являются, как мы увидим, исключительно ценным источником сведений о строении молекул.

Из рассмотрения молекулярных спектров можно непосредственно определить различные дискретные энергетические состояния молекул и на основе этого сделать точные и надежные выводы относительно движения электронов, колебания и вращения ядер в молекуле. Изучение движения электронов ведет, в свою очередь, к более глубокому теоретическому пониманию химической валентности, а зная колебательные частоты, можно очень точно определить силы, действующие между атомами в молекуле, а также теплоту диссоциации молекул. Из вращательных частот можно получить точные сведения о геометрическом расположении ядер в молекуле, в частности, можно определить очень точные значения междудерных расстояний.

Одним из весьма важных результатов исследования спектров явилось доказательство существования большого числа нестойких в обычных условиях молекул, таких как  $\text{CH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{He}_2$ ,  $\text{Na}_2$  и многих других. С помощью спектров было не только доказано их существование, но и исследованы различные их свойства.

Наконец, исследование молекулярных спектров с недавнего времени стало играть большую роль в астрофизике. С помощью спектров можно не только обнаружить присутствие определенных молекул в неподвижных звездах, но и сделать соответствующие выводы о физических условиях, которые имеют место на этих небесных телах.

После общего знакомства с экспериментальными методами молекулярной спектроскопии и с основными результатами исследования спектров молекул перейдем к рассмотрению основных положений теории спектров двухатомных молекул и их применения к проблемам строения.

Мы выяснили, что молекулярные спектры отличаются своей сложностью в силу того, что в них накладываются линии, образованные тремя различными квантующимися процессами, процессами электронных перескоков, изменения вращения молекулы в целом и изменения колебания ядер внутри молекулы.

Все эти процессы сопровождаются изменениями энергии молекулы, причем это изменение энергии происходит не непрерывным, а квантовым путем. Каждый из этих процессов приводит к образованию своих серий спектральных линий, подчиняющихся своим внутренним закономерностям.

Как уже отмечалось, возбуждение молекулы сопровождается одновременным изменением всех трех видов внутримолекулярного движения, что и приводит к образованию сложного полосатого спектра.

Для того чтобы удобнее было разобраться во всей сложности молекулярных спектров, мы будем рассматривать их в предположении полной независимости одного из указанных выше процессов от других, т. е. будем рассматривать отдельно каждый спектр, образованный тем или иным движением внутри молекулы. Начнем с изучения вращательных спектров двухатомных молекул.

## ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ МОЛЕКУЛ

Вращение и вращательные спектры двухатомных молекул  
согласно классической теории и квантовой механике

Для изучения вращательных спектров отвлечемся вначале от колебательного движения атомов внутри молекулы и будем считать, что связь между ядрами в молекуле абсолютно жесткая и атомы находятся на постоянном расстоянии  $r_0$  друг от друга. Другими словами, вращение такой молекулы не влияет на равновесное расстояние между ядрами — это так называемый *жесткий ротатор*. Он не имеет потенциальной энергии. Кинетическая энергия такого ротатора равна сумме кинетических энергий движения двух атомов с массами  $m_1$  и  $m_2$ , т. е.  $K = \frac{1}{2} m_1 u_1^2 + \frac{1}{2} m_2 u_2^2$ .

Но каждый атом описывает при вращении окружность с радиусом, равным его расстоянию от оси вращения.

Следовательно, поступательные скорости движения атомов  $u_1$  и  $u_2$  равны произведению их расстояний от центра тяжести на угловую скорость вращения — круговую частоту  $\omega$ .

$$u_1 = r_1 \omega \text{ и } u_2 = r_2 \omega.$$

Таким образом, можно записать

$$K = \frac{\omega^2}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2).$$

Выражение, взятое в скобки, есть момент инерции  $I_0$  жесткой молекулы относительно оси вращения. Поэтому окончательно имеем

$$K = \frac{\omega^2}{2} I_0. \quad (\text{V. 1})$$

В это выражение входят расстояния от атомов до центра тяжести молекулы, в то время как реальная молекула обычно характеризуется межатомным расстоянием  $r_0 = r_1 + r_2$ . Чтобы выразить момент инерции молекулы через  $r_0$  можно заменить сумму масс атомов, вращающихся вокруг общего

центра тяжести, через так называемую *приведенную массу*  $m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ , вращающуюся с той же угловой скоростью около неподвижного центра на расстоянии  $r_0$  от него. Момент инерции такой массы равен

$$I_0 = mr_0^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2. \quad (\text{V. } 2)$$

Согласно классическим представлениям, молекула может вращаться с любой частотой и тем большей, чем выше температура среды. Это значит, что молекула может обладать любой величиной энергии вращения в зависимости от значения угловой скорости. Однако эти представления противоречат действительности, ибо они не могут объяснить тот факт, что в далекой инфракрасной области молекулярного спектра, связанного с изменением энергии вращения молекулы, наблюдается не сплошной спектр, а линейчатый. Это свидетельствует о дискретности энергии ротатора, о квантовом характере ее изменения. К такому выводу можно прийти и теоретически, рассмотрев задачу ротатора в рамках квантовой механики.

Чтобы определить возможные энергетические состояния жесткого ротатора, нужно решить *волновое уравнение* Шредингера в применении к данной задаче. Напомним, что уравнение Шредингера имеет такой вид

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U)\psi = 0, \quad (\text{V. } 3)$$

где  $\psi$  — амплитуда колебания волны, связанной с движением материальной точки с массой  $m$ . Она зависит только от координат этой точки.  $E$  и  $U$  — соответственно полная и потенциальная энергии движения материальной точки.  $\Delta$  — оператор Лапласа, обозначающий, что от волновой функции  $\psi$  необходимо взять сумму вторых производных по координатам. В случае рассматриваемого жесткого ротатора, состоящего из двух вращающихся материальных точек, под массой  $m$  в уравнении (V.3) следует понимать приведенную массу молекулы. Кроме того, в силу постоянства расстояния  $r_0$  между ядрами молекулы, ее потенциальная энергия будет постоянной величиной, и вращательная энергия определяется только кинетической энергией вращения молекулы, т. е.  $E_{\text{вр}} = K = E - U$ .

Таким образом, для случая молекулы, рассматриваемой как жесткий ротатор, необходимо решить уравнение (V.3) в таком виде:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_{\text{вр}}\psi = 0.$$

Самым интересным результатом решения этого уравнения является установление очень простой зависимости между вращательной энергией молекулы и некоторым числом  $j$ , которое может принимать все возможные значения целых положительных чисел, начиная от нуля. Зависимость эта выглядит таким образом:

$$E_{\text{вр}} = hB_0 j(j+1), \quad (\text{V. 4})$$

где

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 I_0} \quad (\text{V. 5})$$

является величиной постоянной и называется *вращательной постоянной*. Так как число  $j$  может принимать значения целых чисел, то уравнение (V. 4) дает следующие дискретные значения вращательной энергии молекулы:

$j$	0	1	2	3	4	...
$E_{\text{вр}}$	0	$2hB_0$	$6hB_0$	$12hB_0$	$20hB_0$	...

Поэтому число  $j$  называется *вращательным квантовым числом*. Оно определяет величину вращательной энергии молекулы в данном ее энергетическом состоянии.

Полученный результат говорит о том, что в реальной молекуле частота вращения меняется не непрерывно, как это следует из классических представлений, а скачками, квантовым путем.

Действительно, из квантовой теории атома вытекает, что момент количества движения электрона в атоме равен

$$p_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}.$$

Это относится и к ротатору, момент количества движения которого

$$p_j = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}.$$

С другой стороны,

$$p_j = m_1 r_1 u_1 + m_2 r_2 u_2 = m_1 r_1^2 \omega + m_2 r_2^2 \omega = I_0 \omega.$$

Откуда

$$\omega = \frac{p_j}{I_0} = \frac{h}{2\pi I_0} \sqrt{j(j+1)}.$$

Таким образом, для молекулы возможна серия дискретных вращательных энергетических уровней, энергия которых растет приблизительно пропорционально квадрату вращательного квантового числа. Если эти энергетические уров-

ни изобразить графически в виде горизонтальных линий, то последние расположатся в таком порядке, что каждая из них будет характеризовать возрастающее значение энергии молекулы с ростом квантового числа  $j$  (рис. 23). Каждому из дан-

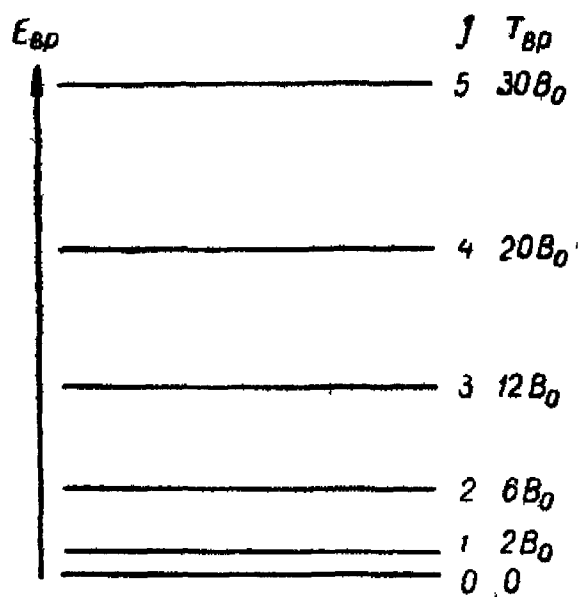


Рис. 23. Вращательные энергетические уровни двухатомной молекулы.

ных энергетических уровней отвечает соответствующее значение вращательного терма, которое определяется из равенства

$$T_{вр} = \frac{E_{вр}}{h} = B_0 j(j+1). \quad (V.6)$$

Из приведенных на рис. 23 значений вращательных термов видно, что они являются кратными величинами вращательной постоянной  $B_0$ .

Переход молекулы из одного возможного вращательного состояния в другое, связанный с изменением ее вращательной энергии, приводит к

возникновению вращательного спектра.

### Правила отбора

Частоты, излучаемые или поглощаемые ротатором, а, следовательно, частоты линий во вращательном спектре молекулы не совпадают с собственной частотой ее вращения. Их можно найти по разности соответствующих вращательных термов:

$$\nu = T'_{вр} - T_{вр} = B_0 [j'(j'+1) - j(j+1)]. \quad (V.7)$$

Согласно спектрографическому комбинационному принципу термы в этой разности могут комбинироваться всевозможным образом. Это значит, что молекула может перейти с одного вращательного энергетического уровня на любой другой вращательный энергетический уровень, что оставит на спектрограмме след в виде спектральной линии определенной частоты. Так как вращательное квантовое число  $j$  может принимать значение любого положительного целого числа, то в принципе вращательный спектр молекулы должен состоять из большого числа спектральных линий. Однако число наблюдаемых спектральных линий, как правило, гораздо меньше числа всех возможных линий. Другими словами, не всякая комбинация термов дает частоту, соответствующую реально наблюдаемой спектральной линии. Анализ спектров показал, что при изменении энергии молекулы действуют своеобразные

*правила отбора*, в силу которых допускаемыми переходами молекулы из одного состояния в другое оказываются лишь немногие переходы; все остальные переходы «запрещены», а линии, отвечающие запрещенным переходам, не наблюдаются.

Таким образом, вопрос об изменении энергии вращения молекулы связан с так называемыми правилами отбора для изменения квантовых чисел.

В первое время эти правила имели чисто эмпирический характер и не находили объяснения. Только благодаря квантовой механике удалось вскрыть сущность правил отбора. Квантовомеханические расчеты показали, что изменения квантовых состояний характеризуются определенной величиной вероятности. Вероятность одних переходов настолько мала, что они не наблюдаются, за исключением тех возможных переходов, вероятность которых достаточно велика.

Так, например, для главного квантового числа  $n$  возможны любые изменения в пределах целых положительных чисел, что можно записать таким образом:  $\Delta n = 0, \pm 1$ . Для магнитного квантового числа электрона  $m_l$  действует такое правило отбора:  $\Delta m_l = 0, \pm 1$ . Это правило говорит о том, что магнитное квантовое число или не изменяется вообще, или изменяется только на единицу. Для орбитального квантового числа электрона  $l$  правило отбора указывает на такое ограничение в его изменениях:  $\Delta l = \pm 1$ , т. е. оно может изменяться только на единицу. Точно такое же правило отбора существует и для изменения вращательного квантового числа  $j$  молекулы, т. е.

$$\Delta j = \pm 1. \quad (V. 8)$$

В математических выражениях правил отбора знак  $+$  соответствует переходу частицы на более высокий энергетический уровень, а знак  $-$  соответствует переходу частицы на ниже лежащий энергетический уровень.

#### Определение постоянных вращательных термов и межатомных расстояний двухатомных молекул из вращательного спектра

Если условиться, что  $j'$  всегда отвечает более высокому энергетическому уровню, чем  $j$ , то согласно правилу отбора  $j' = j + 1$ . Следовательно, частоту спектральной линии вращательного спектра можно определить из такого уравнения:

$$\nu = B_0 [(j + 1)(j + 2) - j(j + 1)] = 2B_0(j + 1). \quad (V. 9)$$

Так как уже при обычной температуре имеется довольно богатый набор молекул с разным энергетическим состоянием вращения, то одновременно будет испускаться целая группа

линий. Выражение (V.9) говорит о том, что вращательный спектр двухатомных молекул представляет собой серию равноотстоящих линий, соответствующих различным значениям квантового числа  $j$ . В этом нетрудно убедиться. Принимая во внимание правило отбора для вращательного квантового числа, найдем, что расстояние между любыми соседними линиями во вращательном спектре, выраженное в частотах, будет равно постоянной величине

$$\Delta\nu = \nu' - \nu = 2B_0 [(j+2) - (j+1)] = 2B_0. \quad (\text{V. 10})$$

Таким образом, определяя расстояние между соседними линиями вращательного спектра, мы тем самым находим вращательную постоянную. Возможность определить вращательную постоянную непосредственно из вращательного спектра имеет два практических значения. Прежде всего, исходя из (V.5) и (V.10), можно связать расстояние между соседними линиями вращательного спектра с моментом инерции молекулы таким уравнением:

$$I_0 = \frac{h}{4\pi^2 \Delta\nu}. \quad (\text{V. 11})$$

Это значит, что, измерив расстояние между соседними линиями вращательного спектра, можно по уравнению (V.11) определить момент инерции молекулы, а по уравнению (V.2) равновесное расстояние  $r_0$  между атомами в молекуле, зная ее приведенную массу  $m$ . Например, в далекой инфракрасной области спектра HCl наблюдается полоса почти равноотстоящих линий с расстоянием между линиями  $20,68 \text{ см}^{-1}$ . Согласно (V.11) момент инерции молекулы HCl равен

$$I_0 = \frac{6,624 \cdot 10^{-27}}{4 \cdot (3,142)^2 \cdot 20,68} = 2,71 \cdot 10^{-40} \text{ г.см}^2.$$

Поскольку приведенная масса молекулы HCl равна

$$m = \frac{\frac{1,008}{N_A} \cdot \frac{35,46}{N_A}}{\frac{1,008}{N_A} + \frac{35,46}{N_A}} = \frac{1,008 \cdot 35,46}{(1,008 + 35,46) \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

то межатомное расстояние в молекуле HCl будет

$$r_0 = \sqrt{\frac{I_0}{m}} = \sqrt{\frac{2,71 \cdot 10^{-40}}{1,63 \cdot 10^{-24}}} = 1,29 \text{ Å}.$$

Величина  $r_0$  очень хорошо совпадает с полученными иными путями. Но уравнение (V.11) позволяет решить и обратную задачу. По известной величине момента инерции молекулы можно рассчитать расстояние между линиями в спек-

ре, а следовательно, вращательную постоянную. Последняя же позволяет определить из уравнения (V.9) абсолютные значения частот спектральных линий. Первая из линий вращательного спектра лежит при  $j=0$ , т. е. имеет частоту  $\nu_1=2B_0$ . Каждая последующая линия смещается от предыдущей на величину  $2B_0$ . Таким образом, зная величину момента инерции, можно заранее найти ту область, в которой следует искать ее вращательный спектр. Оценим порядок величины момента инерции молекулы:

$$I_0 = mr_0^2 \approx 10^{-24} \cdot 10^{-16} = 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2.$$

С его помощью определим частоту первой линии вращательного спектра

$$\nu_1 = \frac{h}{4\pi^2 I_0} \approx \frac{6,624 \cdot 10^{-27}}{4 \cdot (3,142)^2 \cdot 10^{-40}} \frac{\text{г} \cdot \text{см}^2 / \text{сек}}{\text{г} \cdot \text{см}^2} \approx 10^{12} \text{ сек}^{-1}.$$

Ей отвечает длина волны

$$\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1} \approx \frac{10^{10}}{10^{12}} = 10^{-2} \text{ см} = 100 \text{ м}.$$

Из этого приблизительного подсчета следует, что чисто вращательный спектр молекул лежит в далекой инфракрасной области.

Действительно, как уже указывалось, в далекой инфракрасной области (100—300 м) в спектре поглощения ряда полярных молекул наблюдаются последовательности почти равноотстоящих линий, изучение которых дало хорошее совпадение с изложенной теорией вращательных спектров. Правда, наблюдаемые спектральные линии находятся не на одинаковых расстояниях, а немного сходятся в сторону больших частот, т. е. в направлении увеличения вращательного квантового числа. Это объясняется тем, что фактически нельзя считать двухатомную молекулу жестким ротатором. В процессе колебаний атомов расстояние между ними постоянно меняется. С другой стороны, вращение само по себе увеличивает это расстояние, так как под действием развивающейся центробежной силы молекула испытывает некоторое растяжение и тем большее, чем больше энергия вращения, т. е. чем больше  $j$ . Иными словами, равновесное расстояние зависит от энергии вращения, увеличиваясь с увеличением  $j$ . Это значит, что вращательная энергия молекулы будет зависеть также от потенциальной энергии, которая несколько меняется с изменением расстояния между атомами, с изменением скорости вращения.

Учет влияния потенциальной энергии приводит к такому выражению для вращательной энергии молекулы:

$$E_{вр} = hB_0 j(j+1) - hD_0 j^2(j+1)^2, \quad (V. 12)$$

где  $D_0$  — некоторая постоянная величина, зависящая от момента инерции и частоты колебания молекулы. Следовательно, в действительности частоты линий вращательного спектра равны:

$$\nu = 2B_0(j+1) - 4D_0(j+1)^3,$$

а расстояния между ними

$$\Delta\nu = 2B_0 - 12D_0 \left[ (j+1)^2 + (j+1) + \frac{1}{3} \right].$$

Таким образом, теория правильно отражает зависимость расстояний между вращательными линиями от вращательного квантового числа: чем больше  $j$ , тем меньше  $\Delta\nu$ . Но  $D_0 \ll B_0$ . Поэтому практически при малых значениях  $j$  второй член уравнения (V. 12) настолько меньше первого, что им можно пренебречь и считать линии вращательного спектра равноотстоящими.

Итак, можно считать доказанным, что далекий инфракрасный спектр представляет собой вращательный спектр, а следовательно, его изучение позволяет с большой точностью определять вращательные энергетические уровни молекулы и межатомные расстояния. Как указывалось выше, далекая инфракрасная область является одной из наиболее труднодоступных областей спектра. Однако за последние годы в изучении молекулярных спектров произошли существенные сдвиги. Благодаря применению радиотехнических методов далекая инфракрасная область стала столь же доступной, как и видимая область спектра. К настоящему времени произведены многочисленные *радиоспектроскопические* исследования вращательных спектров с целью определения различных молекулярных констант.

### Эффект изотопии

Детальное изучение вращательных спектров с помощью спектрографов большой разрешающей силы показывает, что в действительности вращательный спектр некоторых молекул состоит не из одной полосы линий, а из нескольких полос, в простейшем случае из двух полос (рис. 24): одной более яркой и другой менее яркой. Каждая линия основной полосы как бы раздваивается, сопровождается менее интенсивной линией, сдвинутой в сторону больших длин волн. Этот сдвиг полосы получил название *изотопического эффекта*, ибо он может быть объяснен только наличием изотопных молекул в изучаемом веществе.

Действительно, из (V.5) и (V.6) следует, что вращательный терм обратно пропорционален приведенной массе молекулы и межатомному расстоянию. Но так как у двух изотопных молекул расстояния между ядрами одинаковы, а приведенные массы различны, то и вращательные термы у них будут различны. А именно, у более тяжелой изотопной молекулы приведенная масса больше, а вращательный терм меньше. Поэтому для одного и того же энергетического уровня частоты линий более тяжелой изотопной молекулы будут также меньше частот линий более легкой изотопной молекулы, т. е. они должны быть сдвинуты в сторону больших длин волн, что и наблюдается в действительности.

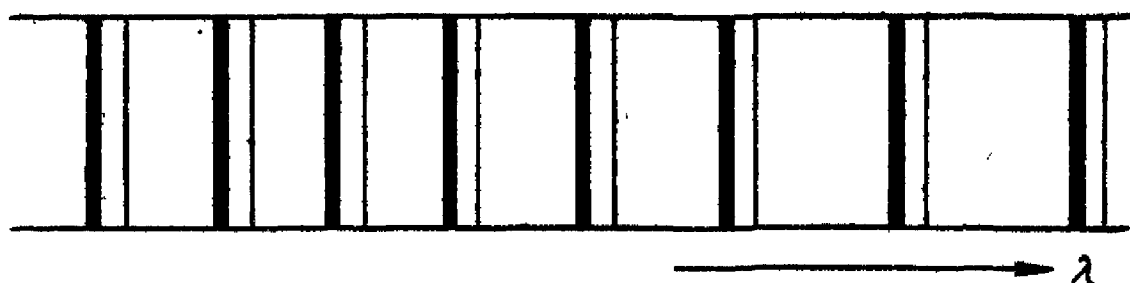


Рис. 24. Эффект изотопии.

Величина изотопического эффекта определяется как разность частот близлежащих спектральных линий, принадлежащих разным изотопным молекулам. Если в соответствии с (V.9)  $\nu^A = 2B_0^A(j+1)$  и  $\nu^T = 2B_0^T(j+1)$ , то величина изотопического эффекта

$$\Delta\nu = \nu^A - \nu^T = 2(j+1)(B_0^A - B_0^T) \text{ или } \Delta\nu = 2B_0^A(j+1)\left(1 - \frac{B_0^T}{B_0^A}\right).$$

Так как  $B_0 = \frac{h}{8\pi^2mr_0^2}$ , то  $\frac{B_0^T}{B_0^A} = \frac{m^A}{m^T}$ . Следовательно,

$$\Delta\nu = 2B_0^A(j+1)\left(1 - \frac{m^A}{m^T}\right). \text{ Введем обозначение } \eta = \sqrt{\frac{m^A}{m^T}}.$$

Таким образом,

$$\Delta\nu = 2B_0^A(j+1)(1 - \eta^2), \quad (\text{V. 13})$$

т. е. величина изотопического эффекта зависит от величины отношения приведенных масс  $\eta$ . Измерение изотопического эффекта по спектру дает возможность на основании уравнения (V.13) получить точное значение отношения масс двух изотопных молекул, из которых состоит вещество. Если масса одной изотопной молекулы известна, то, следовательно, можно определить массу другой изотопной молекулы. Больше того, соотношение интенсивностей спектральных линий, принадлежащих разным изотопным молекулам, позволяет

определить относительное содержание изотопных молекул в смеси.

Изотопический эффект в молекулярных спектрах дает весьма чувствительный метод обнаружения изотопов. Именно благодаря ему впервые были обнаружены такие изотопы с небольшим процентным содержанием, как  $\text{H}^2(\text{D})$ ,  $\text{C}^{13}$ ,  $\text{N}^{15}$ ,  $\text{O}^{17}$ ,  $\text{O}^{18}$ .

### Влияние ядерного спина

Вращательные термы обладают еще одной весьма важной особенностью, с которой связано наличие очень интересных свойств у молекулярного водорода и у некоторых других элементов.

Еще в 1924 г. Мекке обнаружил в видимой области спектра водорода закономерное изменение интенсивности спектральных линий. Оказалось, что интенсивность каждой второй линии резко уменьшается. Впоследствии такая же картина была обнаружена во вращательных спектрах комбинационного рассеяния не только водорода, но и азота, лития и некоторых других молекул. Рассмотрение этого явления с точки зрения квантовой механики привело к совершенно неожиданному для химиков выводу. Выясни-

Рис. 25. Схема вращательных энергетических уровней.

лось, что даже чистый водород без изотопных примесей в действительности является смесью молекул двух видов, отличающихся физическими свойствами.

Рассмотрим физическую сторону этого явления. Детальное квантовомеханическое рассмотрение вопроса о вращательных энергетических уровнях двухатомных молекул показывает, что общему решению волнового уравнения удовлетворяют два выражения для вращательной энергии: одно из них описывает одну группу вращательных уровней, получивших название *симметричных*, другое описывает другую группу вращательных уровней, получивших название *антисимметричных* (рис. 25).

Было установлено также, что свойства симметричных и антисимметричных уровней различны у молекул с одинаковыми ядрами и у молекул с разными ядрами.

Как отмечалось ранее, общее рассмотрение вопроса о вероятности переходов между вращательными уровнями показывает, что наиболее вероятными переходами являются та-

кие, при которых  $\Delta j = \pm 1$ . Если же расчет вероятности переходов производить с учетом симметричности и антисимметричности вращательных уровней, то у двухатомных молекул с одинаковыми ядрами возможными переходами оказываются переходы между одноименными уровнями, т. е. или между симметричными ( $s \leftrightarrow s$ ) или между антисимметричными ( $a \leftrightarrow a$ ). Таким образом, у молекул с одинаковыми ядрами действуют два исключаяющих друг друга правила отбора. И действительно, большинство двухатомных молекул, состоящих из одинаковых ядер, совершенно не имеет вращательного спектра в далекой инфракрасной области.

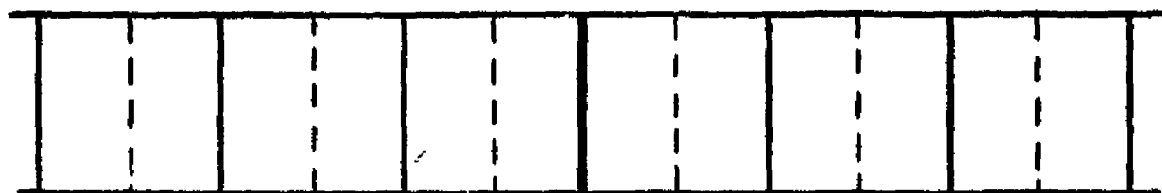


Рис. 26. Чередование интенсивностей линий в полосе.

Однако у тех же молекул действует совершенно иное правило отбора для спектров комбинационного рассеяния: вращательное квантовое число  $j$  совсем не меняется или меняется на два ( $\Delta j = 0, \pm 2$ ). Это правило отбора соответствует правилу ( $s \leftrightarrow s$ ) или ( $a \leftrightarrow a$ ). Следовательно, если все молекулы данного вещества в начальный момент времени были в симметричных состояниях (или в антисимметричных), то любые переходы при комбинационном рассеянии света сохранят эти состояния, и во вращательном спектре комбинационного рассеяния должны наблюдаться переходы только между четными (или нечетными) уровнями.

Действительно, у веществ, в далекой инфракрасной области молекулярного спектра которых отсутствуют линии вращательного спектра, наблюдается необычайная вращательная структура спектра в видимой области и в спектре комбинационного рассеяния. Иногда в полосах отсутствует каждая вторая линия, а в целом ряде случаев сохраняются все линии, но интенсивность их, как отмечалось выше, определенным образом чередуется (рис. 26).

Квантовая механика связывает это со свойствами атомного ядра.

Согласно законам квантовой механики, такие элементарные частицы, как электрон, протон, нейтрон и др., обладают собственным моментом количества движения, получившим название *спина*. Если система состоит из нескольких элементарных частиц, то она имеет некоторый суммарный спиновый момент. Это в равной степени относится как к сложным ядрам, так и к молекулам, состоящим из нескольких ядер. В частности, молекула водорода состоит из двух ядер — протонов. Так как

каждый из них обладает спином, равным  $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ , то суммарный ядерный спин молекулы водорода может иметь два значения в зависимости от величины спинового квантового числа. Если спины ядер имеют различное направление или, как говорят, они *антипараллельны*  $\uparrow\downarrow$ , то суммарный спин равен нулю  $\left(0 \cdot \frac{h}{2\pi}\right)$ , если же оба спина параллельны  $\uparrow\uparrow$ , то суммарный спин равен  $1 \cdot \frac{h}{2\pi}$ .

Таким образом, в силу запрета комбинаций  $s \leftrightarrow a$  для молекулы водорода при одних и тех же внешних условиях возможны два различных энергетических состояния, определяемых только спиновым квантовым числом: симметричное и антисимметричное.

Теоретические исследования показывают, что и в этих случаях наиболее вероятными энергетическими переходами являются переходы между одноименными уровнями. Переходы между симметричными и антисимметричными уровнями менее вероятны, но не невозможны. Это приводит к тому, что по истечении продолжительного времени (исчисляемого месяцами, а может быть и годами) молекула водорода может совершить переход с антисимметричного вращательного уровня на симметричный (или наоборот). В силу этого в молекулярном водороде содержатся молекулы, находящиеся в различных энергетических состояниях. Однако соотношение, в котором они содержатся в смеси, вполне определенное.

Дело в том, что энергетическое состояние молекулы характеризуется несколькими квантовыми числами. В частности, состояние молекулы, связанное с ядерным спином, характеризуется не только величиной суммарного спинового квантового числа, но и величиной квантового числа, определяющего проекцию суммарного ядерного спина на ось молекулы. Проекция суммарного ядерного спина изменяется тоже дискретным путем, принимая кратные значения суммарного ядерного спина от положительной до отрицательной его величины. Например, спиновому квантовому числу молекулы водорода 1 отвечают три проекции на ось молекулы:  $+1, 0, -1$ , а спину 0 — одна проекция 0. Таким образом, молекулы с параллельными спинами ядер могут находиться в трех различных квантовых состояниях, а молекулы с антипараллельными спинами — только в одном. Количество всевозможных квантовых состояний молекулы, характеризующихся одним и тем же основным квантовым числом (определяющим энергетическое состояние молекул), называется *статистическим весом* данного состояния. Так как статистический вес вращательных термов молекул водорода с параллельными спинами

ядер в три раза больше статистического веса вращательных термов молекул с антипараллельными спинами ядер, то и молекул с параллельными спинами будет всегда втрое больше, чем молекул с антипараллельными спинами. Этим и объясняется наблюдающееся чередование интенсивностей линий вращательного спектра некоторых молекул и, в частности, отношение чередующихся интенсивностей в спектре водорода как 3:1. Очевидно, что из отношения чередующихся интенсивностей может быть определена величина ядерного спина. Выявилось, что ядро атома водорода имеет спин  $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ , ядра атомов дейтерия и азота — спин  $1 \cdot \frac{h}{2\pi}$ , ядро атома кислорода — спин  $0 \cdot \frac{h}{2\pi}$ .

Вот почему во вращательном спектре таких газов, как кислород, отсутствует каждая вторая линия, а в спектрах водорода, дейтерия, азота и других наблюдается чередование интенсивностей спектральных линий. Их можно рассматривать как смесь двух модификаций — симметричной и антисимметричной с различным статистическим весом. Модификация, у которой спины ядер параллельны, обычно называется *ортомодификацией*, а модификация, у которой спины ядер антипараллельны — *парамодификацией*. Наличие двух модификаций водорода — ортоводорода и параводорода проявляется не только в характерном строении вращательного спектра комбинационного рассеяния обычного водорода; оказалось, что их можно разделить, выделить в чистом виде и идентифицировать по физическим свойствам.

Разделение обычного водорода на две модификации можно теоретически обосновать таким образом. Согласно теории молекулы ортоводорода находятся на нечетных вращательных уровнях (антисимметричных), а молекулы параводорода — на четных вращательных уровнях (симметричных). Если смесь, состоящую из орто- и параводорода охладить до очень низкой температуры (до температуры жидкого водорода, т. е. до 20,4°K), то, стремясь перейти на самый низкий энергетический уровень, молекулы ортоводорода перейдут в конце концов на уровень  $j=1$ , а молекулы параводорода — на уровень  $j=0$ . Это значит, что молекулы водорода по-прежнему будут находиться в различных энергетических состояниях, т. е. распределение вращательных уровней не будет соответствовать тепловому равновесию. Поэтому с течением времени, вследствие неабсолютной строгости правила  $a \leftarrow a$ , молекулы будут постепенно переходить из состояния  $j=1$  в состояние  $j=0$  и в конце концов все окажутся в состоянии, отвечающем параводороду. Если теперь снова нагреть водо-

род до нормальной температуры, то молекулы сначала смогут переходить только на четные (симметричные) высшие уровни и лишь с течением времени будут появляться в газе молекулы антисимметричные, молекулы ортоводорода. Итак, в течение некоторого времени будет существовать только одна модификация водорода — параводород.

Эти теоретические выводы были в точности подтверждены экспериментом. Бонгеффер и Хартек воспроизведением всех указанных ранее операций с обычным водородом выделили в чистом виде параводород. Более того, им удалось ускорить процесс достижения теплового равновесия при низкой температуре путем прибавления к водороду активированного древесного угля. То, что полученный таким образом водород является его парамодификацией в чистом виде, было подтверждено спектральным анализом: в спектре полученного газа не оказалось наиболее интенсивных линий спектра смеси.

Дальнейшие исследования обеих модификаций водорода показали, что они различаются не только по характеру спектра, но и по другим физическим свойствам. Они имеют совершенно различную теплоемкость и теплопроводность, теплоту испарения и ряд других свойств.

#### Вращение многоатомных молекул

В общем случае многоатомная молекула обладает тремя главными моментами инерции, отвечающими вращению вокруг трех главных осей. Поэтому вращательная энергия многоатомных молекул имеет более сложное выражение по сравнению с двухатомными молекулами. В отдельных случаях возможны естественные упрощения.

Например, в случае линейных многоатомных молекул типа  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и др. наблюдается такая же последовательность уровней и те же правила изменения вращательного квантового числа  $j$ , что и у двухатомных молекул. Следовательно, такие молекулы можно в первом приближении считать жестким ротатором и рассматривать их вращение совершенно аналогично вращению двухатомной молекулы. Это означает, что вращательные спектры линейных молекул позволяют определить их моменты инерции и межатомные расстояния. Однако следует иметь в виду, что симметричные линейные молекулы, лишенные дипольного момента, так же как и неполярные двухатомные молекулы, вращательного спектра поглощения не имеют.

Сложнее обстоит дело у нелинейных молекул с тремя моментами инерции. Если нелинейная молекула имеет ось симметрии порядка не ниже третьего, то 2 из 3 моментов

инерции равны друг другу. Такая система называется *симметричным волчком*. К ней относятся молекулы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и т. д. Вращательная энергия таких молекул зависит не от одного, а от двух квантовых чисел и выражается формулой:

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_{1,2}} j(j+1) + \frac{h^2}{8\pi^2} \left( \frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_{1,2}} \right) K^2, \quad (\text{V. 14})$$

где  $I_{1,2}$  — два равных момента инерции,  $I_3$  — третий отличный от них момент инерции и  $j$  и  $K$  — вращательные квантовые числа, подчиняющиеся следующим правилам отбора:  $\Delta K = 0$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$ . В силу этих правил вращательный спектр молекул типа симметричного волчка представляет серию равноотстоящих линий. В частном случае, когда все три момента инерции одинаковы,  $I_{1,2} = I_3$ , уравнение (V. 14) переходит в (V. 4), т. е. энергия такого *сферического волчка* выражается так же, как энергия простого ротатора. К типу сферического волчка относятся молекулы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SF}_6$  и т. д.

Наконец, в наиболее общем случае, когда все три момента инерции различны, мы имеем дело с *асимметричным волчком*. Вращательная энергия такой молекулы характеризуется весьма сложным выражением, зависящим от всех трех моментов инерции. Вращательный спектр молекул типа асимметричного волчка отличается большой сложностью структуры, в силу чего до сих пор изучено очень мало таких спектров.

Что касается внутреннего вращения молекул, то оно, как правило, является заторможенным. Части молекулы выполняют не вращательное движение, а крутильные колебания около положения равновесия. Интенсивности соответствующих линий настолько малы, что их не удается наблюдать ни в инфракрасном спектре, ни в спектре комбинационного рассеяния. Частоты крутильных колебаний в ряде случаев удается оценить из термодинамических данных.

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ

### Классическая и квантовомеханическая теория колебательных спектров двухатомных молекул

Самым простым допущением, которое можно сделать относительно характера колебания атомов в двухатомной молекуле, является допущение гармоничности их колебательных движений. Такое движение двух атомов можно легко свести к *гармоническому колебанию* одной частицы с массой, равной, приведенной массе молекулы, относительно общего положения равновесия. Тем самым колебания атомов в двух-

атомной молекуле сводятся к модели *гармонического осциллятора*. Классическая механика изображает гармонический осциллятор в виде частицы с массой  $m$ , удерживаемой в положении равновесия жесткой пружиной. Если частицу сместить на расстояние  $x$  от положения равновесия, то на нее начинает действовать *сила упругости*, стремящаяся вер-

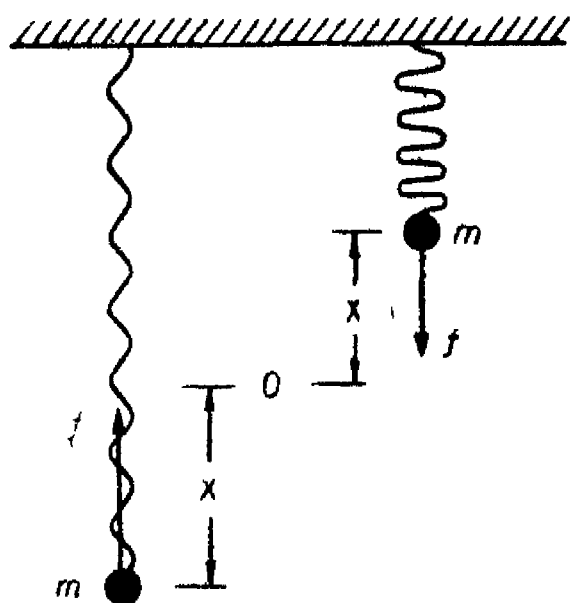


Рис. 27. Гармонический осциллятор.

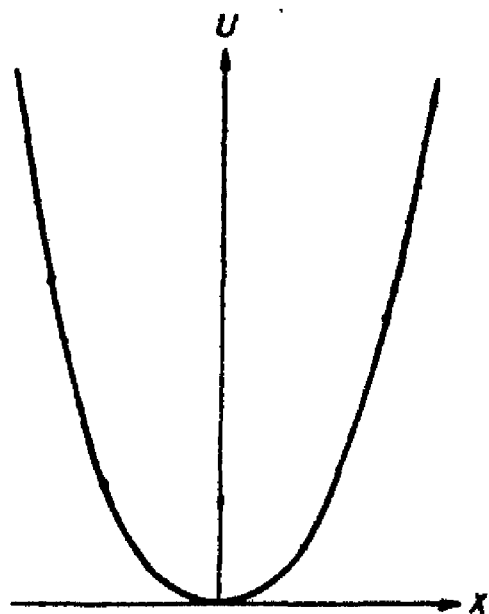


Рис. 28. Потенциальная энергия гармонического осциллятора.

нуть частицу в положение равновесия (рис. 27). Следовательно упругая сила будет направлена в сторону, противоположную смещению, и по величине пропорциональна ему:

$$f = -kx, \quad (\text{V. 15})$$

где  $k$  — коэффициент упругости, численно равный той силе, которая возникает при отклонении материальной точки от положения равновесия на расстояние  $x=1$ .

С другой стороны, упругую силу можно определить как произведение массы на ускорение

$$f = m \frac{d^2x}{dt^2}. \quad (\text{V. 16})$$

Таким образом, классическая механика рассматривает уравнение

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0, \quad (\text{V. 17})$$

которое имеет такое гармоническое решение:

$$x = x_0 \cos 2\pi\nu_{\text{кол}}t, \quad (\text{V. 18})$$

где  $\nu_{\text{кол}}$  — частота *собственных колебаний* осциллятора,

$t$  — время и  $x_0$  — амплитуда гармонического колебания. Действительно, скорость движения частицы равна  $\frac{dx}{dt} = -2\pi\nu_{\text{кол}}x_0 \sin 2\pi\nu_{\text{кол}}t$ , а ускорение

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -4\pi^2\nu_{\text{кол}}^2 x_0 \cos 2\pi\nu_{\text{кол}}t.$$

Подставляя значение  $x$  и  $\frac{d^2x}{dt^2}$  в уравнение (V. 17), находим, что

$$k = 4\pi^2\nu_{\text{кол}}^2 m. \quad (\text{V. 19})$$

Следовательно, выражение (V. 18) является решением уравнения (V. 17) при условии (V. 19), т. е. при значении частоты собственных колебаний гармонического осциллятора

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (\text{V. 20})$$

Кроме того, исходя из уравнения (V. 15), можно найти потенциальную энергию гармонического осциллятора. Известно, что сила определяется как отрицательная производная потенциальной энергии по расстоянию, т. е.

$$f = -\frac{dU}{dx}, \quad (\text{V. 21})$$

отсюда  $dU = -f dx = kx dx$  и после интегрирования

$$U = \frac{kx^2}{2}. \quad (\text{V. 22})$$

Полученные результаты позволяют сделать два вывода. Во-первых, гармонический осциллятор можно определить как систему, потенциальная энергия которой параболически зависит от смещения из положения равновесия (рис. 28). Во-вторых, гармонический осциллятор обладает одной частотой колебания, величина которой согласно уравнению (V. 20) зависит только от приведенной массы и силовой постоянной. В то же время полная энергия его может принимать любые значения

$$E = \frac{kx^2}{2} + \frac{mv^2}{2}.$$

Итак, исходя из предпосылок классической механики, колебательный спектр двухатомной молекулы должен содержать только одну спектральную линию с частотой  $\nu_{\text{кол}}$ , отвечающей всем возможным изменениям в колебательных энергетических состояниях молекулы.

Исследования спектров поглощения двухатомных молекул показали, что в близкой инфракрасной области находится несколько линий, относящихся к изменению колебательной энергии молекул. Этот экспериментальный факт не соответствует выводам теории гармонического осциллятора и свидетельствует о том, что колебания реальной молекулы в действительности являются *ангармоническими*.

Математическая обработка этого участка молекулярного спектра на основании квантовых представлений и предположения, что он отражает изменения в колебательной энергии молекул, позволила найти эмпирическое выражение для колебательной энергии молекулы

$$E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} \left(v + \frac{1}{2}\right) - h\nu_{\text{кол}}x \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \\ + h\nu_{\text{кол}}y \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (\text{V. 23})$$

Здесь  $x, y, \dots$  — эмпирические постоянные, получившие название *констант ангармоничности*, а  $v$  — целое положительное число  $= 0, 1, 2, \dots$ . Как показал опыт, константы  $x, y, \dots$  обычно удвоятворяют такому условию  $1 \gg |x| \gg |y| \gg \dots$  поэтому при небольших значениях числа  $v$  можно ограничить уравнение (V. 23) двумя первыми членами. Таков результат анализа опытных данных.

Оказалось, что его можно довольно точно воспроизвести теоретически, если колебания молекулы рассмотреть с точки зрения квантовой механики. Для этого нужно решить основное уравнение квантовой механики (V. 3) применительно к линейному осциллятору. В этом случае, очевидно, волновая функция  $\psi$  зависит только от радиальной координаты (в полярной системе координат), т. е. она зависит только от расстояния между колеблющимися атомами. Поэтому для двухатомной молекулы, рассматриваемой как линейный осциллятор, уравнение (V. 3) можно записать так:

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} [E - U(r)] \psi(r) = 0. \quad (\text{V. 24})$$

Здесь  $m$  — приведенная масса молекулы. Решение этого уравнения значительно облегчается, если вместо расстояния между ядрами ввести относительное отклонение ядер от положения равновесия, а именно  $\rho = \frac{r - r_0}{r_0}$ . После перехода к новой переменной уравнение (V. 24) принимает такой вид:

$$\frac{d^2\psi(\rho)}{d\rho^2} + \frac{8\pi^2I_0}{h^2} [E - U(\rho)] \psi(\rho) = 0. \quad (\text{V. 25})$$

В этом уравнении не только волновая функция, но и потенциальная энергия молекулы является функцией перемен-

ной  $\rho$ . Поэтому прежде чем решать это уравнение необходимо вскрыть зависимость потенциальной энергии от  $\rho$ . В общем случае потенциальную энергию колеблющейся молекулы можно представить как сумму двух членов

$$U(\rho) = U(0) + \varphi(\rho). \quad (\text{V. 26})$$

Первый член выражает ту часть потенциальной энергии молекулы, которой она обладает, находясь на самом низком колебательном уровне, когда  $r=r_0$ , а  $\rho=0$ . Эта часть потенциальной энергии не зависит от  $\rho$  и определяется только энергетическим состоянием электронов. Иными словами,  $U(0) = E_{эл}$ . Второй член суммы (V. 26) выражает переменную часть потенциальной энергии молекулы, зависящую от величины колебания ядер при данном ее электронном состоянии.

В простейшем случае молекулу можно представить как гармонический осциллятор, потенциальная энергия которого пропорциональна квадрату расстояния от его положения равновесия. Поэтому функцию  $\varphi(\rho)$  можно изобразить уравнением параболы вида  $\varphi(\rho) = a\rho^2$  и решать уравнение (V. 25) в таком виде:

$$\frac{d^2\psi}{d\rho^2} + \frac{8\pi^2 I_0}{h^2} [E - E_{эл} - a\rho^2] \psi = 0.$$

Если пренебречь вращательной и ядерной энергией молекулы, то в некотором приближении к действительности можно считать, что разность между общей энергией молекулы и ее электронной энергией равняется колебательной энергии, т. е.  $E - E_{эл} = E_{кол}$ . Таким образом, волновое уравнение, описывающее гармонический характер колебания ядер в молекуле, запишется так:

$$\frac{d^2\psi}{d\rho^2} + \frac{8\pi^2 I_0}{h^2} [E_{кол} - a\rho^2] \psi = 0. \quad (\text{V. 27})$$

Решение уравнения (V. 27) приводит к такому выражению для колебательной энергии молекулы:

$$E_{кол} = h\nu_{кол} \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{V. 28})$$

где  $\nu$  — колебательное квантовое число, определяющее дискретность изменения энергии. Сравнение этого уравнения с эмпирическим (V. 23) показывает, что в первом приближении квантовая механика дает верное решение задачи колебания двухатомной молекулы. Еще лучшее совпадение с опытом можно получить, если учесть ангармонический характер колебания атомов.

Если рассматривать двухатомную молекулу как гармонический осциллятор, то в соответствии с теорией гармонического осциллятора потенциальная энергия ее должна расти безгранично с изменением расстояния между атомами в обе

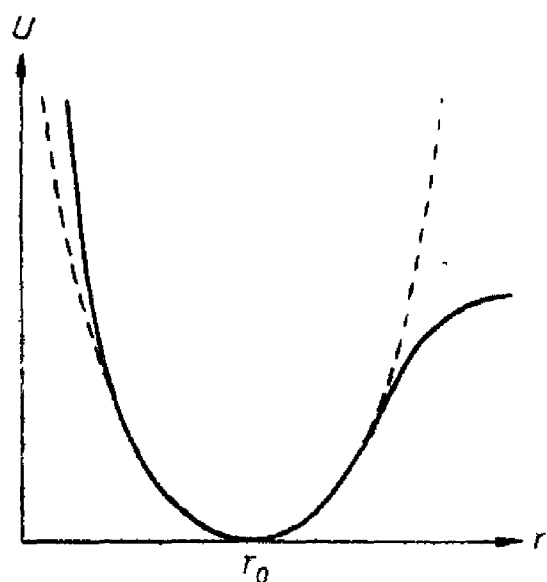


Рис. 29. Потенциальная энергия ангармонического осциллятора.

стороны от положения равновесия (рис. 28). Однако это не отражает действительности. В реальной молекуле потенциальная энергия резко возрастает только при сближении атомов, превосходящем положение равновесия. С увеличением расстояния между атомами сила химической связи постепенно падает до нуля, а потенциальная энергия растет до некоторого постоянного значения, соответствующего потенциальной энергии свободных атомов. Поэтому действительная потенциальная кривая молекулы имеет форму, изображенную сплошной линией на рис. 29.

С другой стороны, из рис. 29 следует, что вблизи минимума потенциальной кривой при малых смещениях из положения равновесия истинная потенциальная кривая может быть представлена параболой (пунктирная кривая). Иными словами, *малые колебания* двухатомной молекулы могут рассматриваться как колебания гармонического осциллятора. Вот почему значение потенциальной энергии  $\varphi(\rho)$ , взятое из теории гармонического осциллятора, позволило правильно решить задачу о колебаниях молекулы лишь в первом приближении. При больших амплитудах колебания молекулы становятся ангармоническими и тем в большей степени, чем больше амплитуда. Следовательно, чтобы привести теорию в полное соответствие с действительностью, нужно подобрать такое выражение функции  $\varphi(\rho)$ , которое передавало бы ангармоничность колебания молекулы. Хорошее приближение дает формула, предложенная Морзе (*функция Морзе*):

$$\varphi(\rho) = D(1 - e^{-a\rho})^2, \quad (\text{V. 29})$$

где  $D$  и  $a$  — некоторые постоянные для данной молекулы величины. Таким образом, ангармоничные колебания двухатомной молекулы можно описать уравнением

$$\frac{d^2\psi}{d\rho^2} + \frac{8\pi^2 I_0}{h^2} [E_{\text{кол}} - D(1 - e^{-a\rho})^2] \psi = 0.$$

Решение этого уравнения приводит к такому выражению энергии колебания двухатомной молекулы.

$$E_{\text{кол}} = \frac{ha}{2\pi} \sqrt{\frac{2D}{I_0}} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2 a^2}{8\pi^2 I_0} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Если в него ввести такие обозначения:

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{2D}{I_0}} \text{ и } \nu_{\text{кол}} x = \frac{ha^2}{8\pi^2 I_0}, \quad (\text{V. 30})$$

то получим уравнение

$$E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} \left(v + \frac{1}{2}\right) - h\nu_{\text{кол}} x \left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (\text{V. 31})$$

совершенно тождественное эмпирическому (V. 23). В тождественности их нетрудно убедиться. Для этого нужно доказать, что введенные обозначения  $\nu_{\text{кол}}$  и  $x$  имеют физический смысл частоты собственных колебаний молекулы и константы ангармоничности.

Что касается констант  $x$ , то в тождественности их физического смысла можно убедиться самым непосредственным образом. Достаточно приравнять  $x$  нулю, как уравнение (V. 31) превратится в уравнение (V. 28), соответствующее гармоническому осциллятору. Следовательно, второй член разности в уравнении (V. 31) характеризует степень отклонения колебаний молекулы от гармонических, а константа  $x$  — коэффициент ангармоничности.

Чтобы доказать тождественность констант  $\nu_{\text{кол}}$ , нужно обратиться к уравнениям (V. 14) и (V. 21). Из них следует, что

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = - \frac{dU(r)}{dr}. \quad (\text{V. 32})$$

Введем в это уравнение в качестве переменной относительное отклонение ядер от положения равновесия  $\rho$ . Для этого запишем его относительно  $r$  и найдем вторую производную по времени

$$r = r_0 \rho + r_0, \quad \frac{dr}{dt} = r_0 \frac{d\rho}{dt}, \quad \frac{d^2 r}{dt^2} = r_0 \frac{d^2 \rho}{dt^2}.$$

Правую часть уравнения (V. 32) перепишем так:

$$\frac{dU(r)}{dr} = \frac{dU(\rho)}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{dr} = \frac{dU(\rho)}{d\rho} \cdot \frac{1}{r_0}.$$

Уравнение (V. 32) примет вид

$$mr_0 \frac{d^2 \rho}{dt^2} = - \frac{1}{r_0} \frac{dU(\rho)}{d\rho} \text{ или } I_0 \frac{d^2 \rho}{dt^2} = - \frac{dU(\rho)}{d\rho}. \quad (\text{V. 33})$$

Согласно уравнению (V. 26), не вся потенциальная энергия молекулы зависит от  $\rho$ . Представим переменную часть уравнения (V. 26) в виде функции Морзе (V. 29) и, ограничиваясь малыми колебаниями (малыми значениями  $\rho$ ), разложим ее в ряд по степеням  $\rho$ , используя разложение  $e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots$ . Отбросив все степени  $\rho$  выше второй, получим  $e^{-a\rho} = 1 - a\rho$ , а  $\varphi(\rho) = D(1 - 1 + a\rho)^2 = Da^2\rho^2$ . Таким образом, потенциальную энергию молекулы можно представить в виде такой суммы:  $U(\rho) = U(0) + Da^2\rho^2$ , а ее производная равна  $\frac{dU(\rho)}{d\rho} = 2Da^2\rho$ . Подставив это значение производной в уравнение (V. 33), получим:

$$\frac{d^2\rho}{dt^2} + a^2 \frac{2D}{I_0} \rho = 0. \quad (\text{V. 34})$$

Уравнение (V. 34) имеет такое решение:  $\rho = e^{2\pi i \nu_{\text{кол}} t}$ . Подставив его в уравнение (V. 34), получим:

$$-(2\pi \nu_{\text{кол}})^2 + a^2 \frac{2D}{I_0} = 0,$$

откуда

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{2D}{I_0}}. \quad (\text{V. 35})$$

Таким образом, квантовомеханическое уравнение (V. 31) тождественно эмпирическому (V. 23) и, следовательно, близкий инфракрасный спектр можно безошибочно интерпретировать как колебательный спектр молекул.

Квантовая теория колебательных спектров пришла к интересным выводам относительно колебательной энергии молекул. Прежде всего оказалось, что колебательная энергия молекул кратна не целым квантам, а полуцелым их числам ( $1/2, 3/2, 5/2$  и т. д. при  $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ). Кроме того, согласно классической статистике средняя энергия движения молекул стремится к нулю при понижении температуры до абсолютного нуля. В действительности уравнение (V. 31) показывает, что и на самом низком энергетическом уровне ( $\nu = 0$ ) колебательная энергия молекулы не превращается в нуль. Выражение

$$E_{\text{кол}}(0) = h\nu_{\text{кол}} \frac{1}{2} - h\nu_{\text{кол}} x \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{h\nu_{\text{кол}}}{2} \left(1 - \frac{x}{2}\right) \quad (\text{V. 36})$$

называется *нулевой колебательной энергией*. Оно показывает величину колебательной энергии молекулы, находящейся в нормальном колебательном состоянии, в том числе и при абсолютном нуле температуры. Наличие у молекул нулевой ко-

лебательной энергии имеет весьма существенное значение для понимания термодинамических, оптических и других свойств молекул.

Достигнутые успехи в квантовой теории колебательных спектров обусловлены в определенной степени правильным подбором уравнения зависимости потенциальной энергии молекулы от изменения взаимного расположения атомов в виде функции Морзе (V. 29). Поэтому представляет интерес исследование этой функции. Прежде всего выясним физический смысл постоянных  $D$  и  $a$  в функции Морзе. Выразим общую потенциальную энергию молекулы (V. 26) через функцию Морзе:

$$U(\rho) = U(0) + D(1 - e^{-a\rho})^2. \quad (\text{V. 37})$$

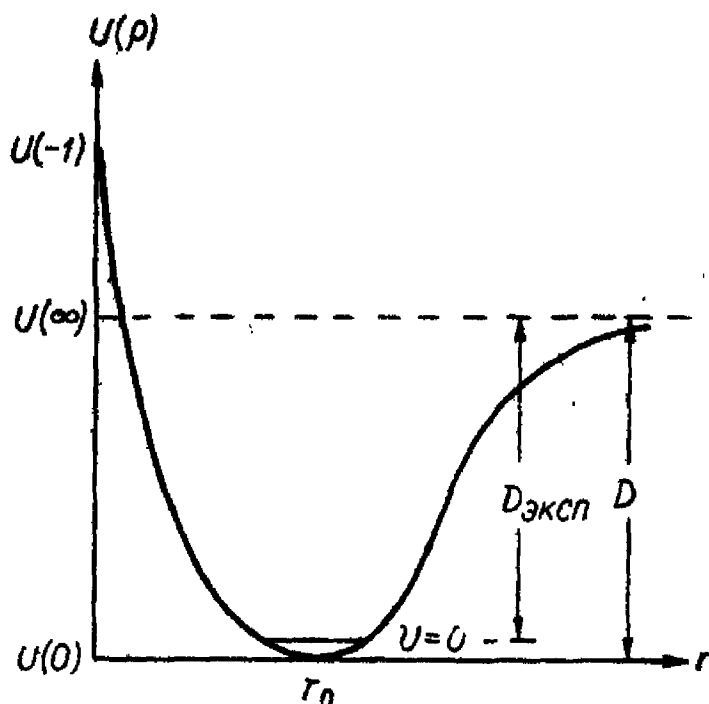


Рис. 30. К исследованию функции Морзе.

Когда амплитуда колебания атомов достигает очень большой величины, иначе говоря, когда  $\rho \rightarrow \infty$ , связь между атомами нарушается, молекула диссоциирует на составные атомы. В этом случае уравнение (V. 37) можно записать так:  $U(\infty) = U(0) + D$ , где  $U(\infty)$  — потенциальная энергия диссоциированной молекулы. Следовательно, разность  $U(\infty) - U(0) = D$ , откуда следует, что параметр  $D$  представляет собой энергию диссоциации молекулы.

Однако истинная энергия диссоциации  $D_{\text{экср}}$  меньше постоянной  $D$  на величину нулевой энергии колебаний, поскольку подъем на уровень диссоциации происходит не с самой низкой точки потенциальной кривой, а с уровня  $v=0$ , обладающего энергией  $E_{\text{кол}}(0)$  (см. рис. 30).

Постоянная  $a$  строгого физического смысла не имеет. Она так же, как и  $D$ , зависит от структуры электронной оболочки молекулы, так как связана с энергией диссоциации  $D$  выражением (V. 35).

Теперь выясним, в какой степени функция Морзе отвечает потенциальной кривой реальных молекул. Для этого проанализируем уравнение (V. 37). При отсутствии колебания атомов в молекуле, когда  $r = r_0$  и, следовательно,  $\rho = 0$ , потенциальная энергия молекулы минимальна и равна  $U(0)$ . По мере возбуждения молекулы расстояние между ато-

мами постоянно изменяется, что ведет к росту потенциальной энергии ее. При этом с увеличением расстояния, когда  $\rho \rightarrow \infty$ , потенциальная энергия стремится в пределе к  $U(\infty) = U(0) + D$ , т. е. асимптотически приближается к уровню диссоциации. С уменьшением расстояния потенциальная энергия молекулы также возрастает и в пределе, когда  $r \rightarrow 0$ , а  $\rho \rightarrow -1$ , потенциальная энергия стремится к значению  $U(-1) = U(0) + D(1 - e^a)^2$ , т. е. к значению больших положительных чисел, ибо  $a \gg 1$  (рис. 30):

Таким образом, функция Морзе почти в точности воспроизводит потенциальную кривую реальной двухатомной молекулы. Правда, в области малых значений  $r$  потенциальная энергия в действительности стремится не к большим положительным числам, а к  $\infty$  (рис. 29). Однако кривая вблизи  $r=0$  не имеет практического значения и это отступление от истины не уменьшает значения функции Морзе для описания потенциальной энергии молекулы.

#### Определение постоянных колебательных термов двухатомных молекул и энергии диссоциации из колебательных спектров

Квантовая теория показывает, что излучение и поглощение света гармоническим осциллятором может происходить только при переходе между соседними уровнями, квантовые числа которых отличаются на единицу. Другими словами, для гармонического осциллятора  $\Delta v = \pm 1$ . В спектре гармонического осциллятора должна быть поэтому только одна линия с частотой, равной собственной частоте колебаний осциллятора  $\nu_{\text{кол}}$  (V. 20).

Действительно, согласно (V. 28),

$$\nu = \frac{E_{\text{кол}}(v+1) - E_{\text{кол}}(v)}{h} = \nu_{\text{кол}}\left(v + \frac{3}{2}\right) - \nu_{\text{кол}}\left(v + \frac{1}{2}\right) = \nu_{\text{кол}}.$$

Это говорит о том, что колебательные энергетические уровни гармонического осциллятора располагаются на равных расстояниях  $h\nu_{\text{кол}}$  (рис. 31, а).

Но реальная молекула — ангармонический осциллятор, полная колебательная энергия которого определяется из уравнения (V. 31). Поэтому колебательные энергетические уровни реальной молекулы располагаются не на равных расстояниях  $h\nu_{\text{кол}}$ , а сгущаются, обнаруживают схождение по мере возрастания энергии (квантового числа  $v$ ). Действительно, найдем расстояние между соседними энергетическими уровнями ( $v$ -м и  $(v+1)$ -м):

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{кол}}(v) &= E_{\text{кол}}(v+1) - E_{\text{кол}}(v) = h\nu_{\text{кол}}\left(v + \frac{3}{2}\right) - \\ &- h\nu_{\text{кол}}x\left(v + \frac{3}{2}\right)^2 - h\nu_{\text{кол}}\left(v + \frac{1}{2}\right) + h\nu_{\text{кол}}x\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 = \\ &= h\nu_{\text{кол}} - 2h\nu_{\text{кол}}x(v+1).\end{aligned}\quad (\text{V. 38})$$

Из этого уравнения следует, что чем больше  $v$ , тем меньше становится разность между соседними уровнями энергии. На

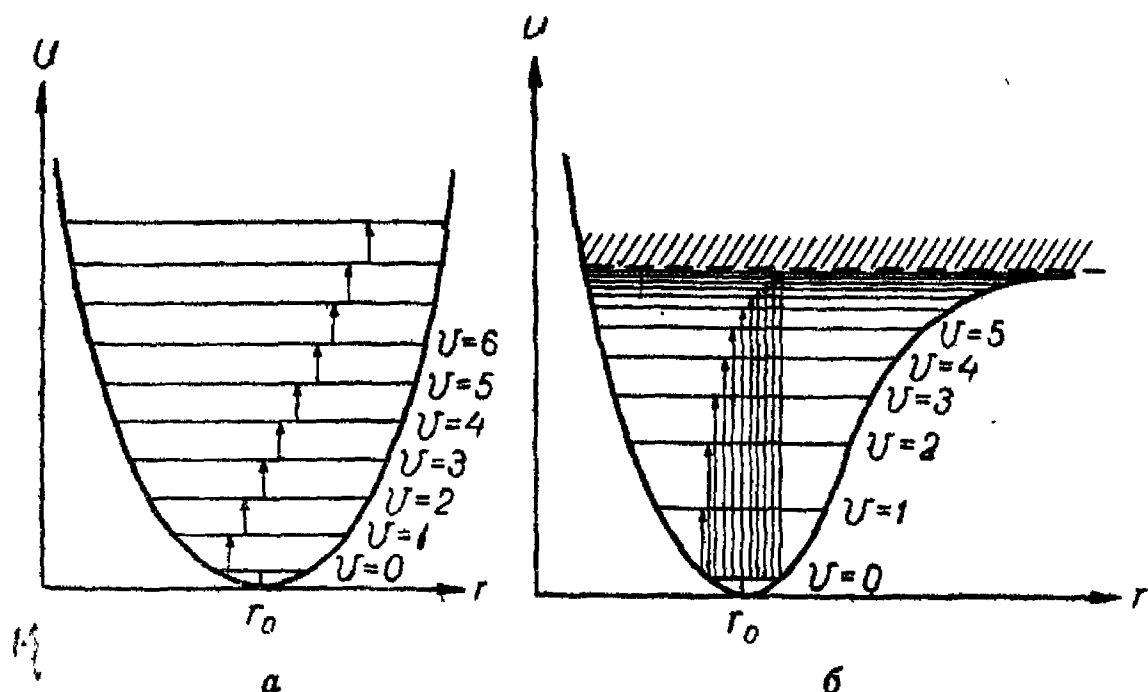


Рис. 31. Энергетические уровни и переходы между ними для гармонического осциллятора (а) и реальной молекулы (б).

графике эта зависимость изобразится серией сходящихся линий в потенциальной яме (рис. 31, б). Таким образом, разность между соседними энергетическими уровнями уменьшается на величину  $2h\nu_{\text{кол}}x$  по мере роста квантового числа  $v$ . Поэтому колебательный спектр реальной молекулы должен состоять не из одной линии, а из серии линий. Вместе с тем ангармонический осциллятор характеризуется иным правилом отбора для изменения колебательного квантового числа. Теория показывает, что в этом случае излучение и поглощение света возможно при любых переходах с изменением колебательного квантового числа на 1, 2, 3 и т. д. (рис. 31, б). Это значит, что наряду с основной частотой  $\nu$  молекула может поглощать или испускать так называемые обертоны:  $2\nu$ ,  $3\nu$ ,  $4\nu$  и т. д., обладающие примерно вдвое, втрое и т. д. большей частотой. В действительности, однако, частоты обертонов не являются кратными основной частоте.

Согласно (V. 31) и правилу отбора для  $v$ , колебательный спектр молекулы должен состоять из таких линий:

$$\begin{aligned}\nu &= \frac{E_{\text{кол}}(v') - E_{\text{кол}}(v)}{h} = \nu_{\text{кол}}(1 - x)(v' - v) - \\ &- \nu_{\text{кол}}x(v'^2 - v^2).\end{aligned}\quad (\text{V. 39})$$

Это выражение показывает, что колебательный спектр двух-атомной молекулы можно представить как совокупность определенных серий спектральных линий. Например, в результате переходов с нулевого колебательного уровня ( $v=0$ ) на лежащие выше уровни (спектр поглощения) получается серия спектральных линий с общим выражением для частот

$$\nu'(0, v') = \nu_{\text{кол}}(1 - x) v' - \nu_{\text{кол}} x v'^2. \quad (\text{V. 40})$$

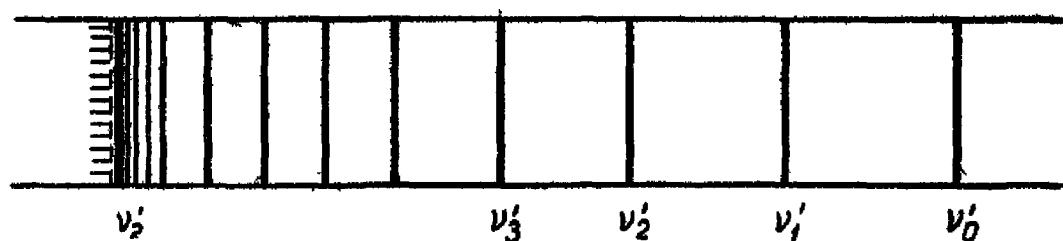


Рис. 32. Схема серий колебательного спектра, состоящей из основной линии и обертонов.

Основная частота этой серии будет равна

$$\nu'_0(0, 1) = \nu_{\text{кол}}(1 - x) - \nu_{\text{кол}} x = \nu_{\text{кол}} - 2\nu_{\text{кол}} x. \quad (\text{V. 41})$$

За ней в сторону меньших длин волн будут располагаться обертоны с частотами:

$$\left. \begin{aligned} \nu'_1(0, 2) &= \nu_{\text{кол}}(1 - x) \cdot 2 - \nu_{\text{кол}} x \cdot 4 = 2\nu_{\text{кол}} - 6\nu_{\text{кол}} x, \\ \nu'_2(0, 3) &= \nu_{\text{кол}}(1 - x) \cdot 3 - \nu_{\text{кол}} x \cdot 9 = 3\nu_{\text{кол}} - 12\nu_{\text{кол}} x \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} (\text{V. 42})$$

Аналогичные выражения можно получить для основной частоты и ее обертонов в других сериях спектральных линий при переходах с первого, второго и т. д. колебательных уровней на выше лежащие уровни. Эти выражения показывают, что обертоны не являются в точности кратными основной частоте  $\nu'_0$ . Линии каждой серии колебательного спектра постепенно сближаются, стремясь к некоторой границе, расположенной в области более коротких волн (рис. 32). Границу схождения линий определяет такое максимальное значение колебательного квантового числа  $v_{\text{мах}}$ , при котором дальнейшее увеличение его не приведет к росту колебательной энергии. Это условие можно записать таким образом:

$$\Delta E_{\text{кол}}(v_{\text{мах}}) = 0.$$

Из (V. 38) находим

$$\Delta E_{\text{кол}}(v_{\text{мах}}) = h\nu_{\text{кол}} - 2h\nu_{\text{кол}} x (v_{\text{мах}} + 1) = 0.$$

Откуда

$$v_{\text{мах}} + 1 = \frac{1}{2x} \text{ или } v_{\text{мах}} = \frac{1}{2x} - 1.$$

Если значение  $\nu_{\max}$  подставить в уравнение (V. 31), то получим выражение для максимальной колебательной энергии молекулы, т. е. для границы схождения колебательных уровней:

$$E_{\text{кол}}(\nu_{\max}) = h\nu_{\text{кол}} \left( \frac{1}{2x} - \frac{1}{2} \right) - h\nu_{\text{кол}} x \left( \frac{1}{2x} - \frac{1}{2} \right)^2 = \\ = \frac{h\nu_{\text{кол}}}{4x} (1 - x^2).$$

Нетрудно показать, что выражение перед скобкой есть энергия диссоциации молекулы. Действительно, совместное решение уравнений (V. 30) относительно  $D$  приводит к такому выражению:

$$D = \frac{h\nu_{\text{кол}}}{4x}. \quad (\text{V. 43})$$

Следовательно,

$$E_{\text{кол}}(\nu_{\max}) = D(1 - x^2).$$

Так как константа  $x$  значительно меньше единицы, то ею можно пренебречь и окончательно записать

$$E_{\text{кол}}(\nu_{\max}) \approx D.$$

Итак, мы приходим к важному заключению, что колебательная энергия двухатомной молекулы не может превысить ее энергию диссоциации и границей схождения колебательных уровней молекулы является асимптота, к которой стремится потенциальная энергия при бесконечном увеличении расстояния между атомами в молекуле (рис. 31, б). Это значит, что для нахождения энергии диссоциации, энергии химической связи в молекуле, с помощью колебательных спектров достаточно найти по спектру частоту  $\nu_2$  границы, к которой сбегаются спектральные линии по мере увеличения квантового числа  $\nu$ , ибо, согласно (V. 40),

$$\nu'_2(0, \nu_{\max}) = \nu_{\text{кол}}(1 - x) \left( \frac{1}{2x} - 1 \right) - \nu_{\text{кол}} x \left( \frac{1}{2x} - 1 \right)^2 = \\ = \frac{\nu_{\text{кол}}}{4x} (1 - x^2).$$

Сравнивая это выражение с (V. 43), находим:

$$\nu'_2 = \frac{D}{h} (1 - x^2) \approx \frac{D}{h}.$$

К сожалению, путем изучения инфракрасных колебательных спектров нельзя определить точное значение энергии диссоциации молекулы в силу того, что интенсивность обер-

тонов значительно меньше интенсивности основных частот и падает с ростом колебательного квантового числа  $\nu$  так быстро, что в спектре наблюдаются только первые обертоны.

По инфракрасным колебательным спектрам можно лишь приблизительно оценить величину энергии диссоциации молекулы. Для этого достаточно измерить расстояния между спектральными линиями. В самом деле, исходя из (V. 41) и (V. 42), находим

$$\Delta\nu'_1 = \nu'_1 - \nu'_0 = \nu_{\text{кол}} - 4\nu_{\text{кол}}x,$$

$$\Delta\nu'_2 = \nu'_2 - \nu'_1 = \nu_{\text{кол}} - 6\nu_{\text{кол}}x,$$

а вторые разности являются постоянными величинами:

$$\Delta_2\nu' = \Delta\nu'_2 - \Delta\nu'_1 = 2\nu_{\text{кол}}x.$$

Следовательно, определяя из спектра частоту линий и их разности, можно рассчитать частоту собственных колебаний молекулы и константу ангармоничности, а по уравнению (V. 43) и энергию диссоциации.

Однако не все молекулы дают инфракрасный колебательный спектр. Электромагнитная теория света показывает, что электромагнитные волны испускаются и поглощаются только заряженными телами при их колебаниях около положения равновесия. В приложении к осциллятору это означает, что последний испускает или поглощает свет только в том случае, если изменяется дипольный момент осциллятора при его колебаниях. Наоборот, если дипольный момент при колебаниях не меняется, то излучения или поглощения света не будет. Отсутствие колебательного спектра поглощения и испускания в инфракрасной области у таких молекул, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др., находится в полном соответствии с положениями теории. В силу симметричного строения они лишены дипольного момента и не приобретают его при колебании. Поэтому их колебания не могут быть возбуждены в результате прямого поглощения света, они возбуждаются термическим или электрическим воздействием, а также в акте комбинационного рассеяния.

Двухатомные молекулы несимметричного строения обладают определенным дипольным моментом, изменение которого в процессе колебания приводит к возникновению инфракрасного колебательного спектра.

### Эффект изотопии

В колебательном спектре, так же как и во вращательном, наблюдается характерная особенность, связанная с эффектом изотопии. Дело в том, что в соответствии с (V. 20) ко-

лебательная частота молекулы зависит от коэффициента упругости связи  $k$  и приведенной массы молекулы  $m$ . Замена атома в молекуле его изотопом почти не влияет на строение электронной оболочки, природу связи и, следовательно, на величину межатомного расстояния  $r_0$  и коэффициент упругости связи. Но поскольку приведенные массы у изотопных молекул неодинаковы, то они должны различаться частотами собственных колебаний. В силу обратной зависимости более тяжелые молекулы должны иметь меньшую частоту собственных колебаний, а их отношение

$$\frac{\nu_{\text{кол}}^{\text{Т}}}{\nu_{\text{кол}}^{\text{Л}}} = \sqrt{\frac{m^{\text{Л}}}{m^{\text{Т}}}} = \eta \quad (\text{V. 44})$$

всегда несколько меньше единицы.

Именно различием в колебательных частотах объясняется различие физико-химических свойств соединений изотопов. В частности, изотопные молекулы отличаются расположением энергетических колебательных уровней. Согласно (V. 31) и (V. 44), колебательные уровни двух изотопных молекул определяются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} E_{\text{кол}}^{\text{Л}} &= h\nu_{\text{кол}}^{\text{Л}} \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{\text{кол}}^{\text{Л}} x \left( v + \frac{1}{2} \right)^2, \\ E_{\text{кол}}^{\text{Т}} &= h\nu_{\text{кол}}^{\text{Т}} \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{\text{кол}}^{\text{Т}} x \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 = \\ &= h\nu_{\text{кол}}^{\text{Л}} \left( v + \frac{1}{2} \right) \eta - h\nu_{\text{кол}}^{\text{Л}} x \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \eta. \end{aligned}$$

Так как  $\eta < 1$ , то совершенно очевидно, что колебательные уровни тяжелой изотопной молекулы лежат несколько ниже соответствующих колебательных уровней легкой изотопной молекулы, причем разность между ними возрастает по мере увеличения колебательного квантового числа. Это можно изобразить схемой, представленной на рис. 33. Сдвиг энергетических уровней приводит к тому, что все линии колебательного спектра веществ, состоящих из изотопных молекул, раздваиваются, и тем больше, чем выше порядок обертона.

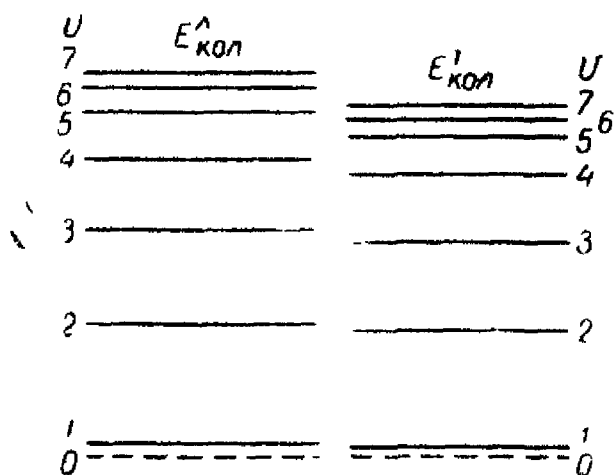


Рис. 33. Колебательные энергетические уровни изотопных молекул.

Простой расчет показывает, что величина изотопного смещения  $\Delta\nu$  должна иметь самые различные значения в зависимости от величины  $\eta$ . Расчет полностью подтвержда-

ется опытом. Впервые изотопный эффект был замечен во вращательно-колебательном спектре  $\text{HCl}$ , состоящем из двух изотопных молекул  $\text{HCl}^{35}$  и  $\text{HCl}^{37}$ . Для них  $\eta = 0,9992$ . При достаточном разрешении в спектре  $\text{HCl}$  наблюдается раздвоение всех линий с изотопным смещением у основной линии в  $\Delta\nu = 2 \text{ см}^{-1}$ . Вскоре после открытия тяжелого водорода было произведено исследование спектра  $\text{HCl}$  на изотопный эффект, связанный с наличием молекул с тяжелым водородом  $\text{DCl}$ . Для такой смеси  $\eta = 0,717$ . После долгих поисков были найдены линии, отвечающие этим изотопным молекулам. Оказалось, что основная полоса обычного  $\text{HCl}$  лежит при  $3,76 \text{ м}$ , а полоса  $\text{DCl}$  — при  $4,78 \text{ м}$ , т. е. совершенно в различных спектральных областях ( $\Delta\nu = 1,02 \text{ м} \approx \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$ ). Еще больший изотопный эффект наблюдается для смеси обычного водорода с тяжелым, у которых  $\eta = 0,708$ .

### Колебания многоатомных молекул

Колебание двухатомной молекулы мы рассматривали как колебание единичного гармонического или ангармонического осциллятора. Трехатомная молекула обладает уже несколькими различными колебательными движениями. Еще большее число колебательных движений имеет многоатомная молекула. Ее колебательный спектр всегда содержит целый набор линий (полос), частоты и интенсивности которых непосредственно отражают строение и свойства молекулы. Именно многоатомные молекулы представляют наибольший интерес для химии и физики.

Колебание молекулы происходит без большого изменения свойств электронной оболочки и в то же время определяется этими свойствами. Поэтому, изучая инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния, мы можем установить и пространственную конфигурацию молекулы, и характер химических связей, и силы взаимодействия между отдельными связями. Колебательные процессы в молекуле определяют целый ряд физических и физико-химических свойств вещества. Любой вид энергии, приобретаемый молекулой, превращается в той или иной степени в энергию колебательного движения. Поэтому термодинамические свойства вещества неотделимы от колебаний.

Колебательные движения очень важны во всех кинетических явлениях, в процессах распада сложных молекул, в процессах передачи энергии при соударениях молекул. Межмолекулярное взаимодействие непосредственно сказывается на колебаниях; колебательные спектры дают наилучший метод изучения водородной связи.

Изучение колебаний многоатомных молекул важно

не только для теории, но и для практики. Колебательные спектры в настоящее время широко применяются для молекулярного спектрального анализа, качественного и количественного анализа смесей, расчета констант равновесий в химических процессах.

Теория колебаний многоатомных молекул разработана М. А. Ельяшевичем, Б. И. Степановым и М. В. Волькенштейном. Основные ее положения сводятся к следующему. Прежде всего важно выяснить сколько колебаний и какие может совершать многоатомная молекула. Если рассматривать молекулу, состоящую из  $N$  атомов, каждый из которых может перемещаться в трех независимых направлениях, то всего в молекуле совершается  $3N$  независимых движения. Однако атомы совершают эти движения не изолированно друг от друга, так как силы химического взаимодействия объединяют их в единую систему, молекулу. На долю всей молекулы приходится три степени свободы поступательного движения и три вращения (в случае линейных молекул — два вращения). Поэтому на долю независимых перемещений атомов в молекуле по отношению друг к другу остается  $3N-6$  (в линейных молекулах  $3N-5$ ) таких движений, при которых и центр тяжести и оси инерции остаются на месте.

Итак,  $N$ -атомная молекула имеет  $3N-6$  ( $3N-5$ ) независимых колебаний. Это значит, что в двухатомной молекуле имеется одно колебание ( $3 \cdot 2 - 5 = 1$ ), а в трехатомной таких колебаний  $3 \cdot 3 - 6 = 3$  (в случае линейного строения  $3 \cdot 3 - 5 = 4$ ). Колебания отдельных атомов в молекуле связаны друг с другом. Это приводит к тому, что возбуждение колебания одного из атомов вовлекает в колебательное движение остальные атомы, энергия одного колебания через некоторое время перераспределяется по другим связям, и колебания всех атомов становятся связанными друг с другом. Движение связанной системы как целого может быть представлено наложением ее *нормальных колебаний*. Под нормальными колебаниями понимают такие колебания, в которых все атомы движутся с одинаковой частотой и фазой в тех или иных направлениях. Именно нормальные колебания проявляются в спектре многоатомной молекулы. Таким образом, в спектре трехатомной молекулы в общем случае должно быть три частоты, три нормальных колебания. Может оказаться, что некоторые нормальные колебания имеют одинаковые частоты. Тогда разным нормальным колебаниям будет соответствовать одна и та же спектральная линия (полоса). В начале данного раздела отмечалось, что некоторые из этих колебаний могут вообще не проявиться в инфракрасном или комбинационном спектре, так как они не сопровождаются изменениями дипольного момента или поляризуемости.

Для изучения строения сложных молекул весьма важно знать те силы, которые действуют между атомами в молекуле. Колебательные спектры позволяют сделать определенные выводы об этих силах. С помощью теории удастся истолковать численные значения частот и интенсивностей спектральных линий и полос. Например, установленные на опыте

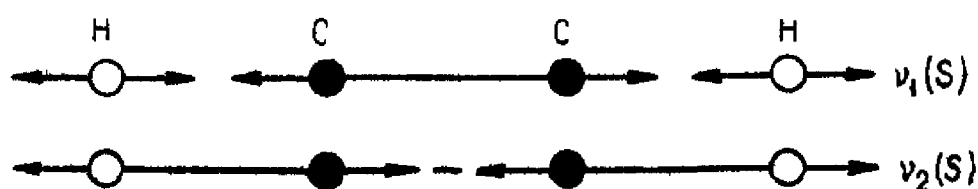


Рис. 34. Нормальные валентные симметричные колебания ацетилена.

частоты колебаний молекулы позволяют найти вид и форму колебаний, а также численные значения силовых коэффициентов, характеризующих силы внутримолекулярного взаимодействия. Для установления связи между наблюдаемым колебательным спектром сложной молекулы и динамикой ее колебаний нужно составить уравнения движения молекулы и решить их относительно частот колебаний и силовых коэффициентов. М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов разработали относительно простые методы составления и решения таких уравнений.

Другим важнейшим вопросом теории колебаний многоатомных молекул является вопрос о *характеристичности колебаний*. Этот вопрос имеет огромное значение для спектрального анализа, ибо возможность приписать отдельные частоты колебаний определенным связям или группам атомов в молекуле позволяет определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей.

С чем связано представление о характеристичности колебаний? Строго говоря, в каждом нормальном колебании молекулы участвуют все без исключения связи и атомы, входящие в ее состав. Это значит, что данное нормальное колебание молекулы относится ко всем ее связям и атомам. Однако в ряде случаев в данном нормальном колебании преимущественно изменяется только одна определенная связь или группа связей — остальные связи в колебании практически не участвуют. В качестве примера рассмотрим валентные симметричные колебания ацетилена (рис. 34). В обоих этих колебаниях участвуют все три связи:  $\text{H}-\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$ . Но в колебании  $\nu_1(s)$  с частотой  $1975\text{ см}^{-1}$  в основном изменяется длина связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ , связи  $\text{C}-\text{H}$  почти не меняются. Поэтому такое колебание можно отнести целиком к связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Напротив, в колебании  $\nu_2(s)$  с частотой  $3370\text{ см}^{-1}$

в основном меняются длины связей С—Н, причем меняются за счет перемещения легкого атома водорода — атомы углерода смещаются незначительно. Это колебание можно, следовательно, считать колебанием связей С—Н. Сопоставление спектров большого числа молекул, содержащих данные связи, показало, что частоты колебания их меняются в узких пределах при изменении числа соседних связей и их характера. Это убедительно свидетельствует о том, что частота  $1975\text{ см}^{-1}$  является *характеристичной* для связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ , а частота  $3370\text{ см}^{-1}$  для связи С—Н. Однако это не означает, что данное колебание является *характеристичным* в любых условиях. Как показали Бартоломе и Теллер, частота данной связи будет *характеристичной* только в том случае, если она лежит вне интервала частот соседних связей. Так, например, частоты С—Cl, С—Br, С—I, С—SH,  $\text{C}\equiv\text{C}$ , С=О, С—Н *характеристичны* в замещенных предельных углеводородах, так как лежат вне интервала частот соседних связей С—С ( $800\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ ), напротив, частоты С—О, С—N, С—F *нехарактеристичны*, так как попадают в этот интервал. Это значит, что при наличии в молекуле связей С—С колебательный спектр позволяет с большой точностью заключить о присутствии в молекуле связи С—Cl и др., но не позволяет обнаружить связи С—N, С—О и С—F.

### ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И УРОВНИ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ

Рассмотренные нами инфракрасные колебательные спектры в чистом виде никогда не встречаются для газообразного состояния вещества. Практически всегда одновременно с изменением колебательного состояния молекулы изменяется и ее вращательное состояние. Поэтому в действительности мы всегда имеем дело с вращательно-колебательным спектром.

Выше (стр. 71) отмечалось, что колебательная энергия молекулы примерно в 100 раз больше ее вращательной энергии. В силу этого наличие вращения не может нарушить колебательную структуру молекулярного спектра. Наложение малых вращательных квантов на сравнительно большие колебательные кванты смещает линии колебательного спектра в ближнюю инфракрасную область и превращает их в полосы. Поэтому вращательно-колебательный спектр, наблюдаемый в ближней инфракрасной области, имеет *линейчато-полосатую структуру*, схематически изображенную на рис. 35.

Каждая полоса такого спектра характеризуется центральной линией (показанной на рис. пунктиром), частота которой определяется разностью колебательных термов

молекулы. Совокупность таких частот представляет собой «чистый» колебательный спектр молекулы, т. е. совокупность линий и серий линий, сходящихся к некоторой границе, соответствующей энергии диссоциации молекулы. Обычно говорят о частоте полосы, имея в виду, что каждая линия колебательной структуры спектра символизирует собой соответствующую полосу вращательно-колебательного спектра.



Рис. 35. Группа полос вращательно-колебательного спектра.

Для выяснения вращательной структуры вращательно-колебательного спектра необходимо знать выражение энергии одновременно вращающейся и колеблющейся молекулы. В первом приближении можно пренебречь взаимодействием между колебанием молекулы и ее вращением и рассматривать вращательно-колебательную энергию молекулы как простую сумму колебательной энергии ангармонического осциллятора (V. 31) и вращательной энергии нежесткого ротатора (V. 12). В действительности эти два вида движений молекулы оказывают взаимное влияние друг на друга, ибо в результате ангармоничности колебаний момент инерции молекулы меняется при переходе с одного колебательного уровня на другой, а это, в свою очередь, ведет к изменению вращательной постоянной.

Квантовомеханические вычисления, т. е. решение общего волнового уравнения (V. 3) с учетом взаимного влияния колебания и вращения молекулы, приводят к такому выражению для вращательно-колебательной энергии двухатомной молекулы:

$$E_{\kappa-\nu} = h\nu_{\text{кол}}\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - h\nu_{\text{кол}}x\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + hB_{\nu}j(j+1) - hD_{\nu}j^2(j+1)^2, \quad (\text{V. 45})$$

где величины  $B_{\nu}$  и  $D_{\nu}$  уже не являются постоянными для всех энергетических уровней, а зависят от колебательного квантового числа по таким уравнениям:

$$B_{\nu} = B_0 - \alpha\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad \text{и} \quad D_{\nu} = D_0 + \beta\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots$$

$\alpha$  и  $\beta$  — константы, гораздо меньшие, чем  $B_0$  и  $D_0$ . Однако ввиду малости величин  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $D_0$  ими можно пренебречь и рассматривать вращательно-колебательную энергию молекулы как сумму колебательной и вращательной энергии совершенно жесткой молекулы ( $D_{\nu} = 0$ )

$$E_{\kappa-\nu} = h\nu_{\text{кол}}\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - h\nu_{\text{кол}}x\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \\ + hB_0j(j+1). \quad (\text{V. 46})$$

Это выражение достаточно хорошо передает действительную структуру спектра и приводит к значительным искажениям при больших значениях квантовых чисел  $\nu$  и  $j$ .

Воспользуемся уравнением (V. 46) для выяснения общего характера вращательной структуры вращательно-колебательных спектров. Пусть при излучении молекула переходит с высших уровней  $\nu'$  и  $j'$  на низшие  $\nu$  и  $j$ . При этом в спектре будут возникать линии с частотами

$$\nu_{\kappa-\nu} = \frac{(E'_{\text{кол}} - E_{\text{кол}}) + (E'_{\text{вр}} - E_{\text{вр}})}{h} = \nu_{\kappa} + \nu_{\text{вр}}.$$

Объединяя уравнения (V. 7) и (V. 39), можно записать для частоты линий вращательно-колебательного спектра такую формулу

$$\nu_{\kappa-\nu} = \nu_{\text{кол}} [(1-x)(\nu' - \nu) - x(\nu'^2 - \nu^2)] + \\ + B_0 [j'(j'+1) - j(j+1)]. \quad (\text{V. 47})$$

Совокупность таких частот и дает вращательно-колебательный спектр. Первый член суммы (V. 47) выражает спектральную частоту, возникающую при изменении только колебательной энергии ( $j' = j$ ), о чем говорилось выше. Нас теперь интересует распределение вращательных линий в полосах спектра. Рассмотрим одну какую-либо полосу вращательно-колебательного спектра, характеризующуюся постоянным значением квантовых чисел  $\nu'$  и  $\nu$ , т. е. возникающую в результате переходов из совокупности вращательных подуровней  $j'$  одного колебательного уровня  $\nu'$  на вращательные подуровни  $j$  другого (соседнего) колебательного уровня  $\nu$ . Так как в пределах одной полосы ее тонкая вращательная структура определяется только значением вращательного квантового числа, то уравнение (V. 47) для такой полосы можно записать так:

$$\nu_{\kappa-\nu} = \nu_{\kappa} + B_0 [j'(j'+1) - j(j+1)], \quad (\text{V. 48})$$

где

$$\nu_{\kappa} = \nu_{\text{кол}} [(1-x)(\nu' - \nu) - x(\nu'^2 - \nu^2)].$$

В силу того, что вращательное квантовое число может изменяться двояко (в соответствии с правилом отбора  $\Delta j = \pm 1$ ), вся полоса разбивается на две группы спектральных линий, простирающихся от  $\nu_{\kappa}$  в обе стороны. В самом деле, если  $\Delta j = +1$ , т. е.  $j' = j+1$ , то получается группа линий

$$\nu_{+1} = \nu_{\kappa} + 2B_0(j+1). \quad (\text{V. 49})$$

Если  $\Delta j = -1$ , т. е.  $j' = j - 1$ , то имеет место другая группа линий

$$\nu_{-1} = \nu_K - 2B_0 j. \quad (V. 50)$$

Возникновение двух групп линий во вращательной структуре можно представить с помощью диаграммы уровней энергии двухатомной молекулы. На рис. 36 изображены

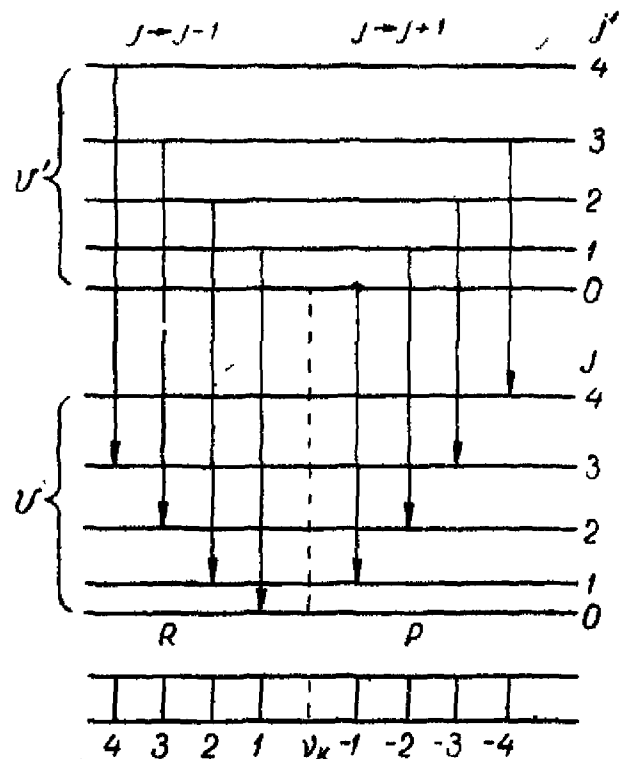


Рис. 36. R- и P-ветви полосы.

вращательные подуровни двух колебательных уровней  $v$  и  $v'$ . В случае переходов  $\Delta j = +1$ , когда молекула переходит с  $j$ -го вращательного уровня на  $j+1$  вращательный уровень, возникает группа спектральных линий с частотами  $\nu_{+1} > \nu_K$ . Эта группа линий называется *положительной* или *R-ветвью* полосы. Она начинается с  $j=0$ .

При переходах  $\Delta j = -1$ , когда молекула переходит с  $j$ -го уровня на  $j-1$  уровень, возникает группа спектральных линий с частотами  $\nu_{-1} < \nu_K$ . Эта группа линий называется *отрицательной* или *P-ветвью* полосы и начинается с  $j=1$ , так как  $j=0$  отвечает  $j' =$

$=j-1=-1$ , что не имеет физического смысла. Таким образом, R- и P-ветви данной полосы состоят в соответствии с (V. 49) и (V. 50) из таких линий:

$j$	0	1	2	3	4
R	$\nu_K + 2B_0$	$\nu_K + 4B_0$	$\nu_K + 6B_0$	$\nu_K + 8B_0$	$\nu_K + 10B_0$
P	—	$\nu_K - 2B_0$	$\nu_K - 4B_0$	$\nu_K - 6B_0$	$\nu_K - 8B_0$

Из этой таблички видно, что каждая полоса вращательно-колебательного спектра состоит из двух групп равноотстоящих линий с расстояниями между соседними линиями  $\Delta \nu = 2B_0$ . Из них выпадает линия с частотой  $\nu_K$ , которая называется *нулевой линией* полосы. Ее мнимое положение в полосе изображено пунктиром, ибо, как уже отмечалось, частота этой линии символизирует частоту всей полосы.

Иногда схему возникновения вращательно-колебательного спектра изображают в виде зависимости частоты линии от вращательного квантового числа. На рис. 37, а совокупность линий полосы вращательно-колебательного спектра изображена в виде двух прямых, показывающих линейную зависимость частоты линий от квантового числа  $j$  в соот-

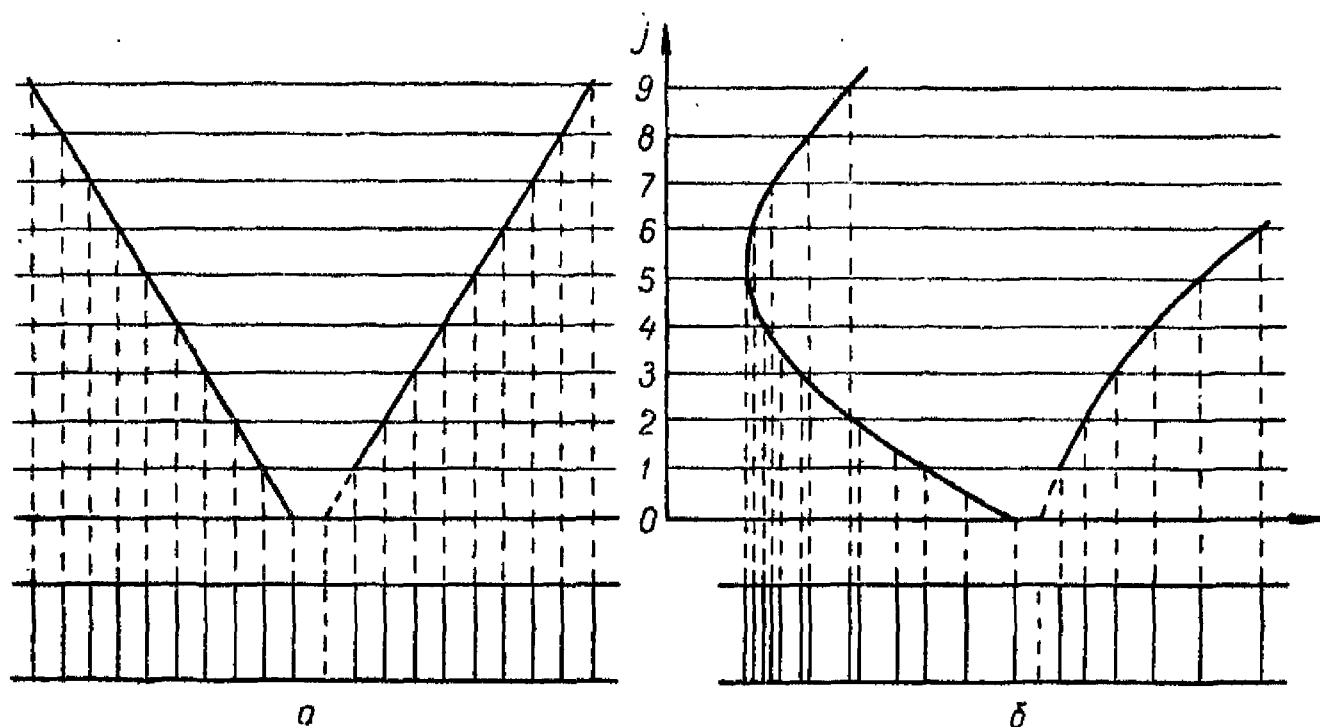


Рис. 37. Схема возникновения  $R$ - и  $P$ -ветвей полосы колебательно-вращательного спектра.

ветствии с (V. 49) и (V. 50). Пересечение этих линий со значениями квантовых чисел дают  $R$ - и  $P$ -ветви равноотстоящих спектральных линий. Однако между частотой линии и вращательным квантовым числом имеет место параболическая зависимость. Действительно, если учесть нежесткость молекулы, т. е. исходить из значения вращательной энергии (V. 45) и пренебречь константами  $\alpha$  и  $\beta$ , то для частоты линий  $R$ - и  $P$ -ветвей полосы, получаются такие выражения:

$$\nu_{+1} = \nu_k + 2B_0(j+1) - 4D_0(j+1)^3$$

$$\nu_{-1} = \nu_k - 2B_0j + 4D_0j^3.$$

В результате этого линии  $R$ - и  $P$ -ветвей на графике искривляются в ветви парабол третьего порядка (рис. 37, б). Это приводит к тому, что в действительности наблюдаются полосы не равноотстоящих линий, а расходящихся в  $P$ -ветви и сближающихся в  $R$ -ветви с образованием *канта* полосы.

Таким образом, квантовая теория молекулярных спектров оказалась вполне состоятельной при расшифровке спектральных полос в ближней инфракрасной области, трактуя их

как результат одновременного изменения колебательной и вращательной энергии.

У многоатомных молекул вращательная структура спектров значительно сложнее, чем у двухатомных молекул. Из них наиболее простым вращательно-колебательным спектром обладают молекулы с осью симметрии третьего порядка.

Если направление электрического момента у таких молекул совпадает с их осью симметрии, то они дают полосы вращательного спектра, очень похожие на спектры двухатомных молекул. Эти спектры состоят из приблизительно равноотстоящих линий, причем в этом случае в полосе присутствует и нулевая линия с частотой  $\nu_k$ .

### **Заторможенное внутреннее вращение в многоатомных молекулах и спектроскопическое исследование поворотной изомерии**

Применение колебательных спектров к проблемам строения молекул привело к открытию нового типа изомерии — *поворотной изомерии*.

В главе II (стр. 34) было показано, что в сложных молекулах внутреннее вращение всегда в той или иной степени заторможено, что приводит к появлению изомерных форм, отличающихся не только термодинамическими, но и химическими свойствами. В главе III (стр. 55) приводились данные, показывающие наличие определенной связи между заторможенным внутренним вращением и электрическими свойствами молекул. Рассмотрение простейшей молекулы с внутренним вращением — этана — приводит к выводу о наличии двух изомерных форм у молекулы в результате заторможенности внутреннего вращения в ней.

Явление заторможенного вращения усложняется в этановых производных с двумя заместителями типа 1,2-дихлорэтан  $\text{C}\text{H}_2\text{C}\text{—C}\text{H}_2\text{Cl}$ . В таких молекулах оказывается возможным значительно большее число изомерных положений метильных групп относительно друг друга. Схематически они изображены на рис. 38.

Эти формы молекулы дихлорэтана, получившие название поворотных изомеров, являются результатом особого типа взаимного влияния атомов, не связанных непосредственно валентными силами. В результате взаимного отталкивания различных насыщенных атомов поворотные изомеры обладают различным запасом потенциальной энергии и, следовательно, различной устойчивостью. Наиболее устойчивой будет транс-форма, у которой атомы хлора максимально удалены друг от друга. Наоборот, наименее устойчива цис-форма, у которой взаимное отталкивание атомов двух метильных

группы максимально. Остальные формы — так называемые *свернутые изомеры* — обладают промежуточной устойчивостью. Причем, два изомера формы (а) и два изомера формы (б) (правый и левый свернутые изомеры) относятся друг к другу как зеркальные отражения и имеют одинаковую энергию. Но изомеры формы (а) более устойчивы, чем изомеры формы (б).

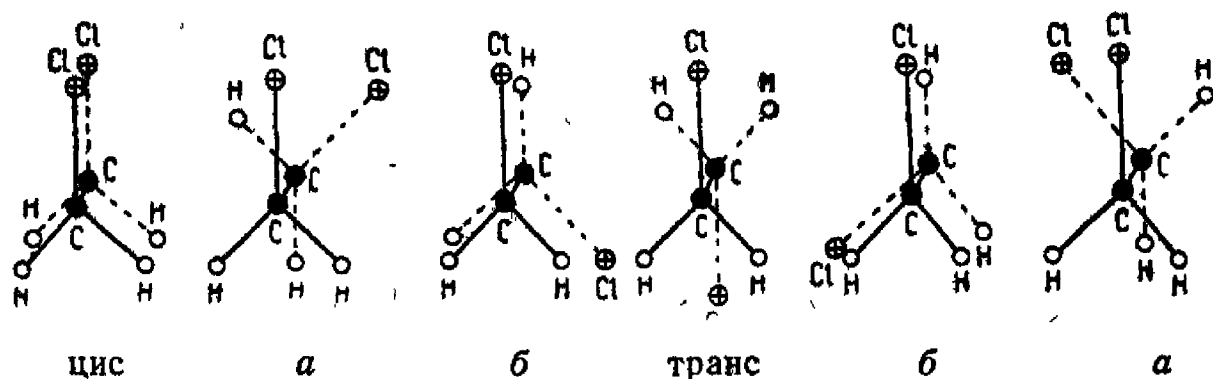


Рис. 38. Поворотные изомеры 1,2-дихлорэтана.

Поворотная изомерия значительно отличается от цис- и транс-изомерии этиленовых соединений. Отличие это заключается в разной скорости превращения одного изомера в другой в результате внутреннего поворота в молекуле, т. е. в различной степени торможения внутреннего вращения. Энергия, необходимая для поворота вокруг простой связи, в десятки раз меньше, чем для поворота вокруг двойной связи, а это означает очень большое ускорение процесса взаимного превращения. Скорость взаимного превращения поворотных изомеров имеет порядок величины  $10^{10} \text{сек}^{-1}$ . Таким образом, не может быть химических реакций, в результате которых удалось бы выделить отдельные поворотные изомеры: они переходят друг в друга слишком быстро. Их наличие обнаруживается физическими методами, в частности по дипольному моменту. Но это не значит, что поворотная изомерия совершенно не сказывается на химических свойствах вещества. Она должна сказываться на температурной зависимости химических свойств, а, следовательно, на течении ряда химических реакций.

Впервые наличие поворотной изомерии было обнаружено при изучении колебательных спектров замещенных парафинов. Как уже отмечалось, частоты C—Cl, C—Br, C—I характерны у замещенных парафинов. Но при систематическом исследовании их спектров Кольрауш обнаружил, что все моногалогензамещенные *n*-парафины и изопарафины, начиная с галогенпропила и галогенизобутила соответственно, содержат по две характеристические частоты. Кольрауш объяснил это на основе представления о поворотной изомерии. В самом деле, ни галогенметил, ни галогенэтил, ни галогенизопропил не могут иметь поворотных изомеров, ибо

высота потенциального барьера для внутреннего вращения в таких молекулах очень мала и наиболее устойчивым изомером у них будет транс-форма.

Благодаря наличию радикала в одной из метильных групп у галоидозамещенных парафинов, начиная с галогенпропила и галогенизобутила, значительно увеличивается устойчивость

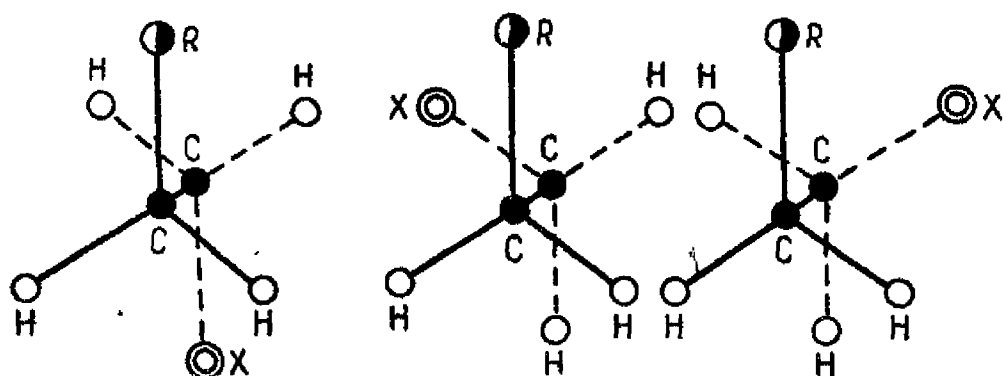


Рис. 39. Поворотные изомеры молекулы  $R-CH_2-CH_2X$ .

их свернутой формы, в силу чего все галогенпропила, галогенбутилы, галогенизобутилы могут иметь поворотные изомеры в виде транс-формы и свернутой формы (рис. 39).

Очевидно, что одна из частот должна относиться к транс-изомеру, а другая — к свернутому. Легко понять, почему поворотные изомеры, которые нельзя выделить химическими методами, обнаруживаются спектроскопически. Так как частоты колебаний имеют порядок  $10^3 \text{сек}^{-1}$ , то за время существования поворотных изомеров молекула успевает совершить сотни и тысячи колебаний и проявиться в колебательном спектре. Вслед за работами Кольрауша публикуются исследования, в которых поворотная изомерия зафиксирована спектроскопически у ряда веществ. В частности поворотная изомерия наблюдается в спектрах *n*-парафинов. Теоретические расчеты М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова показали, что частоты колебаний транс- и свернутого изомера *n*-бутана должны заметно разниться. Результаты этих теоретических расчетов хорошо согласуются с опытом.

Колебательные спектры дают в настоящее время наиболее эффективный способ изучения поворотной изомерии.

## ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

До сих пор мы рассматривали относительно простые молекулярные спектры, связанные с изменением колебательного и вращательного состояния молекул, электроны которых находятся в основном состоянии. При обычных температурах это всегда имеет место, для возбуждения электронных

переходов нужны энергии, значительно превосходящие энергию теплового движения.

Теперь рассмотрим наиболее общий случай изменения энергетического состояния молекул, случай электронного возбуждения, в результате которого образуется электронный спектр молекул.

Электронные переходы могут быть возбуждены при поглощении молекулой световых квантов с частотами, лежащими в видимой и ультрафиолетовой областях, а также при соударении молекулы с электронами в электрическом разряде и другим образом. При переходе на более высокий электронный уровень оболочка молекулы меняет свои свойства и строение: изменяется вид потенциальной кривой. При этом возникают различные возможности. В возбужденном состоянии может иметь место увеличение или уменьшение энергии диссоциации, увеличение или уменьшение равновесного расстояния, наконец, возбужденное состояние может вообще оказаться неустойчивым, обладать потенциальной кривой, не имеющей минимума. Каждой потенциальной кривой соответствует своя колебательная частота, следовательно, при переходе в возбужденное состояние эта частота меняется. Меняются и вращательные уровни, так как меняются равновесные расстояния между атомами и момент инерции. Поэтому возбуждение молекулы до размеров, при которых совершается перескок, по крайней мере, одного электрона на более высокий уровень, неизбежно сопровождается изменением и колебательного и тем более вращательного состояния молекулы. Другими словами, каждой потенциальной кривой, каждому электронному уровню отвечает своя совокупность колебательных и вращательных уровней. Поэтому-то электронный спектр молекулы и отличается исключительной сложностью.

Прежде чем перейти к изложению теории возникновения сложного электронного спектра молекул, следует сказать несколько слов о систематике электронных уровней молекул.

#### Систематика электронных уровней молекул

Электронная конфигурация молекулы и, следовательно, ее энергетические состояния определяются совокупностью квантовых чисел всех электронов молекулы.

Каждому электрону в молекуле, так же как и в атоме, свойствен определенный орбитальный момент.

$$p_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}.$$

Обычно этот момент движения электрона на орбите выражается через орбитальное квантовое число  $l$ . И теория, и опыт

показывают, что «электронная орбита» не может занять произвольное положение по отношению к некоторому выделенному направлению (в частности в направлении магнитного поля), а располагается лишь под такими углами, чтобы проекция орбитального момента количества движения имела величину  $p_{l_z} = m \frac{h}{2\pi}$ , где  $m$  — магнитное квантовое число,

которое может принимать значения от  $+l$  до  $-l$ , т. е.  $2l + 1$  различных значений. Состояние электронной оболочки молекулы, как и атома, в целом характеризуется суммарным орбитальным квантовым числом  $L$ . Но если электронная оболочка атома обладает шаровой симметрией и его состояние классифицируется по значениям квантового числа  $L$  ( $S, P, D$ -состояния), то электронная оболочка двухатомной молекулы лишена шаровой симметрии, в ней имеется выделенное направление — ось, проходящая через оба ядра. Поэтому для молекулы значение суммарного орбитального момента, безотносительно к оси молекулы, лишено физического смысла. Напротив, проекция орбитального момента на ось молекулы, характеризуемая квантовым числом  $\Lambda$ , имеет реальный физический смысл. Состояния молекулы можно классифицировать по значениям квантового числа  $\Lambda$ , при этом в отличие от атомарных электронных уровней электронные уровни молекулы обозначают большими греческими буквами  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ . Молекула, орбитальный момент которой вдоль линии связи равен нулю, находится в  $\Sigma$ -состоянии и т. д.

Другим существенным квантовым числом, характеризующим электронное состояние молекулы, является число  $S$ , выражающее суммарный спин всех электронов в молекуле. Это число может принимать значения положительных чисел кратных  $1/2$ . Если число электронов в молекуле четное, квантовое число  $S$  будет иметь значение одного из чисел  $0, 1, 2, \dots$ , если нечетное — одно из чисел  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$

В соответствии с общим правилом квантования каждому суммарному спину электронов отвечает  $2S + 1$  значений его проекции на ось молекулы. В силу этого в зависимости от величины  $S = 0, 1/2, 1, \dots$  электронные уровни называются синглетными, дублетными, триплетными или вообще мультиплетными. Таким образом, число  $2S + 1$  определяет мультиплетность электронного состояния молекулы, т. е. показывает, на сколько составляющих может расщепиться уровень во внешнем поле. Итак, любое электронное состояние молекулы описывается значением квантового числа  $\Lambda$  и значением мультиплетности в виде индекса у обозначения состояния. Например, синглетное состояние  $\Lambda = 0$  записывается так:  $^1\Sigma$ , дублетное —  $^2\Sigma$  и т. д.

В молекуле, так же как и в атоме, электронные переходы подчиняются определенным правилам отбора. Если в атоме разрешены только переходы  $\Delta m = \pm 1$ , то в молекуле несколько больше вероятных переходов, ибо  $\Delta \Lambda = 0 \pm 1$ . Мультиплетность же вовсе не меняется во всех интенсивных системах полос, в силу чего возможны переходы только между такими состояниями:  $^1\Sigma \leftrightarrow ^1\Sigma$ ,  $^2\Sigma \leftrightarrow ^2\Sigma$ ,  $^1\Sigma \leftrightarrow ^1\Pi$ ,  $^1\Pi \leftrightarrow ^1\Delta$  и т. д. Переходы  $^1\Sigma \leftrightarrow ^1\Delta$ ,  $^3\Sigma \leftrightarrow ^3\Delta$ ,  $^2\Sigma \leftrightarrow ^3\Sigma$ ,  $^1\Pi \leftrightarrow ^3\Pi$  и т. д. невозможны. В случае возбуждения молекулы путем соударения или в электрическом разряде приведенные правила отбора уже недействительны.

### Электронно-колебательно-вращательные спектры молекул

Изобразим схематически два различных электронных состояния молекулы, например,  $\Sigma$  и  $\Pi$ , с их всевозможными колебательными и вращательными уровнями (рис. 40). Так как один и тот же электронный перескок может сопровождаться всевозможными изменениями колебательной энергии, то колебательные уровни двух данных электронных состояний молекулы можно изобразить в виде двух систем линий: нижняя система отвечает нижнему электронному состоянию молекулы, в данном случае  $\Sigma$ -состоянию, а верхняя система — верхнему электронному состоянию, в данном случае  $\Pi$ -состоянию.

Вместе с тем колебательная энергия молекулы гораздо больше ее вращательной энергии, в силу чего каждое изменение колебательного состояния молекулы может сопровождаться всевозможными изменениями вращательного состояния. Это

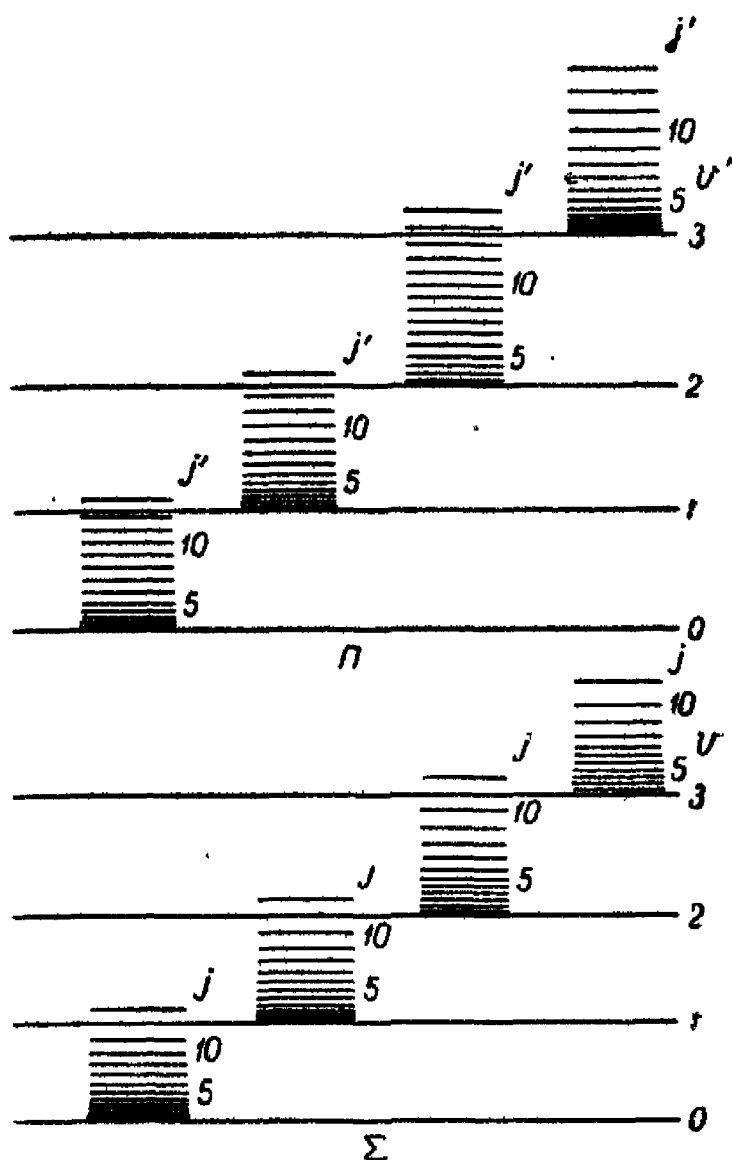


Рис. 40. Электронно-колебательно-вращательные энергетические уровни.

можно изобразить системой линий для каждого колебательного состояния молекулы.

Так как при данном электронном перескоке может изменяться и колебательное и вращательное состояние молекулы согласно действующим правилам отбора, то эта схема энергетических уровней наглядно показывает, каким образом при одном единственном электронном перескоке в молекуле возникает целая система полос в видимой или ультрафиолетовой части спектра.

Предположим сначала, что электронная, колебательная и вращательная энергии молекулы не влияют друг на друга и общая энергия молекулы является их аддитивной суммой  $E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$ .

Используя результат решения уравнения (V. 3) для вращающейся и колеблющейся двухатомной молекулы без учета взаимодействия этих движений, можно записать значение общей энергии «жесткой» двухатомной молекулы в таком виде:

$$E = E_{эл} + h \left[ \nu_{кол} \left( v + \frac{1}{2} \right) - \nu_{кол} x \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + h B_0 j(j+1). \quad (V. 51)$$

Изменение общей энергии молекулы в результате перехода ее с одного энергетического уровня на другой, например из состояния  $\Pi$  в состояние  $\Sigma$ , приводит к образованию полосатого спектра.

Частоту спектральной линии в таком спектре, равную разности соответствующих энергетических термов, можно рассматривать как сумму трех составных частей

$$\nu = T' - T = (T' - T)_{эл} + (T' - T)_{кол} + (T' - T)_{вр},$$

т. е.

$$\nu = \nu_{эл} + \nu_{к} + \nu_{вр}. \quad (V. 52)$$

#### Грубая колебательная структура электронно-колебательно-вращательных спектров

Рассмотрим грубую колебательную структуру электронно-колебательно-вращательного спектра. Для этого достаточно рассмотреть систему полос, возникающих при одном единственном перескоке, в результате которого молекула перейдет, например, из состояния  $\Pi$  в состояние  $\Sigma$ .

Для данного электронного перехода  $\nu_{эл}$  представляет собой константу, в силу чего переменная часть суммы (V. 52)  $\nu_{к} + \nu_{вр}$  будет иметь такой же вид, как в случае чистого колебательно-вращательного спектра с той разницей, что вся эта колебательно-вращательная структура будет сдвинута из

инфракрасной области в видимую или ультрафиолетовую. Кроме того, различие заключается в том, что  $T'_{\text{кол}}$  и  $T_{\text{кол}}$  принадлежат теперь к различным сериям колебательных термов (для различных электронных состояний) с отличными значениями частот колебаний  $\nu_{\text{кол}}$  и ангармонических постоянных  $x$ . Наконец,  $T'_{\text{ол}}$ , принадлежа к другой серии колебательных термов, может быть и меньше, чем  $T_{\text{кол}}$ . То же самое относится и к вращательным термам  $T'_{\text{вр}}$  и  $T_{\text{вр}}$ .

Так как вращательный терм очень мал по сравнению с колебательным, то общее представление о спектре можно получить, пренебрегая величиной  $\nu_{\text{вр}} = T'_{\text{вр}} - T_{\text{вр}}$  и ограничиваясь только *колебательной структурой* электронного спектра двухатомной молекулы. Это значит, что из каждой полосы *электронно-колебательно-вращательного спектра* мы будем рассматривать только спектральные линии, отвечающие вращательному квантовому числу  $j=0$  при данном электронном перескоке, т. е. нулевые линии.

Рассчитаем частоты таких линий в электронно-колебательном спектре. Для этого запишем значения энергии молекулы в двух ближайших электронных состояниях ее с вращательным квантовым числом  $j=0$ . В некотором нижнем электронном состоянии она будет равна, согласно (V. 51),

$$E_{\text{э-к}} = E_{\text{эл}} + h [\nu_{\text{кол}}(v + 1/2) - \nu'_{\text{кол}}x(v' + 1/2)^2],$$

а на более высоком электронном уровне она определится аналогичным уравнением, но с другими значениями электронного и колебательного квантовых чисел и с отличными значениями постоянных  $\nu_{\text{кол}}$  и  $x$ :

$$E'_{\text{э-к}} = E'_{\text{эл}} + h [\nu'_{\text{кол}}(v' + 1/2) - \nu'_{\text{кол}}x'(v' + 1/2)^2].$$

При переходе молекулы с верхнего электронного уровня на нижний в спектре появится соответствующая нулевая линия с частотой

$$\begin{aligned} \nu_{\text{э-к}} &= \frac{E'_{\text{э-к}} - E_{\text{э-к}}}{h} = \nu_{\text{эл}} + [\nu'_{\text{кол}}(v' + 1/2) - \nu'_{\text{кол}}x'(v' + 1/2)^2] - \\ &\quad - [\nu_{\text{кол}}(v + 1/2) - \nu_{\text{кол}}x(v + 1/2)^2]. \end{aligned} \quad (\text{V. 53})$$

Аналогичная формула для нулевых линий электронно-колебательного спектра двухатомной молекулы была установлена французским астрофизиком Деландром опытным путем. Его эмпирическая формула, имеющая вид

$$\nu_{\text{э-к}} = \nu_0 + \omega'_0 v' - \omega'_0 x'_0 v'^2 - \omega_0 v + \omega_0 x_0 v^2, \quad (\text{V. 54})$$

известна как *формула Деландра* для нулевых линий. В ней  $\nu_0$ ,  $\omega_0$ ,  $\omega'_0$ ,  $x_0$ ,  $x'_0$  — некоторые эмпирические константы. Этой

формулой удобнее пользоваться для дальнейшего изучения колебательной структуры электронных спектров. Поэтому, прежде чем перейти к изложению дальнейшего материала, выясним физический смысл констант Деландра.

Если раскрыть скобки в уравнении (V. 53) и сгруппировать все члены по степеням колебательного квантового числа  $v$ , мы получим такое выражение для частот нулевых линий:

$$\begin{aligned} \nu_{2-k} = & \left[ \nu_{эл} + \frac{1}{2} \nu'_{кол} \left( 1 - \frac{x'}{2} \right) - \frac{1}{2} \nu_{кол} \left( 1 - \frac{x}{2} \right) \right] + \\ & + [\nu'_{кол} (1 - x')] v' - [\nu'_{кол} x'] v'^2 - [\nu_{кол} (1 - x)] v + \\ & + [\nu_{кол} x] v^2. \end{aligned} \quad (V. 55)$$

Сравнивая его с (V. 54), находим значение констант Деландра

$$\left. \begin{aligned} \nu_0 &= \nu_{эл} + \frac{1}{2} \nu'_{кол} \left( 1 - \frac{x'}{2} \right) - \frac{1}{2} \nu_{кол} \left( 1 - \frac{x}{2} \right) \\ \omega'_0 &= \nu'_{кол} (1 - x') \text{ и } \omega_0 = \nu_{кол} (1 - x) \\ \omega'_0 x'_0 &= \nu'_{кол} x' \text{ и } \omega_0 x_0 = \nu_{кол} x \end{aligned} \right\}. \quad (V. 56)$$

Из (V. 56) следует, что константы  $\omega_0$  и  $x_0$  почти совпадают с частотой собственных колебаний молекулы и коэффициентом ангармоничности соответственно. Что касается константы  $\nu_0$ , то ее физический смысл можно определить из условия, при котором осуществляется переход молекулы из нулевого колебательного уровня верхнего (возбужденного) состояния ( $v'=0$ ) на нулевой колебательный уровень нижнего состояния ( $v=0$ ). В этом случае, согласно (V. 54),  $\nu_{эл} = \nu_0$ . Итак, константа  $\nu_0$  есть частота нулевой линии спектральной полосы, образованной при переходе молекулы с нулевого колебательного уровня возбужденного электронного состояния на нулевой колебательный уровень невозбужденного электронного состояния (или наоборот). При этом, как следует из (V. 56), эта частота не совпадает с частотой электронных переходов. Несовпадение обусловлено тем, что у молекулы имеется нулевая колебательная энергия, которой она обладает на самом низком энергетическом уровне, различная для разных электронных состояний молекулы.

Так как при электронных переходах никаких принципиальных ограничений для переходов  $v' \leftrightarrow v$  не существует, т. е. в принципе каждый колебательный терм верхнего электронного состояния может комбинироваться с каждым колебательным термом нижнего электронного состояния, то при данном электронном перескоке в электронно-колебательном спектре в соответствии с формулой Деландра (V. 54) возникнет целая система нулевых линий, сбегающихся к некоторой

границе, аналогично тому как это имеет место в чистых колебательных спектрах (см. рис. 32). Такова грубая колебательная структура электронных спектров. Но электронный спектр молекулы не ограничивается столь простой картиной. В действительности, как мы уже знаем, каждое фиксированное изменение колебательного квантового числа  $\nu$  сопровождается всевозможными изменениями вращательного квантового числа  $j$ . В результате в электронно-колебательно-вращательном спектре на месте каждой нулевой линии возникает полоса спектральных линий. Отсюда вытекает, что каждый электронный перескок в молекуле приводит к образованию в молекулярном спектре целой системы полос, нулевые линии которых описываются формулой Деландра. Получается примерно такая же картина, как и в колебательно-вращательном спектре (рис. 35) с той разницей, что вся эта система полос передвинута из инфракрасной области спектра в видимую или ультрафиолетовую. Однако различие между инфракрасными колебательно-вращательными спектрами и видимыми электронно-колебательно-вращательными спектрами не ограничивается их расположением. Рассмотрение последних показывает, что в них значительно больше полос, в расположении которых можно усмотреть несколько закономерностей.

Чтобы вскрыть эти закономерности, расположим всю систему полос, отвечающих одному и тому же значению  $\nu_{эл}$ , по разным значениям колебательного квантового числа  $\nu'$  и  $\nu$  в виде таблицы 7. Эта таблица наглядно показывает, что в результате всевозможных квантовых изменений колебатель-

Таблица 7

Электронно-колебательная система полос

$\nu \backslash \nu'$	0	1	2	3	4
0	$\nu_{00}$	$\nu_{01}$	$\nu_{02}$	$\nu_{03}$	$\nu_{04}$
1	$\nu_{10}$	$\nu_{11}$	$\nu_{12}$	$\nu_{13}$	$\nu_{14}$
2	$\nu_{20}$	$\nu_{21}$	$\nu_{22}$	$\nu_{23}$	$\nu_{24}$
3	$\nu_{30}$	$\nu_{31}$	$\nu_{32}$	$\nu_{33}$	$\nu_{34}$
4	$\nu_{40}$	$\nu_{41}$	$\nu_{42}$	$\nu_{43}$	$\nu_{44}$
5	$\nu_{50}$	$\nu_{51}$	$\nu_{52}$	$\nu_{53}$	$\nu_{54}$
6	$\nu_{60}$	$\nu_{61}$	$\nu_{62}$	$\nu_{63}$	$\nu_{64}$

ной энергии при переходе молекулы с одного электронного уровня на другой получается не простая сумма полос. В ней можно установить определенный закономерный порядок и сгруппировать все полосы по различным сериям, если по очереди закрепить постоянными значения колебательных

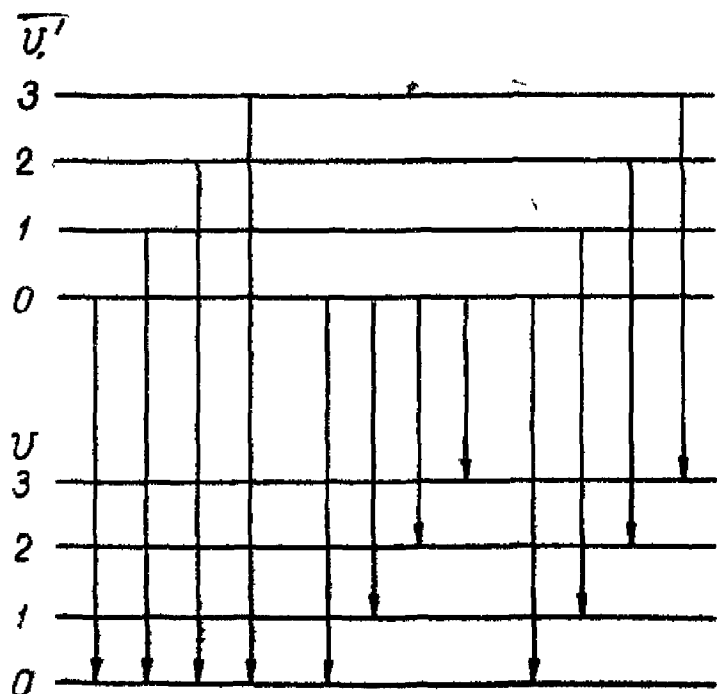


Рис. 41. Схема электронно-колебательных переходов.

квантовых чисел: сначала квантовые числа  $u$  нижнего электронного состояния, а затем квантовые числа  $u'$  верхнего электронного состояния.

Для удобства изучения этого вопроса изобразим снова колебательные уровни молекулы возбужденного и невозбужденного электронного состояния в виде двух систем горизонтальных линий, для которых вращательное квантовое число  $j=0$  (рис. 41). Закрепим значения квантовых чисел  $u$  нижнего электронного состояния и будем рассматривать пере-

ходы молекулы со всевозможных колебательных уровней  $u'$  верхнего электронного состояния на один из колебательных уровней нижнего состояния, например, на уровень  $u=0$ . Можно рассматривать и обратные переходы. И в том и в другом случае в спектре возникнет серия полос, значения частот нулевых линий которых помещаются в соответствующей горизонтальной строке таблицы 7. Такие серии полос называются *поперечными сериями Деландра*.

Подобные серии полос спектра можно выразить известной формулой Деландра (V. 54) с учетом того, что в ней  $u=\text{пост.}$  В этом случае члены, содержащие  $u$ , будут величинами постоянными, и их можно включить в первый член уравнения. Тогда уравнение (V. 54) для первой поперечной серии Деландра запишется так:

$$\nu_{0u'} = \nu_0 + \omega'_0 u' - \omega'_0 x'_0 u'^2.$$

Из него непосредственно вытекает весьма важное следствие: полосы поперечной серии Деландра сходятся к некоторой границе, расположенной в области больших частот, ибо с увеличением  $u'$  частота нулевой линии возрастает. На

рис. 42 изображена поперечная серия полос в виде нулевых линий, сбегающих к границе с частотой  $\nu_{0\nu'_{\max}}$ .

Для каждого квантового числа  $\nu$  нижнего электронного состояния получается своя поперечная серия полос. Поперечные серии характерны для спектров поглощения, особенно

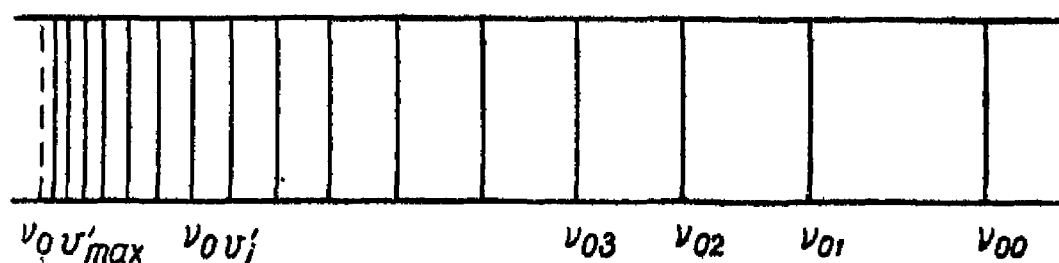


Рис. 42. Схема возникновения спектра поперечных серий, сопровождающегося диссоциацией молекул.

при невысоких температурах, когда заполненным оказывается небольшое число нижних колебательных уровней. В силу этого поперечные серии выступают на спектрограмме наиболее отчетливо.

Если закреплять по очереди колебательные уровни верхнего электронного состояния молекулы и рассматривать переходы на всевозможные колебательные уровни  $\nu$  нижнего электронного состояния (или обратно), то в спектре будут возникать серии полос, значения частот нулевых линий которых помещены в соответствующей вертикальной строке таблицы 7. Они называются *продольными сериями Деландра* и могут быть выражены формулой (при  $\nu' = 0$ )

$$\nu_{\nu 0} = \nu_0 - \omega_0 \nu + \omega_0 x_0 \nu^2.$$

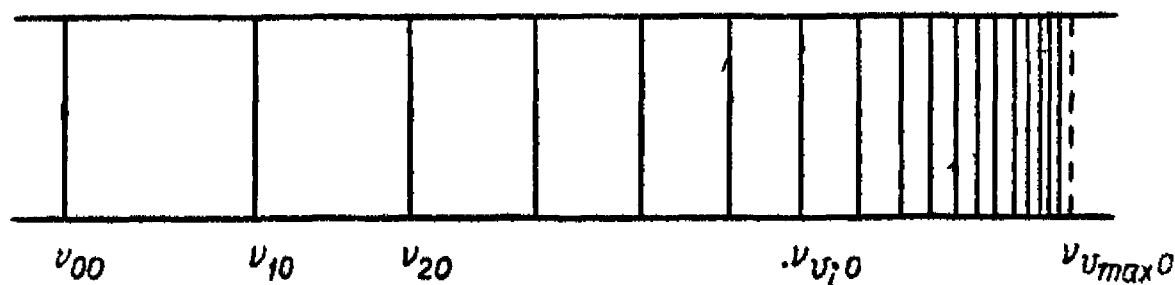


Рис. 43. Схема возникновения спектра продольных серий, сопровождающегося диссоциацией молекул.

Эти полосы также сходятся к некоторой границе, которая, однако, находится в области меньших частот, т. к. с увеличением  $\nu$  частота нулевой линии уменьшается. На рис. 43 это изображается группой спектральных линий, сбегающих к границе с частотой  $\nu_{\nu'_{\max} 0}$ , расположенной не слева от линии  $\nu_{00}$ , а справа от нее.

Продольные серии характерны для спектров испускания, особенно для спектров флюоресценции.

При наложении различных серий друг на друга картина спектра приобретает весьма сложный характер. Очень часто в электронных спектрах обособляются отдельные группы полос, отвечающие *диагональным сериям*, например, серия  $\nu_{00}$ ,  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{22}$ ,  $\nu_{33}$  и т. д. или серия  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{21}$ ,  $\nu_{32}$  и т. д.

Для каждой системы полос характерной является полоса с частотой нулевой линии  $\nu_{00}$ . Она называется *нулевой полосой*.

Таким образом, колебательная структура электронного спектра двухатомной молекулы имеет весьма сложный характер и состоит из большого числа различных полос спектральных линий. Так, в спектрах поглощения галоидов количество таких полос достигает 25 у хлора, 38 у брома и свыше 60 у иода.

### Распределение интенсивностей электронных полос

Рассматривая вращательно-колебательные спектры двухатомных молекул, мы установили, что в силу ангармоничности колебаний атомов в молекуле возможны любые значения  $\Delta\nu$ , т. е. любые комбинации колебательного квантового числа ( $\nu' \longleftrightarrow \nu$ ), что и приводит к возникновению в спектре целой системы полос. Однако ввиду сравнительно слабой ангармоничности колебаний ( $x \ll 1$ ), интенсивности полос во вращательно-колебательных спектрах молекул, как правило, быстро уменьшаются с ростом  $\Delta\nu$ . Кроме того, этот спектр совершенно отсутствует у таких молекул, как  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ , дипольный момент которых равен нулю.

В противоположность этому в электронных спектрах полосы имеют значительную интенсивность в гораздо большем интервале  $\Delta\nu$ , и при этом независимо от того, имеется у молекулы дипольный момент или нет. Это обстоятельство вызвано тем, что при электронном возбуждении изменяется электронная конфигурация молекулы, у нее появляется так называемый «переходной» дипольный момент (псевдомомент). Это увеличивает вероятность перехода молекулы из одного состояния в другое, а следовательно, увеличивается интенсивность полос. При этом, как выяснилось, наблюдаются три типичных случая распределения интенсивности в серии полос поглощения (в поперечных сериях Деландра). Характер распределения интенсивностей полос показан на диаграмме, представленной на рис. 44.

В первом случае, как это имеет место в спектре атмосферного кислорода, наиболее интенсивной полосой является нулевая, соответствующая переходу  $\nu=0 \rightarrow \nu'=0$ . К ней примыкает несколько других полос, интенсивность которых

очень быстро убывает. В другом случае, как, например, в спектре СО, интенсивность полос сначала несколько увеличивается, а затем медленно уменьшается. Наконец, в таких спектрах, как спектр  $J_2$  (третий случай), первые полосы вообще отсутствуют, а затем наблюдается группа полос почти одинаковой интенсивности вплоть до границы их схождения, т. е. до непрерывного спектра.

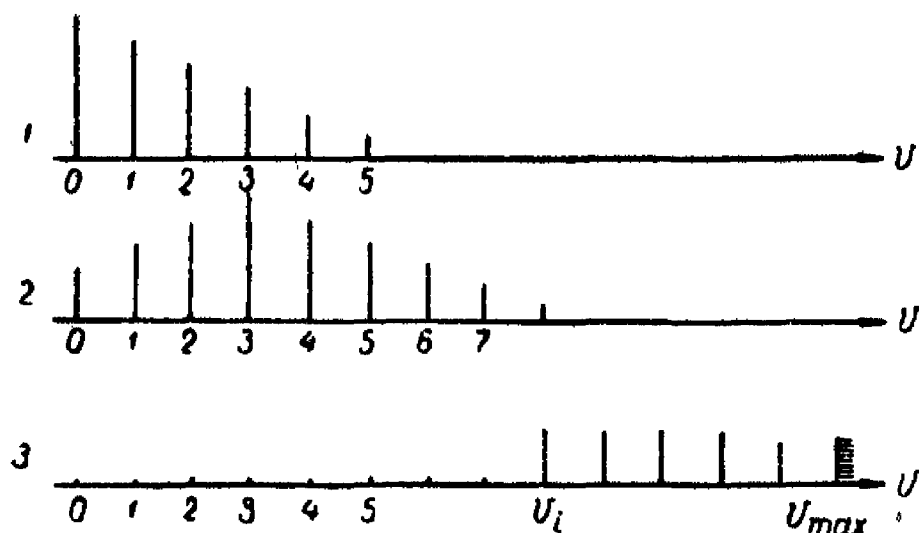


Рис. 44. Различные случаи распределения интенсивностей в электронно-колебательных полосах.

Чтобы разобраться в этих фактах, необходимо выяснить, каким образом совершается переход молекулы из невозбужденного электронного состояния в возбужденное (или обратно) при поглощении (испускании) молекулой светового кванта, что происходит при этом с колебательным состоянием молекулы. Ответ на эти вопросы дает *принцип Франка—Кондона*.

### Принцип Франка—Кондона

Франк сформулировал, а Кондон теоретически обосновал принцип, согласно которому электронный переход, изменение состояния электронной оболочки, происходит так быстро по сравнению с колебаниями ядер, что при этом переходе не успевают измениться ни скорость движения ядер, ни их расположение. Вследствие этого переход происходит практически при постоянном расстоянии между ядрами. Это наиболее вероятные переходы, которые и дают в спектре полосы максимальной интенсивности. Но не исключены также и такие переходы, при которых успевает измениться расстояние между ядрами. Однако такие переходы менее вероятны, соответствующие им полосы в спектре менее интенсивны.

Принцип Франка—Кондона можно наглядно пояснить с помощью потенциальных кривых нормальной и возбужденной молекулы. На графике зависимости потенциальной энер-

гии молекулы от межатомного расстояния (рис. 45) изображены две потенциальные кривые, отвечающие двум электронным состояниям: нормальному состоянию (нижняя кривая) и возбужденному состоянию (верхняя кривая). Согласно представлениям Франка наиболее вероятный переход, дающий, следовательно, полосу наиболее интенсивную, изобразится

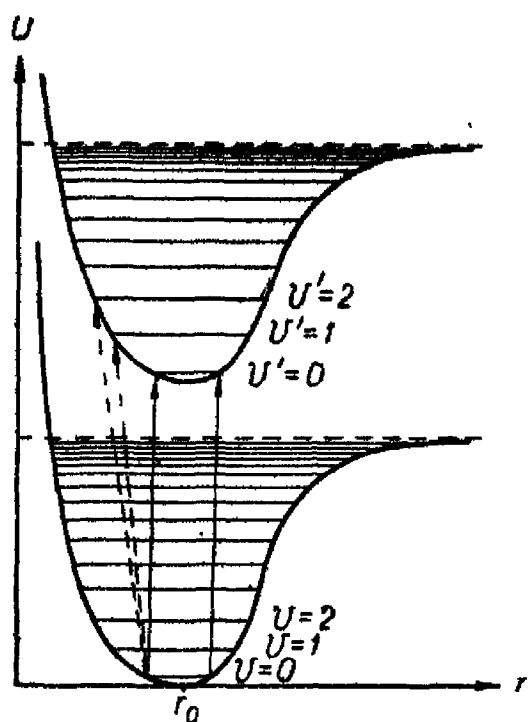


Рис. 45. Электронно-колебательный переход согласно принципу Франка—Кондона (случай 1).

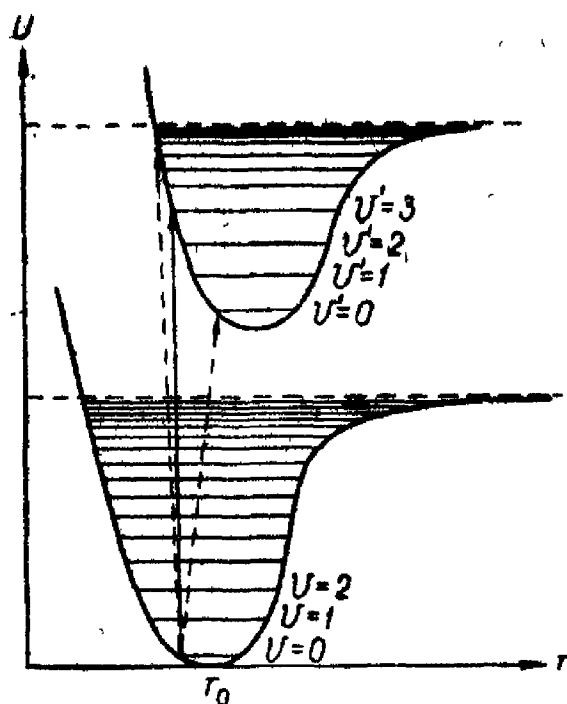


Рис. 46. Электронно-колебательный переход согласно принципу Франка—Кондона (случай 2).

вертикальной стрелкой (без изменения расстояния между ядрами).

На основании этого принципа Франк дает объяснение всех типичных случаев распределения интенсивности полос.

Пусть молекула находится в основном, невозбужденном электронном состоянии на колебательном уровне  $v=0$ . При возбуждении электронной оболочки квантом  $h\nu$  молекула перейдет в электронное состояние, характеризуемое верхней кривой. Так как при данном переходе не изменяется относительное расположение минимума потенциальной кривой (т. е. равновесное межатомное расстояние), то требование принципа Франка—Кондона выполняется только при переходе от минимума нижней потенциальной кривой к минимуму верхней потенциальной кривой. Другими словами, наиболее вероятным переходом в данном случае будет переход  $v=0 \rightarrow v'=0$ . Это значит, что возникающая при этом нулевая полоса будет обладать максимальной интенсивностью. Если электронное возбуждение сопровождается переходом молекулы в более высокое колебательное состояние, как по-

казано пунктирными стрелками на рис. 45, то такие переходы сопровождаются изменением расположения ядер и скорости их колебания. А так как, по принципу Франка—Кондона, такие переходы менее вероятны, то они дают полосы быстро уменьшающейся интенсивности. Так Франк и Кондон объяснили первый типичный случай распределения интенсивностей в электронно-колебательных полосах молекулярного спектра. Этот случай встречается сравнительно редко.

Значительно чаще электронное возбуждение молекулы сопровождается разрыхлением связи между атомами, изменением равновесного межатомного расстояния, в силу чего минимум верхней возбужденной потенциальной кривой будет лежать при несколько большем значении  $r$ , чем минимум нижней кривой (рис. 46).

Поэтому переход от минимума к минимуму уже не является наиболее вероятным переходом, так как при этом изменяется расстояние между атомами. В этом случае наиболее вероятным переходом, дающим самую интенсивную полосу, является например переход  $v=0 \rightarrow v'=3$ , при котором межатомное расстояние в момент перехода не меняется. Но поскольку равновесное межатомное расстояние имеет в новом электронном состоянии другое значение, то атомы начнут колебаться более интенсивно, чем в нулевом колебательном состоянии. В данном случае колебательная энергия молекулы в верхнем состоянии будет определяться квантовым числом  $v'=3$ .

Таким образом, интенсивность полос будет увеличиваться от нулевой полосы вплоть до полосы, определяющейся данным квантовым числом.

Для еще более высоких колебательных уровней должно иметь место заметное изменение межатомного расстояния при переходе молекулы на верхний электронный уровень. В результате этого с увеличением  $v'$  интенсивность полос опять будет уменьшаться.

Так объясняется второй случай распределения интенсивностей полос.

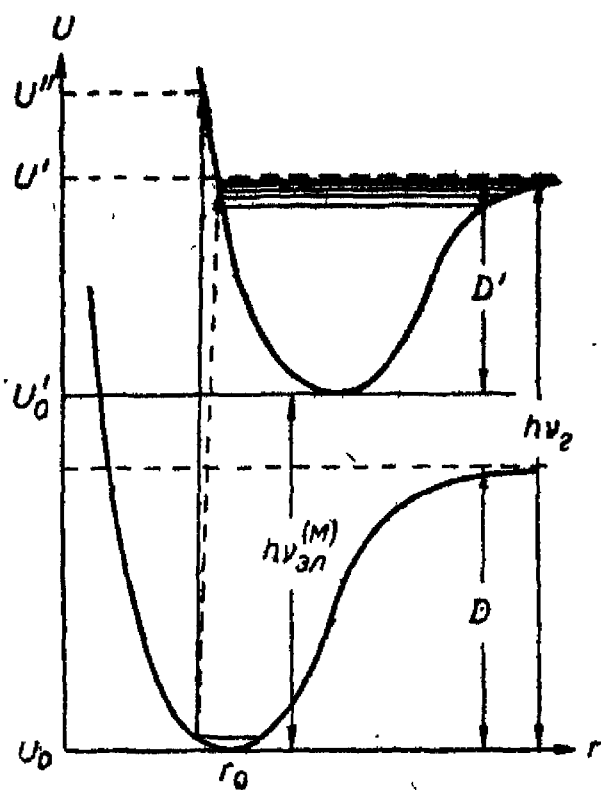


Рис. 47. Электронно-колебательный переход согласно принципу Франка—Кондона (случай 3).

Наконец, возможны и такие случаи, когда минимум верхней потенциальной кривой лежит при еще большем межатомном расстоянии, причем это расстояние может оказаться столь значительным, что при наиболее вероятном переходе из нижнего колебательного состояния в верхнее, верхний колебательный уровень должен будет лежать выше максимально возможного уровня, т. е. в области сплошного участка спектра, когда связь между атомами в молекуле оказывается разорванной (рис. 47). В результате такого электронного перехода молекула диссоциирует на атомы. Возможны также переходы в точки, лежащие ниже, т. е. в дискретные области спектра, однако вероятность таких переходов и интенсивность соответствующих полос в спектре меньше.

Так можно объяснить третий случай распределения интенсивностей полос.

Таким образом, принцип Франка—Кондона является своего рода ключом к сложной картине полосатого спектра молекулы. Руководствуясь им, можно на основании изучения колебательной структуры спектра определить вид и все параметры потенциальных кривых молекулы в верхнем и нижнем состояниях.

#### Определение энергии диссоциации

##### из электронно-колебательно-вращательных спектров молекул

Рассматривая теорию колебательных спектров, мы выяснили, что граница схождения полос молекулярного спектра позволяет определить энергию диссоциации молекулы, ибо положение границы связано с предельным значением энергии химической связи. Там же отмечалось, что в инфракрасных колебательных спектрах интенсивность полос так быстро уменьшается с ростом колебательной энергии, что граница схождения полос не наблюдается. Электронные перескоки совершенно изменяют характер распределения интенсивностей полос. В частности, как отмечалось выше, во многих случаях электронный переход сопровождается диссоциацией молекулы на атомы, что выражается появлением непрерывного спектра, примыкающего непосредственно к границе схождения полос. Это проявляется своеобразным расположением потенциальных кривых нормального и возбужденного состояния молекулы, рассмотренным нами на рис. 47.

Продолжим рассмотрение этого рисунка с точки зрения возможности определения энергии диссоциации молекулы. На нем, в частности, показано, что энергия диссоциации молекулы, находящейся в нормальном состоянии, определяется величиной  $D$ , а в возбужденном состоянии — величиной  $D'$ .

Следовательно, чтобы достичь диссоциации молекулы при электронном возбуждении, необходимо затратить квант энергии, равный по величине сумме энергии электронного возбуждения и энергии диссоциации возбужденной молекулы. Однако взаимное расположение потенциальных кривых молекулы таково, что наиболее вероятное возбуждение до значения потенциальной энергии  $U''$  приводит молекулу в неустойчивое состояние, процесс поглощения кванта энергии заканчивается диссоциацией молекулы, а избыточная энергия, равная  $U'' - U'$ , превращается в кинетическую энергию разлетающихся атомов.

Таким образом, при возбуждении молекулы до размеров, не превышающих потенциальную энергию  $U'$  она сохраняется как таковая, а все изменения в ее энергетическом состоянии в этой области приводят к возникновению спектра продольных и поперечных серий Деландра (рис. 42 и 43). Опыт показывает, что при возбуждении таких молекул, как  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  и других, сплошной спектр примыкает непосредственно к границе схождения полос, образующих поперечные серии Деландра, т. е. со стороны больших частот. Наблюдаемая в таких случаях граница схождения полос позволяет с большой точностью определить энергию диссоциации молекулы. Этот метод определения энергии диссоциации известен под именем метода Франка. Он основан на том, что частота  $\nu_2$ , отвечающая границе схождения полос, находится в определенном соотношении с энергией электронного возбуждения молекулы  $h\nu'_{эл}$  и энергией диссоциации возбужденной молекулы  $D'$ . Действительно, из рис. 47 следует, что энергия кванта, приводящего в результате поглощения к диссоциации атомной молекулы и отвечающая границе схождения полос, равна

$$h\nu_2 = h\nu'_{эл} + D'. \quad (\text{V. 57})$$

Следовательно, определив положение границы схождения полос из спектра молекулы и зная энергию электронного возбуждения, можно по уравнению (V. 57) определить энергию диссоциации возбужденной молекулы. Но это еще не решает задачи нахождения действительной энергии диссоциации данной молекулы, энергии химической связи в молекуле.

Дело в том, что в химии принято рассматривать энергию диссоциации  $D$  как работу, которую нужно затратить, чтобы разрушить молекулу, находящуюся на низшем колебательном уровне нормального электронного состояния, не затрагивая электронного состояния ее атомов. Мы же изучаем вещество, как правило, в условиях, при которых его молеку-

лы находятся в возбужденном состоянии. Очевидно, каждое возбужденное электронное состояние молекулы характеризуется своей энергией диссоциации, ибо при электронном возбуждении изменяется и величина нулевой колебательной энергии и форма потенциальной кривой молекулы.

Кроме того, в результате диссоциации молекулы могут получаться нормальные или возбужденные атомы. В зависи-

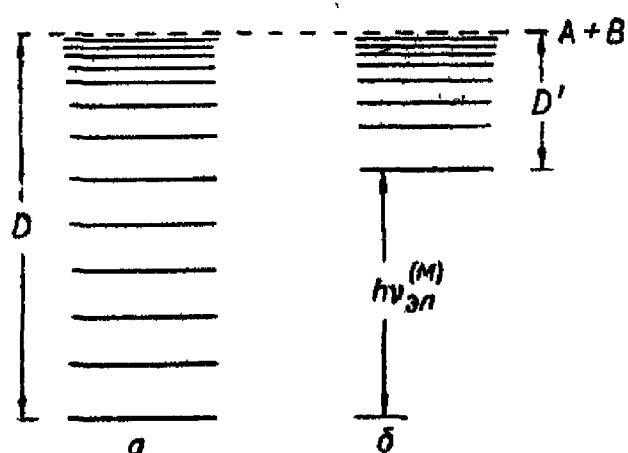


Рис. 48. Колебательные термы невозбужденной (а) и возбужденной (б) молекулы АВ (случай 1).

мости от состояния атомов в молекуле и молекулы в целом перед диссоциацией, а также от состояния атомов, получающихся после диссоциации, наблюдается то или иное расположение границы схождения полос в молекулярном спектре.

Таким образом, не всякая найденная граница схождения полос будет отвечать энергии диссоциации нормальной молекулы на атомы.

Для того чтобы определить истинное значение энергии диссоциации молекулы, часто требуются дополнительные сведения о происхождении термов, отвечающих нормальному и возбужденному состояниям молекулы. Возможны различные случаи происхождения границы схождения полос. Мы рассмотрим только три, наиболее распространенные.

**Случай I.** Молекула АВ в невозбужденном состоянии состоит из нормальных, невозбужденных атомов А и В. Возбуждение молекулы не затрагивает электронных оболочек атомов и в результате диссоциации возбужденная молекула разлетается на два нормальных атома. Следовательно, наблюдаемая в этом случае граница схождения полос в спектре молекулы соответствует энергии диссоциации нормальной молекулы. Это значит, что сумма энергии возбуждения молекулы  $h\nu_{эл}^{(M)}$  и энергии диссоциации  $D'$  возбужденной молекулы в точности соответствует энергии диссоциации нормальной молекулы  $h\nu_{эл}^{(M)} + D' = D$ . Графически этот случай иллюстрируется рис. 48, где колебательные термы невозбужденной (а) и возбужденной (б) молекулы АВ изображены в виде двух серий горизонтальных линий. Термы сходятся к некоторой границе, отвечающей сумме энергетических уровней (термов) нормальных атомов, А + В. Для невозбужденной молекулы (а) граница термов определяет величину энергии диссоциации молекулы. Если такую молекулу подвергнуть электронному возбуждению, не затрагивая электронных оболочек, то ее

низший энергетический уровень поднимется вверх на величину сообщенной ей энергии  $h\nu_{эл}^{(м)}$  (б), но граница термов при этом не изменится.

При диссоциации возбужденной молекулы (в результате поглощения кванта энергии,  $h\nu > h\nu_{эл}^{(м)} + D'$ ) на спектро-

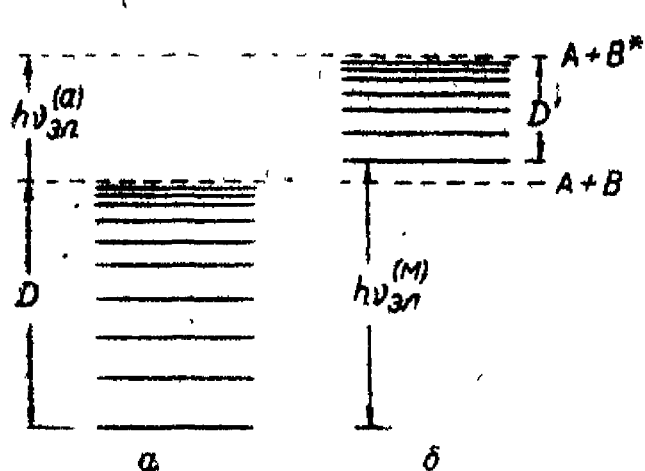


Рис. 49. Колебательные термы невозбужденной (а) и возбужденной (б) молекулы АВ (случай II).

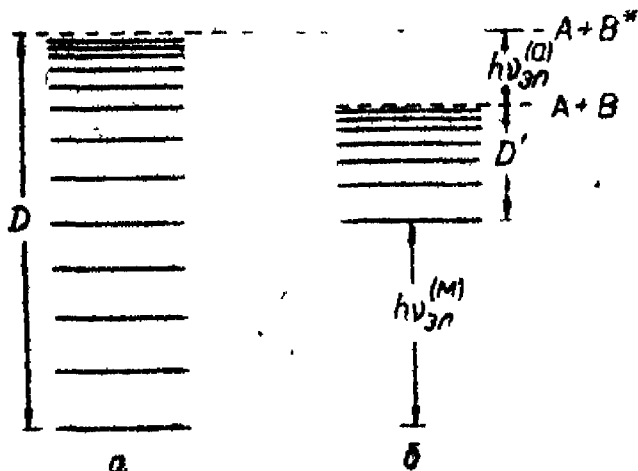


Рис. 50. Колебательные термы невозбужденной (а) и возбужденной (б) молекулы АВ (случай III).

грамме возникает граница схождения полос, в точности соответствующая нормальной энергии диссоциации молекулы и, следовательно,

$$D = h\nu_z.$$

Случай II. Молекула АВ в невозбужденном состоянии состоит из нормальных атомов А и В и ее энергетические уровни по-прежнему можно изобразить серией линий, сходящихся к значению суммы термов нормальных атомов  $A+B$  (рис. 49, а). В этом случае граница схождения термов нормальной молекулы все так же отвечает энергии диссоциации нормальной молекулы. Если в результате электронного возбуждения такой молекулы будет возбужден также один из атомов, например атом В, то термы возбужденной молекулы в этом случае будут сходить к новой границе, отвечающей сумме термов нормального атома А и возбужденного атома  $B^*$ , т. е. к границе  $A+B^*$  (рис. 49, б).

Очевидно и в этом случае положение границы схождения полос в спектре возбужденной молекулы АВ будет отвечать сумме энергии диссоциации возбужденной молекулы  $D'$  и энергии ее возбуждения  $h\nu_{эл}^{(м)}$ :  $h\nu_z = h\nu_{эл}^{(м)} + D'$ . Но теперь она превышает энергию диссоциации нормальной молекулы на величину  $h\nu_{эл}^{(а)}$  энергии возбуждения атома В, т. е.

$$D = h\nu_{эл}^{(м)} + D' - h\nu_{эл}^{(а)} = h\nu_z - h\nu_{эл}^{(а)}.$$

Следовательно, для определения энергии диссоциации нормальной молекулы по границе схождения полос в этом

случае необходимо знать энергию возбуждения атома В. Величина  $h\nu_{эл}^{(a)}$  находится из атомных спектров или теоретических расчетов.

С л у ч а й III. Молекула АВ\* в невозбужденном состоянии состоит из нормального атома А и возбужденного атома В\*. Ее энергетические уровни сходятся к границе А+В\*, отвечающей энергии ее диссоциации (рис. 50, а). В результате возбуждения молекулы атом В переходит из возбужденного состояния в нормальное и в таком состоянии она диссоциирует на нормальные атомы А и В. В этом случае низший энергетический уровень молекулы поднимается на величину энергии возбуждения молекулы, но граница схождения энергетических уровней у возбужденной молекулы будет определяться суммой термов нормальных атомов А+В, в силу чего она снизится на величину энергии возбуждения атома В (рис. 50, б).

Поэтому граница схождения полос в спектре будет характеризовать лишь часть энергии диссоциации нормальной молекулы. Полная же энергия диссоциации нормальной молекулы будет равна

$$D = h\nu_2 + h\nu_{эл}^{(a)}.$$

Таким образом, и в этом случае для определения энергии диссоциации молекулы необходимо знать энергию возбуждения атома В.

Возможны также и другие случаи происхождения границы схождения полос, но они встречаются сравнительно редко.

Из рассмотренного выше ясно, что если можно точно определить место схождения дискретных колебательных полос, то определение энергии диссоциации молекулы является сравнительно простым. Однако далеко не всегда колебательная структура в электронном спектре выявляется полностью. В большинстве случаев спектры имеют в соответствии с принципом Франка—Кондона лишь начальные полосы поперечных деландровских серий. Часто в электронно-колебательных спектрах наблюдается размытие структуры.

В таких случаях прибегают к приближенным методам измерения энергии диссоциации. Одним из них является *метод экстраполяции*. Он основан на известном уравнении (V. 38) для разности между соседними колебательными уровнями молекулы

$$\Delta E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} - 2h\nu_{\text{кол}}x(v+1).$$

Уравнение говорит о том, что эта разность является линейной функцией от колебательного квантового числа  $v$ .

Поэтому, если по наблюдающимся нулевым линиям колебательной структуры электронного спектра молекулы опре-

делить величины  $\Delta E_{\text{кол}}$ , то на графике зависимости  $\Delta E_{\text{кол}}$  от колебательного квантового числа  $\nu$  все экспериментальные точки лягут на одну прямую (рис. 51). Продолжая прямую до пересечения с осью абсцисс, мы найдем значение  $\nu_{\text{max}}$  при  $\Delta E_{\text{кол}} = 0$ , отвечающее границе схождения колебательных

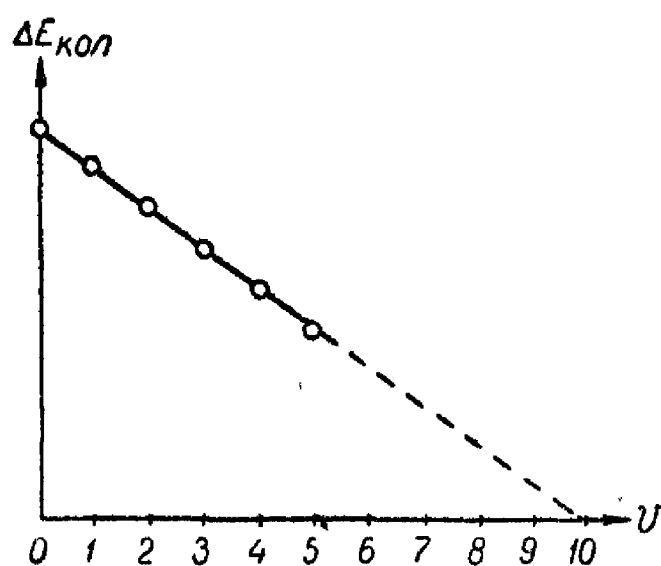


Рис. 51. Экстраполяция колебательных термов (идеализированный случай).

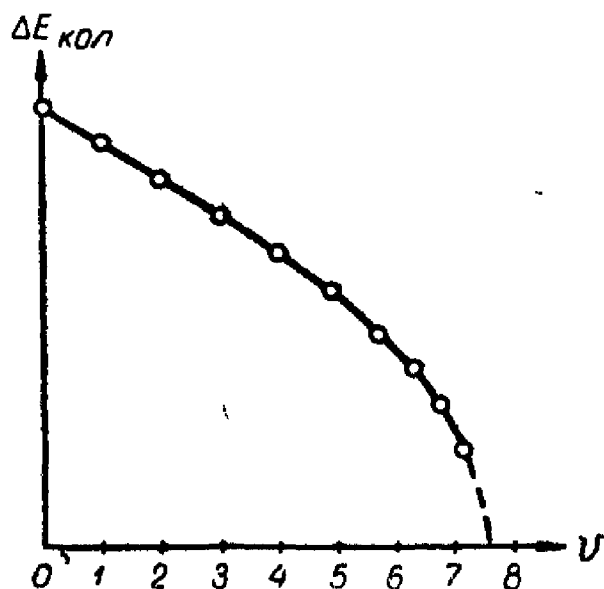


Рис. 52. Экстраполяция колебательных термов для реальных двухатомных молекул

уровней молекулы. Так как энергия диссоциации равна сумме всех колебательных квантов энергии, т. е.  $\sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}} \Delta E_{\text{кол}}$ ,

то ее можно определить как площадь, ограниченную осями координат и прямой. В действительности формула Морзе является для большинства молекул лишь грубым приближением, и экспериментальные точки ложатся не на прямую, а на кривую, более или менее круто спускающуюся к оси абсцисс (рис. 52). Поэтому линейная экстраполяция по первым значениям колебательных термов обычно дает завышенное значение энергии диссоциаций.

Наряду со спектроскопическим и изложенным ранее термохимическим методом определения энергии диссоциации применяются метод электронных ударов, а также различные термические методы. Знать энергии диссоциации двухатомных молекул очень важно, ибо без них невозможно определение теплот образования сложных соединений.

Знание теплот образования сложных химических соединений необходимо для термодинамических расчетов, относящихся ко всевозможным химическим реакциям и, в конечном счете, для химической технологии. Поэтому изучение энергий диссоциации молекул имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение.

Необходимо подчеркнуть, что задача определения энергии диссоциации по спектрам далеко не так проста, как может показаться на первый взгляд. Требуется полная и точная расшифровка спектров, а на этом пути встречаются значительные трудности. Именно поэтому далеко не все значения  $D$ , установленные в настоящее время, являются окончательными и бесспорными. Это, в частности, относится к таким важным молекулам, как  $P_2$ , NO и др.

### Вращательная структура электронных спектров

До сих пор мы отвлекались от вращения молекул. В действительности, электронно-колебательные полосы имеют определенную вращательную структуру, ибо при изменении

электронного состояния одновременно меняется не только колебательное, но и вращательное состояние.

Вращательная структура электронно-колебательных полос, так же как и инфракрасных колебательных полос, определяется изменениями вращательного квантового числа  $j$ . Однако в данном случае структура полос значительно сложнее. Связано это с тем, что электронное возбуждение молекулы вызывает изменение расстояния между атомами, а следовательно, и изменение мо-

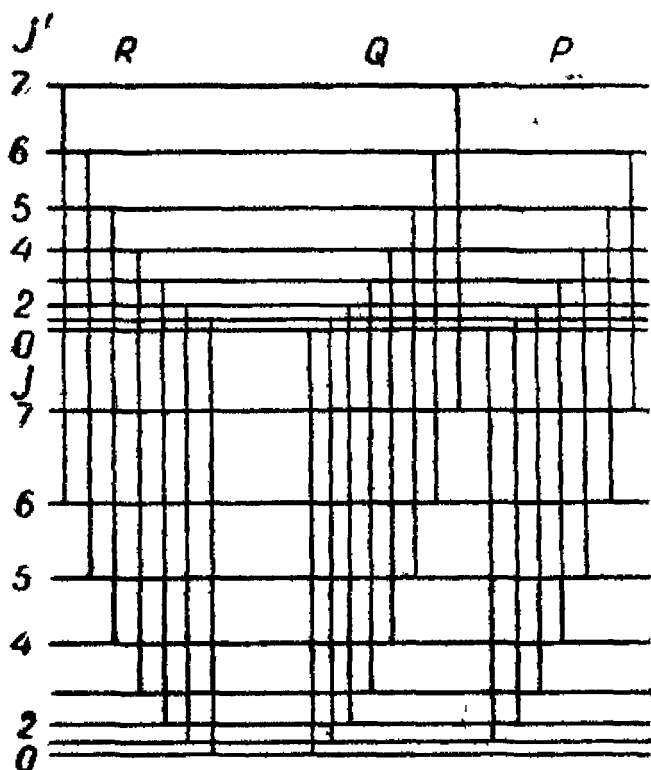


Рис. 53. Ветви  $R$ ,  $Q$  и  $P$  в электронно-вращательном спектре.

мента инерции молекулы. В силу этого вращательная постоянная, определяющая значение вращательного терма, неодинакова на различных электронных уровнях. Все это накладывает определенный отпечаток на структуру полос.

Прежде всего электронно-колебательная полоса состоит не из двух ветвей, а из трех. При изменении электронного состояния возможны переходы  $j' \leftarrow j$  с изменением вращательного квантового числа  $j$  на  $+1$ ,  $-1$ , а также без изменения его, т. е.  $\Delta j = 0, \pm 1$ . На рис. 53 показана схема соответствующих переходов. По-прежнему переходы с увеличением  $j$  на единицу относятся к  $R$ -ветви, с уменьшением  $j$

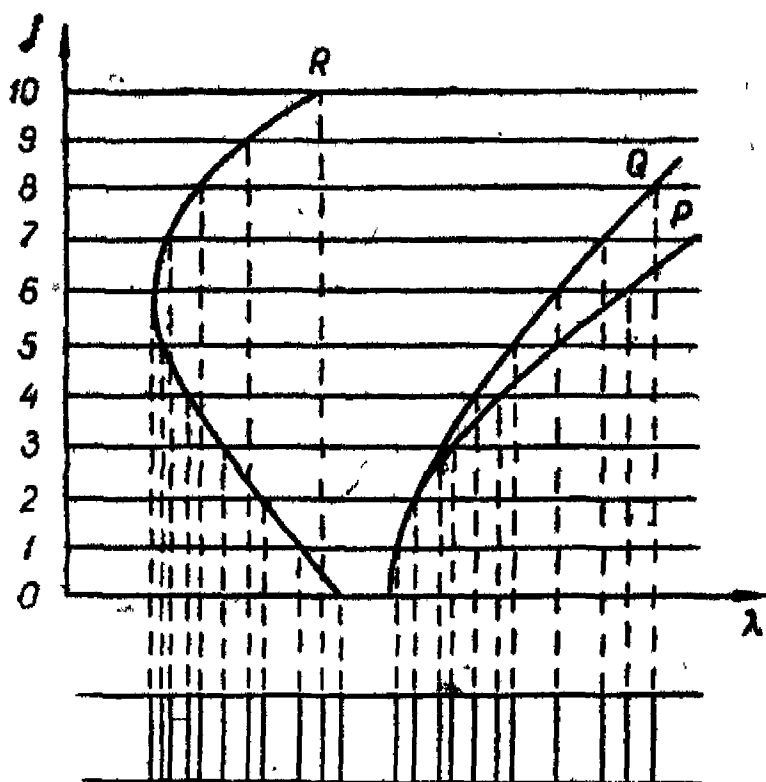


Рис. 54. Общий вид  $R$ -,  $Q$ - и  $P$ -ветвей  
если  $I' > I$ .

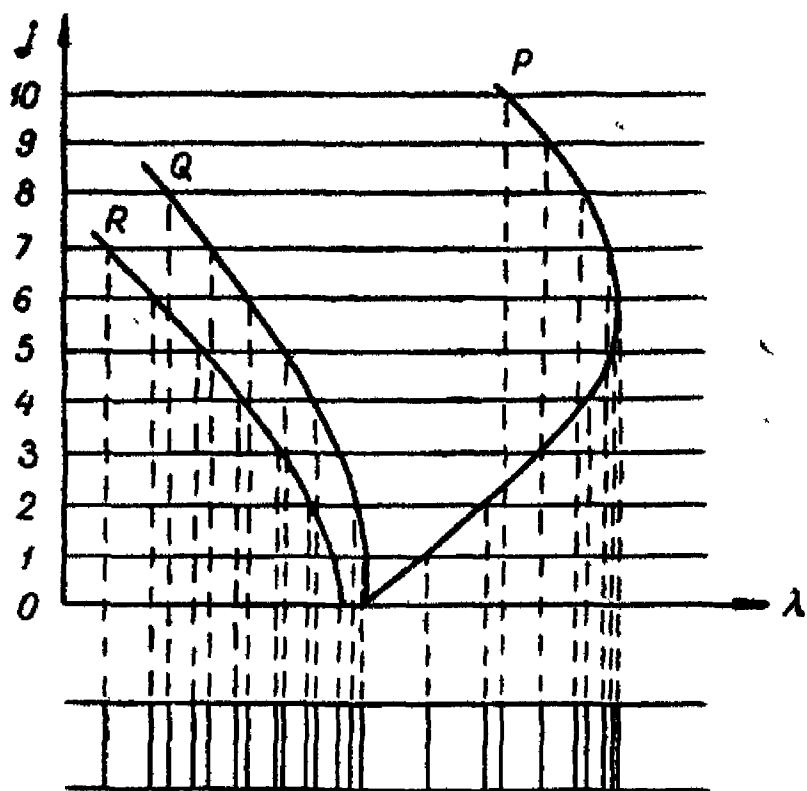


Рис. 55. Общий вид  $R$ -,  $Q$ - и  $P$ -ветвей, если  
 $I' < I$ .

на единицу — к *P*-ветви. Переходы, совершающиеся без изменения  $j$ , дают третью группу линий — *Q*-ветвь. В зависимости от характера электронного возбуждения *Q*-ветвь накладывается на *R*-ветвь или на *P*-ветвь, усложняя структуру полосы.

С характером электронного возбуждения молекулы связана и другая особенность полос электронно-вращательного спектра. Вследствие того, что молекула является нежестким ротатором, уровни располагаются таким образом, что вращательные линии сгущаются к одной стороне полосы, образуя кант. Однако местонахождение канта в этом случае зависит от соотношения между моментами инерции молекулы в невозбужденном и возбужденном электронном состоянии. Если расстояние между атомами в верхнем состоянии больше, чем в нижнем, то зависимость частоты линий полосы от вращательного квантового числа такова, что кант полосы находится на коротковолновой стороне полосы (в ветви *R*) (рис. 54). Напротив, кант находится на длинноволновой стороне полосы (лежит в ветви *P*), если расстояние между атомами в верхнем состоянии меньше, чем в нижнем (рис. 55).

В случае, если расстояние между атомами не изменяется при электронном возбуждении молекулы, *Q*-ветвь исчезает, и структура полосы упрощается — становится похожей на полосу в инфракрасном колебательно-вращательном спектре. Поэтому достаточно взглянуть на спектр, чтобы определить, уменьшается или увеличивается межатомное расстояние при электронном возбуждении молекулы.

Можно отметить, что и в электронно-колебательных полосах нулевая линия, отвечающая  $j=0$ , обычно отсутствует, что объясняется правилом распределения интенсивностей линий в полосе. Ее находят вычислением.

### Преддиссоциация и диффузные спектры

До сих пор мы рассматривали молекулярные спектры, имеющие более или менее отчетливо выраженную дискретную линейчато-полосатую структуру. Часто такая структура заканчивается *сплошным спектром*, который появляется обычно в связи с диссоциацией молекулы. Но нередко наблюдаются и такие случаи, когда линии в спектрах поглощения некоторых газов оказываются размытыми (*диффузными*). Эта *размытость линий* приводит часто к их полному слиянию, в результате чего все полосы оказываются размытыми и создается впечатление о сплошности спектра.

Можно найти несколько объяснений этому факту. Первое из них связано с действием внешних причин. В частности,

опыт и теория показывают, что при высоких температурах и особенно при высоких давлениях отдельные спектральные линии расширяются и тем больше, чем выше температура и давление. При достаточно высоких давлениях ширина линий может стать настолько большой, что превысит ширину промежутка между соседними линиями в полосе, а иногда и расстояние между целыми полосами линий.

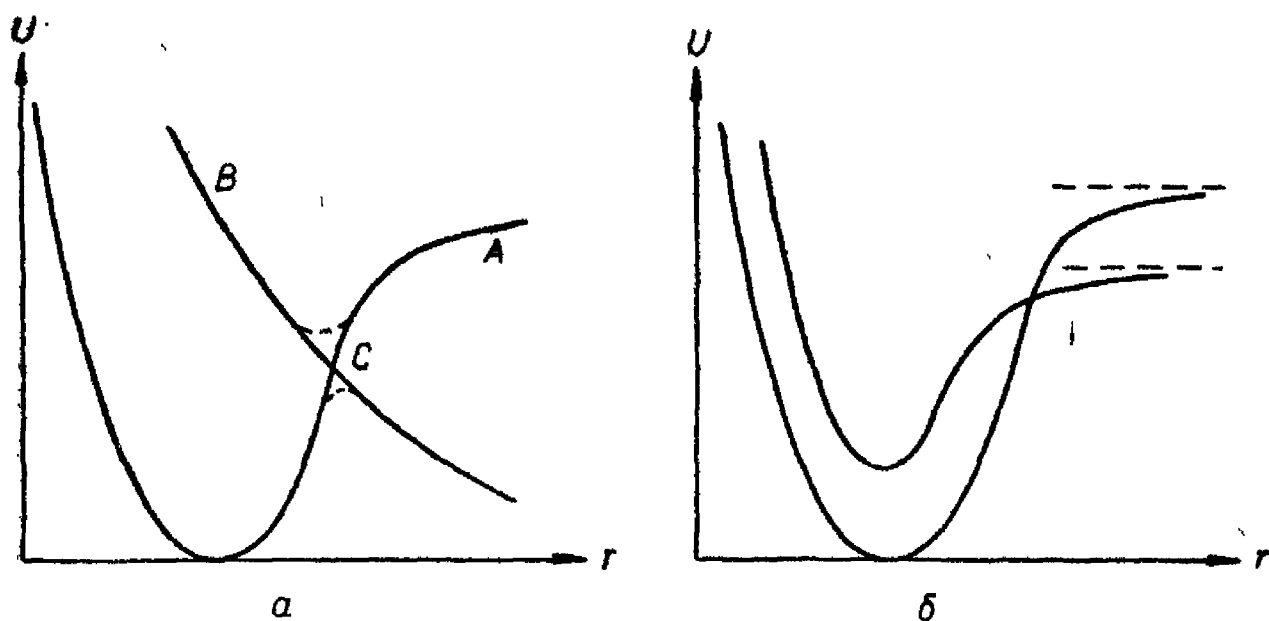


Рис. 56. Схема преддиссоциации молекулы.  
а — случай 1; б — случай 2.

Однако размытость спектральных линий, сплошной характер спектра в области дискретных изменений энергии молекулы наблюдается и в обычных условиях, при обычных температурах и давлениях. Следовательно, помимо внешних причин, диффузия спектров должна вызываться также и внутренними причинами, связанными с состоянием самой молекулы.

Внутреннюю причину появления диффузных спектров можно найти в теории атомных спектров. Рассматривая вопрос о *средней «продолжительности жизни»* возбужденного атома, теория приходит к выводу о зависимости ширины спектральных линий в спектре возбужденного атома от средней продолжительности его жизни. Чем меньше продолжительность жизни возбужденного атома, тем шире должны быть спектральные линии. Если это объяснение перенести из теории атома в теорию молекулы, то необходимо признать, что расширение спектральных линий в молекулярных спектрах является результатом уменьшения времени существования молекулы в данном состоянии, весьма малой продолжительности жизни возбужденной молекулы, ее *преждевременной диссоциации*. На распад молекулы в области диффузных спектров указывает также повышенная фотохимическая активность веществ-

ва. Поэтому о таких случаях появления сплошных спектров говорят как о явлении *преддиссоциации*.

Чтобы объяснить это явление, нужно представить себе, что различным электронным состояниям одной и той же молекулы отвечают пересекающиеся потенциальные кривые. В первом случае потенциальная кривая возбужденного состояния молекулы пересекается кривой отталкивания (рис. 56, а).

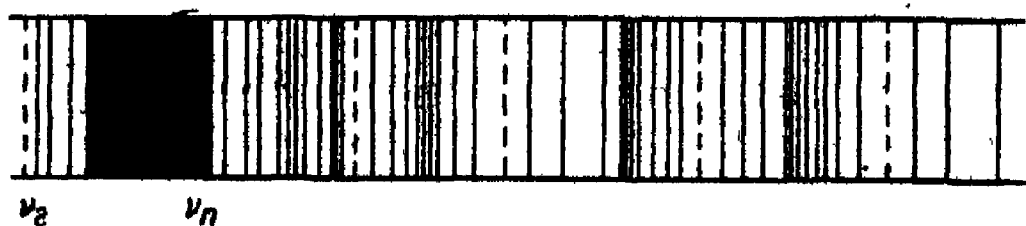


Рис. 57. Схема спектра в случае преддиссоциации.

Во втором случае одно устойчивое состояние молекулы характеризуется меньшей энергией диссоциации, чем другое (рис. 56, б). Это создает вполне реальную вероятность того, что в определенных случаях молекула задолго до критического возбуждения перейдет в первом случае в точке *С* пересечения с кривой *А* на кривую *В*, а во втором случае — с дискретного уровня состояния *I* в область не квантующихся уровней состояния *II*. И в том и в другом случае наступает преждевременная диссоциация молекулы.

Преддиссоциация в спектрах поглощения двухатомных, а иногда и многоатомных молекул появляется внезапно, начиная с некоторой определенной длины волны. Это значит, что первые полосы поперечной деландровской серии имеют обычный вид. На спектрограмме (рис. 57) наблюдаются линии колебательной структуры, сходящиеся в направлении некоторой границы. Каждая из этих линий сопровождается тонкой структурой вращательных линий, образуя полосы. Но начиная с некоторого значения частоты спектральной линии в области малых длин волн полосы данной серии становятся диффузными: вращательные линии размываются, образуя сплошной спектр. В этом случае говорят о резкой *границе преддиссоциации*. Наличие такой границы преддиссоциации позволяет сделать приблизительное определение энергии диссоциации, путем измерения энергии  $h\nu_n$  соответствующей этой границе.

В спектрах многоатомных молекул, как правило, резкая граница преддиссоциации отсутствует. При некоторой длине волны намечается слабая размытость полос, которая постепенно усиливается в направлении коротких длин волн.

Но поперечные деландровские серии не всегда оканчиваются такими диффузными полосами преддиссоциации. Очень часто, особенно в спектрах поглощения двухатомных молекул, на некотором расстоянии от границы преддиссоциации снова

намечается тонкая структура полос, вращательные линии постепенно становятся все более и более узкими, и в конце серии предиссоциация практически исчезает. Серия полос заканчивается нормальной границей схождения.

Этот факт говорит о том, что не всякий возбужденный колебательный уровень  $\nu'$  является неустойчивым. Предиссоциационный переход имеет максимальную вероятность для некоторого определенного возбужденного колебательного уровня. Молекулы, находящиеся на этом уровне, дают наиболее диффузную полосу в спектре.

Другие молекулы, ядра которых при возбуждении как бы „проскакивают“ через эту опасную зону, попадая на более высокий колебательный уровень, минуя область предиссоциации, дают менее диффузные и даже нормальные полосы, которые заканчиваются настоящим сплошным спектром в результате достижения у некоторых молекул истинной энергии диссоциации.

Изучение предиссоциации позволяет не только оценить энергию диссоциации. Оно дает возможность также сделать много ценных выводов относительно структуры молекул и объяснить некоторые фотохимические процессы.

Наконец, можно отметить, что и в колебательной и во вращательной структуре электронного спектра находит свое отражение явление изотопии. В ряде случаев изотопы обнаруживаются в электронном спектре лучше, чем в колебательно-вращательном.

## ПРИЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Изучение спектроскопии молекулы показывает, какое огромное значение имеет спектральный анализ для теоретической физики и химии. Однако, кроме непосредственного применения инфракрасных и комбинационных спектров многоатомных молекул для определения их структуры, существует целый ряд других важных в практическом отношении применений молекулярной спектроскопии в области химии, физики и даже астрофизики.

### Вычисления термодинамических величин

Одним из важнейших практических применений молекулярной спектроскопии является ее применение в области термодинамики.

Как известно, термодинамическое описание состояния вещества, а также процессов, в которых это состояние изменяется, основано на нескольких общих закономерностях, найденных опытным путем.

В молекулярную природу процессов, в их сущность, термодинамика не вникает. Это ограничивает возможности классической термодинамики, не позволяет доводить решение целого ряда задач до числовых результатов. А между тем термодинамические свойства вещества непосредственно связаны со строением молекул и природой их внутреннего и внешнего движения. Эту связь можно установить, если к рассмотрению термодинамических вопросов подойти с точки зрения статистической механики. Приложение положений статистической механики к термодинамическим задачам привело к развитию нового направления в термодинамике — статистического, что позволило многие термодинамические задачи довести до практического разрешения. Статистическая термодинамика позволила также разрешить многие вопросы газового и кристаллического состояния вещества, теории растворов и электронной теории металлов, электрических и магнитных свойств вещества и др.

Не имея возможности излагать здесь общие положения статистической термодинамики, ограничимся основными соотношениями, которыми определяется связь между термодинамическими свойствами вещества и строением молекул и на их основе покажем, как рассчитываются химические равновесия статистическими методами.

Статистическая механика дает возможность выразить любую термодинамическую функцию через так называемую статистическую сумму  $Z$

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}, \quad (\text{V. 58})$$

которая характеризует распределение молекул по различным энергетическим уровням  $\epsilon_i$ . Суммирование производится по всем квантовым состояниям молекулы, характеризваемым собственными значениями энергий  $\epsilon_i$  и статистическими весами  $g_i$ . Статистический вес  $g_i$  определяет степень вырождения  $i$ -го состояния с энергией  $\epsilon_i$ .

Устанавливая связь между термодинамикой и квантовой статистикой, можно прийти к такому фундаментальному выражению для свободной энергии 1 грамм-молекулы идеального газа:

$$F = -RT \ln Z. \quad (\text{V. 59})$$

Эта формула является исходной при вычислении энтропии и внутренней энергии газа.

Энтропия есть мера убыли свободной энергии с ростом температуры при постоянном объеме, поэтому

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = R \ln Z + RT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v. \quad (\text{V. 60})$$

Поскольку внутренняя энергия  $E = F + TS$ , то в силу (V. 59) и (V. 60)

$$E = RT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v. \quad (\text{V. 61})$$

Аналогичным образом посредством  $Z$  выражаются другие термодинамические функции.

Таким образом, зная статистическую сумму  $Z$ , можно вычислить любую термодинамическую функцию.

Вычисление  $Z$  оказывается в общем случае делом весьма сложным. Однако расчет ее упрощается благодаря тому, что она обладает одним очень важным свойством: при наличии нескольких независимых движений полная статистическая сумма всегда выражается произведением статистических сумм, отвечающих отдельным видам движения. Так, в случае системы, состоящей из многоатомных молекул, нужно учитывать наличие нескольких внешних и внутренних движений молекул: поступательное, вращательное (внешние), колебательное, электронное и ядерное (внутренние). Следовательно, в этом случае

$$Z = Z_{\text{п}} \cdot Z_{\text{вр}} \cdot Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{эл}} \cdot Z_{\text{яд}}.$$

Квантовомеханическое выражение каждой из этих сумм в отдельности для случая простейших двухатомных молекул несимметричного строения с использованием значений вращательной  $\epsilon_{\text{вр}}$  и колебательной  $\epsilon_{\text{кол}}$  энергии молекулы, взятых из формул (V. 4) и (V. 31), приводит к таким выражениям: для поступательной суммы состояний

$$Z_{\text{п}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2},$$

где  $V$  — объем газа,  $m$  — масса молекулы; для вращательной суммы состояний

$$Z_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 k T}{h^2} I,$$

где  $I$  — момент инерции молекулы; для колебательной суммы состояний

$$Z_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_{\text{кол}}/kT}},$$

где  $\nu_{\text{кол}}$  — частота собственных колебаний молекулы; для электронной суммы состояний

$$Z_{\text{эл}} = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + \dots,$$

где  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$  — энергия основного и возбужденных электронных уровней, а  $g_0, g_1, g_2, \dots$  — их статистические веса. Энергия возбужденных электронных уровней всегда много больше, чем  $kT$ . Поэтому все величины  $e^{-\varepsilon_i/kT}$  при  $i > 0$  очень малы и ими можно пренебречь. Если учесть, что абсолютные значения энергетических уровней электронов неизвестны и за начало отсчета электронной энергии обычно принимают уровень основного состояния молекулы, то для электронной суммы состояний получается очень простое выражение:

$$Z_{эл} = g_0.$$

Для многих двухатомных молекул (кроме  $O_2$ ,  $NO$  и некоторых других)  $g_0 = 1$ , и, следовательно,  $Z_{эл} = 1$ .

Наконец, для ядерной суммы состояний имеем

$$Z_{яд} = (2i_1 + 1)(2i_2 + 1),$$

где  $i_1$  и  $i_2$  — квантовые числа, характеризующие ядерные спины.

Таким образом, чтобы рассчитать сумму состояний системы, необходимо знать основные характеристики молекулы, для вычисления которых используют данные спектрально-оптического, рентгено- и электроноструктурного анализов.

Весьма важным приложением статистической термодинамики является расчет констант равновесия химических реакций.

Для вычисления константы равновесия можно использовать изотерму химической реакции:

$$-\Delta\Phi = RT(\ln K_p - \Delta \ln p). \quad (V. 62)$$

Обычно все термодинамические функции относят к стандартному состоянию, за которое принимают давление в 1 атм и температуру  $25^\circ\text{C}$ . Стандартное состояние обозначают индексом<sup>0</sup>. Следовательно, в стандартных условиях уравнение (V. 62) можно записать так:

$$-\Delta\Phi^0 = RT \ln K_p^0. \quad (V. 63)$$

Однако для вычисления константы равновесия оказалась более удобной не величина стандартного термодинамического потенциала  $\Phi^0$ , а так называемая функция термодинамического потенциала  $\Pi^0$

$$\Pi^0 = - \frac{\Phi^0 - E_0^0}{T},$$

где  $E_0^0$  — внутренняя энергия грамм-молекулы идеального газа при абсолютном нуле (энергия нулевого состояния). Значи-

ния функции термодинамического потенциала в стандартных условиях, найденные для различных веществ по молекулярным и спектроскопическим данным с помощью статистической суммы, приводятся в таблицах термодинамических функций.

Изменение функции термодинамического потенциала при реакции равно

$$\Delta\P^0 = - \frac{\Delta\Phi^0 - \Delta E_0^0}{T}.$$

Откуда

$$-\Delta\Phi^0 = T\Delta\P^0 - \Delta E_0^0. \quad (\text{V. 64})$$

Сопоставляя формулы (V. 63) и (V. 64), получаем:

$$\ln K_p^0 = \frac{\Delta\P}{R} - \frac{\Delta E_0^0}{RT}.$$

Таким образом, для вычисления  $K_p^0$  необходимо знать  $\Delta\P^0$  и  $\Delta E_0^0$ . Первая из этих величин определяется по табличным значениям  $\Pi^0$ , а вторая, представляющая собой тепловой эффект реакции при абсолютном нуле, может быть вычислена по тепловому эффекту реакции при комнатной температуре.

#### Применение молекулярной спектроскопии для химического анализа

Другим не менее важным вопросом в современной практической химии является определение молекулярного состава сложных смесей. За последние годы эта задача успешно разрешается молекулярным спектральным анализом. Особенно большой научный и технический интерес представляет определение состава жидкого моторного топлива как естественного, так и искусственного.

Общепринятые химические и физические методы анализа нефтяных продуктов позволяют в большинстве случаев определить лишь групповой состав смеси. Между тем установление индивидуального состава топлива имеет весьма важное значение хотя бы потому, что именно индивидуальным составом определяются технические и, в частности, детонационные свойства топлива. Применявшиеся ранее химические методы исследования жидкого топлива страдают существенными недостатками. Во-первых, они не дают однозначных результатов, а во-вторых, они изменяют природу изучаемых явлений, т. к. химическое поведение чистого углеводорода заметно отличается от его поведения в смеси. В этом отношении принципиальным преимуществом обладают различные физические методы, которые позволяют исследовать смеси, не изменяя их состава, и поэтому дают более объективные сведения.

Из применяющихся для исследования сложных смесей физических методов наиболее эффективны спектроскопические методы: метод спектров поглощения, люминисцентный анализ и метод комбинационного рассеяния света.

Молекулярный спектральный анализ основывается на определении *характеристических частот функциональных групп* в молекулярных спектрах. Изучение колебательных спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния показало, что они характеризуют не только молекулу в целом, но и группы атомов и отдельные связи внутри молекулы. Опыт показал, что спектры молекул, обладающих одними и теми же характерными химическими группами или, как их называют, функциональными группами, имеют некоторое число общих или мало отличающихся друг от друга частот. Эти частоты почти неизменно сопутствуют отдельным химическим группам, независимо от того, в какой молекуле они находятся, и тем самым как бы характеризуют эти группы. Поэтому они получили название *характеристических*. Так, например, частоты, связанные с деформационными колебаниями (направленными перпендикулярно к валентным штрихам)  $\text{CH}_3$ -группы, всегда лежат в диапазоне около  $1450 \text{ см}^{-1}$ . А частоты валентных  $\text{C—H}$  колебаний находятся в области  $2800\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$ . К числу таких характеристических частот относятся также частоты, присущие радикалам  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  и т. д. Поэтому присутствие радикалов в молекуле легко может быть установлено по наличию специфических для них полос в инфракрасном спектре или соответствующих линий в спектре комбинационного рассеяния. Точно так же наличие различных внутримолекулярных связей  $\text{C—C}$ ,  $\text{C=C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{O—H}$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  и т. д. устанавливается по характерным для этих связей частотам.

Все это дает возможность не только определить отдельные элементы структуры индивидуальных органических соединений, но и произвести групповой качественный анализ смесей углеводородов. Если же известен полный спектр всех индивидуальных соединений, могущих находиться в данной смеси, то с помощью молекулярного спектрального анализа можно определить и индивидуальный состав смеси. В основе такой возможности лежит предположение об аддитивности спектров комбинационного рассеяния соединений, входящих в состав смеси, т. е. предположение о том, что расположение линий в спектре данного соединения не изменяется в результате присутствия в смеси других соединений. Это предположение подтверждено опытом и объяснено теоретически.

До 1940 г. строение сложных молекул, определение элементов структуры их, качественный состав сложных смесей углеводородов и многие другие вопросы химии и физики решались,

как правило, с помощью колебательных частот спектров поглощения и рассеяния. Начиная с 1940 г. все эти вопросы и целый ряд других стали успешно разрешаться с помощью изучения интенсивности линий комбинационного рассеяния. После того, как в 1940 г. П. П. Шорыгиным и М. В. Волькенштейном была разработана и обоснована методика точных измерений интенсивности линий комбинационного рассеяния, оказалось, что наблюдающаяся закономерность в интенсивности некоторых полос, а также изменение этой закономерности связаны с наличием различных функциональных групп, сопряженных связей, с расположением радикалов и связей в молекуле, с взаимодействием разных функциональных групп в сложных молекулах.

Поскольку интенсивность линий в спектре зависит от концентрации молекул, дающих эти линии, описываемый метод дает возможность производить и количественный анализ сложных смесей углеводородов. Теория дает прямую пропорциональную зависимость между интенсивностью линий и концентрацией молекул. Эти теоретические представления подтверждены целым рядом количественных исследований.

В настоящее время проведены многочисленные исследования спектров комбинационного рассеяния как чистых углеводородов, так и их смесей по качественному и количественному анализу. Учеными Советского Союза исследован состав бензиновых фракций почти всех отечественных нефтяных месторождений, а также состав синтетического жидкого топлива, так называемых *синтинов*.

\* \* \*

Молекулярный спектральный анализ находит и другие применения в области химии. Так, протекание целого ряда химических процессов определяется присутствием свободных радикалов, которые в обычных условиях очень неустойчивы. Спектральный анализ позволяет не только обнаружить такие радикалы, как  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{CN}$  и др., но и определить целый ряд их свойств, такие, например, как межатомное расстояние и энергия диссоциации, что имеет большое значение при определении атомных теплот образования многоатомных молекул. Благодаря применению молекулярного спектрального анализа стало возможным исследование промежуточных продуктов химических реакций, что имеет огромное значение для выяснения механизмов реакций.

Наконец, можно указать, что за последние годы выполнено большое число исследований, связанных с выяснением сущности жидкого и твердого состояний вещества. Зная структуру изолированных молекул (из спектров в газовой

фазе) и исследуя изменения в спектре, происходящие при переходе из газообразного состояния в жидкое, можно сделать важные заключения о природе жидкого и твердого состояний и о междумолекулярных силах.

Например, инфракрасные и комбинационные полосы в жидкости, как правило, не обнаруживают тонкой вращательной структуры. Это говорит о том, что вследствие увеличения взаимодействия между молекулами при переходе из газообразного состояния в жидкое, свободное, квантованное вращение молекул прекращается. Важным исключением из этого правила является жидкий водород, для которого наблюдается хорошо выраженный вращательный комбинационный спектр. Несколько таких исключений имеет место также и для жидких многоатомных соединений. Аналогичная картина наблюдается и в твердых телах. Спектроскопически квантованное вращение до недавнего времени не наблюдалось ни в одном случае. Только существование ортоводорода в твердом водороде доказывает, что квантованное вращение имеет место не только в жидком, но и в твердом состоянии вещества. Этот вывод нашел свое подтверждение в исследованиях Бека, который описал достаточно хорошо разрешенную вращательную структуру инфракрасных полос поглощения твердых  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

В отличие от вращения молекул, их колебания могут происходить в жидком и твердом состояниях без каких-либо заметных изменений. Однако при переходе от паров к жидкому и твердому состояниям возникают небольшие изменения частот колебаний и эти изменения можно некоторым образом связать со структурой жидких и твердых тел. При этом все наблюдающиеся экспериментальные факты можно разбить на две группы. Одна из них объединяет явления с небольшим изменением частот колебаний в газовой, жидкой и твердой фазах. Другая связывает факты появления новых колебательных частот, отсутствующих в газообразном состоянии.

В первом случае изменения частот не превышают 5% в сторону уменьшения. Кроме того, это смещение частот, как правило, исчезает при увеличении температуры как в случае жидкого, так и в случае твердого состояния. Очевидно, что эти изменения частот связаны с увеличением взаимодействия между молекулами при переходе от газообразного состояния в жидкое и твердое.

Во втором случае смещения частот оказываются настолько большими (превышающими 10%), что их нельзя уже объяснить только изменением общего расстояния между молекулами. Согласно общепринятой точке зрения, новые линии в колебательном спектре объясняются образованием по-

лимеров или ассоциированных молекул за счет так называемой *водородной связи*.

Подробнее об этом виде связи между молекулами будет сказано в следующей главе. Необходимо только отметить, что спектроскопическому изучению водородной связи посвящена целая серия экспериментальных и теоретических работ советских физиков. Особенно много работ выполнено Г. С. Ландсбергом, М. И. Батуевым и Б. И. Степановым. Последний впервые дал объяснение всех основных экспериментальных фактов в этой области.

В нескольких случаях в комбинационных спектрах кристаллов были обнаружены новые линии, непосредственно примыкающие к возбуждающей линии и исчезающие при переходе к жидкому состоянию. Эти линии можно объяснить не колебаниями отдельных молекул, а колебаниями решетки в целом. В некоторых случаях эти линии, вернее, следы их, сохраняются и при переходе к жидкому состоянию. Это свидетельствует о квазикристаллической структуре жидкости. Ведущими работами в этой области являются работы советских ученых — Е. Ф. Гросса и его учеников.

---

## Глава VI

### МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Хорошо известно, что между молекулами как разнородными, так и однородными существует взаимодействие. В зависимости от характера, силы и результатов взаимодействия молекул различают два основных его типа.

Если это взаимодействие приводит к перераспределению связей между атомами во взаимодействующих молекулах, к образованию новых молекул, новых химических соединений, то говорят о *химическом* взаимодействии, обусловленном *валентными силами*.

Для этого типа молекулярного взаимодействия характерны стехиометрические соотношения, большая энергия связи, проявляющаяся в теплотах соответствующих реакций. Эти взаимодействия специфичны, что определяется химическими свойствами взаимодействующих молекул.

Несмотря на то, что в большинстве случаев взаимодействие между молекулами не приводит к возникновению новых химических соединений, оно все же имеет место. Это подтверждается многими фактами.

Изучение реальных газов говорит о том, что между отдельными молекулами существуют силы притяжения и силы отталкивания, причем на больших расстояниях превалируют силы притяжения, на малых — отталкивания. О наличии такого взаимодействия и о силе его можно судить по величине отклонения свойств реальных газов от законов идеальных газов.

В жидкостях силы сцепления между молекулами играют еще большую роль. О силе этого сцепления, о его энергии можно судить по теплоте испарения, по той энергии, которую нужно затратить для того, чтобы разорвать силы сцепления между молекулами и дать возможность веществу перейти в парообразное состояние.

Как показывают измерения, энергия такого междумолекулярного взаимодействия меняется для различных веществ в большом диапазоне — от нескольких десятков малых ка-

жорий до десятка больших калорий. И все же она значительно меньше энергии типичных химических, валентных связей, которая принимает значения от нескольких десятков до двух сотен больших калорий на образование каждой ординарной связи.

Наконец, молекулярная ассоциация в жидком состоянии и даже в парах, сольватация в растворах, молекулярные соединения, образованные насыщенными молекулами, адсорбция,— все это примеры междумолекулярного взаимодействия за счет невалентных, *междумолекулярных сил*, которые часто называются силами Ван-дер-Ваальса.

Следует отметить, что между взаимодействиями чисто химическими и чисто физическими нельзя провести резкой границы, ибо не всегда можно установить строгое различие между ними. Во многих случаях имеет место химическое взаимодействие между молекулами, валентные силы которых полностью насыщены, без перераспределения валентных связей. Энергия таких взаимодействий обычно имеет промежуточное значение между энергией чисто химического и энергией чисто физического взаимодействия.

В этих случаях говорят о координационных силах, силах побочной валентности и т. д.

Поэтому нет сомнения в том, что как валентные и междумолекулярные, так и промежуточные силы имеют одну и ту же природу: ясно, что они электрического происхождения и обусловлены тем, что молекулы построены из ядер и электронов.

Однако единая физическая интерпретация всех этих сил была достигнута лишь сравнительно недавно, когда с помощью квантовой механики стало возможным охватить взаимодействие нейтральных атомов и насыщенных молекул, а также изучить сам механизм валентности.

## ПРИРОДА МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

Природу молекулярных ван-дер-ваальсовых сил частично можно изучить на основе классической электростатики, поскольку взаимодействие осуществляется между дипольными молекулами. Но полностью ее можно понять только на основе квантовой механики, ибо классическая электростатика не может объяснить взаимодействия между неполярными молекулами.

Современная теория молекулярных сил объясняет взаимодействие между молекулами, исходя из следующих представлений.

В случае взаимодействия полярных молекул между ними действуют прежде всего электростатические силы притяжения.

Если две молекулы с дипольными моментами  $\mu_1$  и  $\mu_2$  находятся на расстоянии  $r$  друг от друга, то между ними начинают действовать силы, стремящиеся ориентировать их относительно друг друга так, чтобы взаимная потенциальная энергия их стала минимальной. Поэтому эти силы называются **ориентационными**.

Минимум потенциальной энергии такой пары диполей создается двумя путями: молекулы стремятся стать параллель-

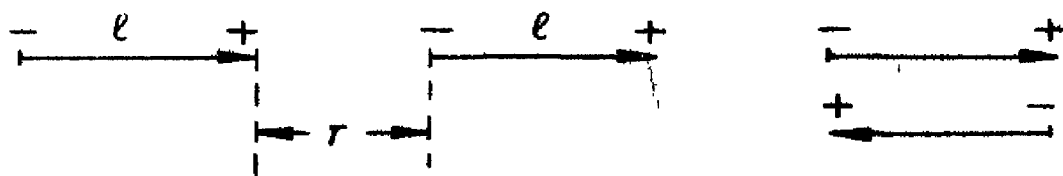


Рис. 58. Наивыгоднейшая установка двух диполей.

но, так, чтобы заряды их чередовались («в хвост» друг другу), либо антипараллельно (рис. 58).

При низких температурах подобная установка действительно осуществляется и тем больше, чем выше величина дипольного момента. Тепловое движение препятствует взаимной ориентации молекул и, следовательно, ориентационному взаимодействию.

Проведем элементарный расчет энергии ориентационного взаимодействия диполей с учетом теплового движения. Прежде всего определим энергию поляризации системы в электрическом поле напряженностью  $E$ . Под действием поля в молекуле возникает индуцированный дипольный момент  $\mu'$ . Если между направлением поля и осью диполя имеется угол  $\vartheta$ , то потенциальная энергия диполя в электрическом поле равна  $-\mu'E \cos \vartheta$ . При ориентации диполя по направлению поля  $\vartheta = 0$  и  $\cos \vartheta = 1$ . В этом случае энергия диполя минимальна. Так как действие поля начинается с некоторого момента, когда  $E = 0$ , а затем достигает значения  $E$ , то действительная энергия диполя с учетом (III.3) будет

$$U = - \int_0^E \mu' dE = - \int_0^E \beta E dE = - \frac{\beta E^2}{2}, \quad (\text{VI. 1})$$

где  $\beta$  — поляризуемость системы.

При ориентационном взаимодействии двух полярных молекул каждая из них создает электрическое поле, напряженность которого в направлении самого диполя складывается из напряженностей полей, создаваемых отрицательным и положительным зарядом диполя (рис. 58):

$$E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{(r+l)^2}.$$

Считая, что расстояние между молекулами  $r$  значительно превосходит длину  $l$ , можно записать:

$$E \approx \frac{e}{r^2} - \frac{e}{r^2 + 2rl} = \frac{2rle}{r^4 + 2r^3l} = \frac{2r\mu}{r^4 + 2r^3l}.$$

Пренебрегая в знаменателе членом  $2r^3l$  по сравнению с  $r^4$  ( $l \ll r$ ), находим:

$$E = \frac{2\mu}{r^3}. \quad (\text{VI. 2})$$

В случае ориентационного взаимодействия, которому препятствует тепловое движение, роль поляризуемости играет ориентационная поляризуемость, которая, согласно теории Дебая, равна  $\beta = \frac{\mu^2}{3kT}$ . Подставляя значения  $E$  и  $\beta$  в выражение потенциальной энергии (VI. 1), получаем:

$$U_{\text{ор}} = - \frac{2\mu^4}{3kTr^6}$$

или в случае взаимодействия двух молекул с различными дипольными моментами  $\mu_1$  и  $\mu_2$

$$U_{\text{ор}} = - \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6}. \quad (\text{VI. 3})$$

Отрицательный знак энергии ориентационного взаимодействия свидетельствует о взаимном притяжении диполей. Из уравнения (VI. 3) очевидно, что чем выше температура, тем меньше энергия ориентационного взаимодействия. Еще быстрее она падает с ростом расстояния между диполями.

Ориентационное взаимодействие не единственное, к которому способны полярные молекулы. В их взаимодействии известную роль играют так называемые индукционные силы. Еще большую роль эти силы играют при взаимодействии полярной молекулы с неполярной. Очевидно, что каждый диполь индуцирует в соседней молекуле диполь того же направления и с тем большим моментом, чем больше поляризуемость молекулы. Возникнув у неполярной молекулы, индуцированный момент начинает взаимодействовать с моментом полярной молекулы. Энергию этого взаимодействия можно вычислить исходя из изложенных выше соображений. В данном случае поляризуемость  $\beta$  в выражении энергии (VI. 1) является обычной индукционной поляризуемостью. Поэтому, подставляя в (VI. 1) напряженность поля диполя (VI. 2), получим выражение для энергии индукционного взаимодействия:

$$U_{\text{ин}} = - \frac{2\beta\mu^2}{r^6}, \quad (\text{VI. 4})$$

где  $\mu$  — дипольный момент полярной молекулы,  $\beta$  — поляризуемость неполярной молекулы.

Поляризация не зависит от состояния молекулярного движения. Поэтому индукционные силы не зависят от температуры. У полярной молекулы индукционные силы накладываются на ориентационные, увеличивая их действие.

Таков второй источник сил междумолекулярного взаимодействия. Однако с помощью ориентационных и индукционных сил можно объяснить лишь взаимодействие между полярными молекулами, а также между полярной и неполярной молекулой, но нельзя объяснить тот факт, что взаимодействие имеет место и между неполярными молекулами. Если бы они не были способны к взаимному притяжению, то никаким повышением давления и понижением температуры нельзя было бы обратить в жидкость инертные газы и другие вещества, состоящие из неполярных симметричных молекул. С другой стороны, даже в случае полярных молекул ориентационное и индукционное взаимодействие составляет лишь часть наблюдаемого на опыте молекулярного взаимодействия. Это указывает на существование еще одной составляющей сил Ван-дер-Ваальса.

Разыскать третий источник молекулярных сил помог новый метод исследования — метод квантовой механики. Основываясь на нем, Лондон в 1930 г. показал, что самым существенным слагаемым молекулярных сил являются так называемые *дисперсионные силы*, силы взаимодействия *мгновенных электрических диполей*.

Лондоном и некоторыми другими исследователями была создана теория дисперсионных сил. Качественная сторона этой теории сводится к следующему. Независимо от расположения центров положительных и отрицательных зарядов в атоме и молекуле происходят непрерывные колебания плотности отрицательных зарядов. В результате этого в них постоянно возникают и исчезают диполи. Эти очень быстро меняющиеся по величине и направлению диполи создают вокруг атома или молекулы электрическое поле, которое индуцирует в соседних частицах дипольные моменты. Поэтому две молекулы, находящиеся на определенном расстоянии одна от другой, будут взаимно действовать друг на друга своими мгновенными диполями независимо от того, обладают они постоянным диполем или нет.

При этом взаимодействующие молекулы могут быть ориентированы друг к другу двояким образом. В зависимости от ориентации молекулы будут или притягиваться или отталкиваться. Но ориентация, соответствующая притяжению диполей, приводит к уменьшению потенциальной энергии взаимодействующих молекул, в то время как обратная ориентация вызывает увеличение их потенциальной энергии. Поэтому первая ориентация является энергетически более выгод-

ной, она осуществляется чаще второй, что и приводит к возникновению сил притяжения между молекулами. Лондон нашел тесную связь между природой этих сил и процессом оптической дисперсии. Поэтому они были названы дисперсионными.

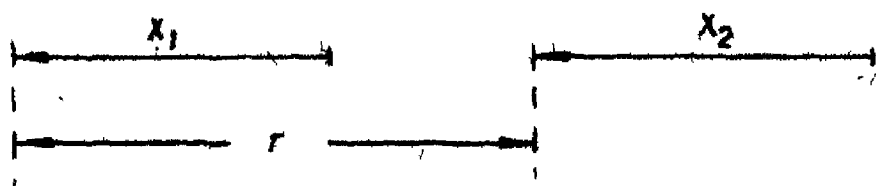


Рис. 59. К расчету дисперсионного взаимодействия.

Для количественной оценки дисперсионных сил рассмотрим упрощенный вывод потенциальной энергии взаимодействия двух молекул, данный Борном. Мгновенное относительное положение ядер и электронов двух таких молекул изображено на рис. 59. Здесь  $r$  — расстояние между ядрами,  $x_1$  и  $x_2$  — смещение электронов в первой и второй молекуле. Энергия взаимодействия таких мгновенных диполей, очевидно, равна

$$U' = \frac{e^2}{r + x_2 - x_1} + \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r + x_2} - \frac{e^2}{r - x_1}.$$

Разложив в ряд по степеням малых величин  $x/r$  и ограничиваясь первым членом разложения, находим

$$U' = - \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3}.$$

Каждую из взаимодействующих молекул можно рассматривать как квантованную систему — гармонический осциллятор, в котором электронное облако совершает гармонические колебания около положения равновесия под действием квазиупругой силы. Потенциальная энергия гармонического осциллятора равна  $\frac{kx^2}{2}$ . Полная потенциальная энергия системы двух взаимодействующих осцилляторов складывается из потенциальных энергий свободных осцилляторов и энергии взаимодействия их

$$U = \frac{kx_1^2}{2} + \frac{kx_2^2}{2} - \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3}. \quad (\text{VI. 5})$$

Для решения (VI. 5) введем новые переменные

$$X_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \text{ и } X_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2).$$

Тогда

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(X_1 + X_2) \text{ и } x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(X_1 - X_2).$$

Подставив эти значения  $x_1$  и  $x_2$  в уравнение (VI. 5), получим

$$U = \frac{1}{2} \left( k - \frac{2e^2}{r^3} \right) X_1^2 + \frac{1}{2} \left( k + \frac{2e^2}{r^3} \right) X_2^2.$$

Легко убедиться, что это уравнение выражает энергию двух осцилляторов с частотами

$$\nu'_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m} \left( k - \frac{2e^2}{r^3} \right)} \quad \text{и} \quad \nu''_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m} \left( k + \frac{2e^2}{r^3} \right)}. \quad (\text{VI. 6})$$

Таким образом, мы приходим к выводу, что потенциальная энергия системы двух взаимодействующих осцилляторов  $x_1$  и  $x_2$ , каждый из которых в отсутствие взаимодействия колеблется с частотой  $\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$  равна энергии системы двух независимых осцилляторов  $X_1$  и  $X_2$ , колеблющихся с частотами  $\nu'_{\text{кол}}$  и  $\nu''_{\text{кол}}$ .

Если нулевая энергия двух невзаимодействующих осцилляторов равна, согласно (V. 36),

$$E_{\text{кол}}(0) = \frac{\hbar \nu_{\text{кол}}}{2} + \frac{\hbar \nu_{\text{кол}}}{2} = \hbar \nu_{\text{кол}},$$

то для взаимодействующих осцилляторов она равна, согласно (VI. 6),

$$\begin{aligned} E'_{\text{кол}}(0) &= \frac{\hbar \nu'_{\text{кол}}}{2} + \frac{\hbar \nu''_{\text{кол}}}{2} = \frac{\hbar \nu_{\text{кол}}}{2} \sqrt{1 - \frac{2e^2}{r^3}} + \\ &+ \frac{\hbar \nu_{\text{кол}}}{2} \sqrt{1 + \frac{2e^2}{r^3}}. \end{aligned} \quad (\text{VI. 7})$$

Выражения, стоящие под корнем, можно упростить, используя разложение

$$(1 - a)^{1/2} = 1 - \frac{a}{2} - \frac{a^2}{8} - \frac{a^3}{16} - \dots$$

$$(1 + a)^{1/2} = 1 + \frac{a}{2} - \frac{a^2}{8} + \frac{a^3}{16} - \dots$$

Отбрасывая члены, содержащие высшие степени  $1/r$ , и подставляя в уравнение (VI. 7), получаем:

$$E'_{\text{кол}}(0) = \hbar \nu_{\text{кол}} \left( 1 - \frac{e^4}{2k^2 r^6} \right).$$

Следовательно, благодаря взаимодействию мгновенных диполей, нулевая колебательная энергия системы уменьшается на величину

$$U_{\text{дис}} = - \frac{h\nu_{\text{коле}}^4}{2k^2 r^6}, \quad (\text{VI. 8})$$

которая и представляет собой энергию дисперсионного взаимодействия. Учитывая, что  $k = \frac{e^2}{\beta}$  (ср. стр. 40, 94 и следующие), выражение (VI. 8) можно преобразовать к виду

$$U_{\text{дис}} = - \frac{h\nu_{\text{кол}}}{2} \frac{\beta^2}{r^6}. \quad (\text{VI. 9})$$

С точки зрения классической теории ориентационные, индукционные и дисперсионные силы существенно отличаются друг от друга. В противоположность этому общая квантовомеханическая теория молекулярных сил, развитая Лондоном, приводит к выводу, что все три составляющие молекулярных сил по своему происхождению едины. Если сравнить их выражения между собой, то оказывается, что во всех случаях потенциальная энергия молекулярных сил обратно пропорциональна шестой степени междумолекулярного расстояния и, следовательно, может быть представлена таким общим выражением:  $U = - \frac{A_i}{r^6}$ .

Для различных сил взаимодействия постоянная  $A_i$  имеет свое значение: для ориентационного взаимодействия

$$A_{\text{ор}} = \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT},$$

для индукционного взаимодействия

$$A_{\text{ин}} = 2\beta \mu^2$$

и для дисперсионного взаимодействия

$$A_{\text{дис}} = \frac{h\nu_{\text{кол}}}{2} \beta^2.$$

Относительные величины ориентационного, поляризационного и дисперсионного взаимодействия, выраженные через постоянные  $A_i$  для ряда неполярных и полярных молекул, приведены в таблице 8.

Из таблицы следует, что при ван-дер-ваальсовом взаимодействии молекул главными являются дисперсионные силы, величина которых на два порядка больше остальных сил. Только в случае молекул, обладающих большим дипольным моментом, ориентационные силы начинают играть существенную и даже основную роль. Что же касается индукционных сил, то ими в большинстве случаев можно пренебречь. Их влияние становится значительным только когда полярные молекулы вступают во взаимодействие с сильно поляризуемыми частицами. В подобных случаях образуются даже молекулярные соединения.

## Ван-дер-ваальсовы силы

Вещество	$\mu, D$	$A_{ор}, \text{эрг} \cdot \text{см}^6$	$A_{ин}, \text{эрг} \cdot \text{см}^6$	$A_{лмс}, \text{эрг} \cdot \text{см}^6$
$\text{H}_2$	—	—	—	11,3
$\text{N}_2$	—	—	—	62
$\text{CH}_4$	—	—	—	117
$\text{Cl}_2$	—	—	—	461
$\text{HI}$	0,38	0,35	1,68	388
$\text{HBr}$	0,78	6,2	4,05	176
$\text{HCl}$	1,03	18,6	5,4	105
$\text{NH}_3$	1,5	84	10	93
$\text{H}_2\text{O}$	1,8	190	10	74

## МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Молекулярные силы являются причиной образования целого ряда соединений из насыщенных молекул. Например, химически инертные элементы нулевой группы дают молекулярные соединения с такими веществами, как вода, фенол, толуол. При этом, очевидно, проявляются дисперсионные и индукционные силы между дипольным окружением и поляризуемым атомом инертного газа.

Известно большое количество молекулярных соединений, производных нитробензола с ароматическими углеводородами.

Действием ван-дер-ваальсовых сил можно объяснить и образование некоторых малоустойчивых молекул с энергией связи 3—5 ккал. К ним относятся молекулы  $\text{K}_2$ ,  $\text{Hg}_2$ ,  $\text{Cd}_2$ ,  $\text{Zn}_2$ ,  $\text{HeH}$ ,  $\text{NeH}$ ,  $\text{ArH}$  и др. Наличие их обнаруживается при спектроскопическом анализе. Они дают слабые полосы поглощения с тонкой структурой, характерной для устойчивых молекул. Вследствие небольшой энергии взаимодействия атомов в этих молекулах энергетические уровни самих молекул мало отличаются от уровней соответствующих атомов. Поэтому их полосы поглощения расположены вблизи атомных линий поглощения, отстоя от последних лишь на расстояние нескольких ангстрем.

Во многих случаях свойства молекулярных соединений не могут быть полностью описаны рассмотренной чисто физической теорией междумолекулярного взаимодействия. Эта

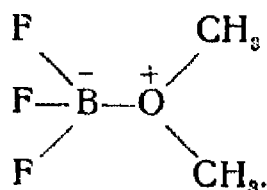
теория не учитывает химической специфики вещества. А между тем очень часто наряду с молекулярными силами заметную роль играют также химические силы. Это особенно проявляется при взаимодействии органических веществ с неорганическими галогенидами.

Так, исследования Ван-Мейлена показали, что газообразные молекулы  $\text{BF}_3$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  вступают во взаимодействие, образуя молекулярное соединение  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ , энергия образования которого составляет 51 ккал, т. е. значительно превосходит энергию неспецифического междумолекулярного взаимодействия.

Значительна также энергия образования газообразного соединения  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  из газообразных молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  и  $\text{BF}_3$ . Опыт дает для нее величину 13,9 ккал. В действительности она, по-видимому, несколько больше, а чем свидетельствуют электронографические исследования этого соединения. Измерения показали, что расстояние  $\text{B}-\text{O}$  в нем равно 1,52 Å, молекула диметилового эфира остается неизменной, а расстояния  $\text{B}-\text{F}$  увеличены с 1,30 Å до 1,41 Å. По-видимому, на деформацию молекулы  $\text{BF}_3$  и растягивание связей  $\text{B}-\text{F}$  затрачивается часть энергии, выделяющейся при образовании соединения.

Таких примеров можно привести несколько десятков. Во всех случаях энергия образования близка к энергии химической связи. Ясно, что ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия едва ли могут объяснить столь большие энергии связей. Очевидно, в этих случаях на неспецифическое ван-дер-ваальсово взаимодействие накладывается добавочное химическое взаимодействие, связанное с дополнительными валентными возможностями атомов.

Например, в соединении  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  атом бора способен принять один электрон, а атом кислорода — отдать один электрон. Тем самым они изменяют свою валентность на единицу, за счет этого изменения валентности и осуществляется химическая связь между отрицательно заряженным атомом бора и положительно заряженным атомом кислорода:



Однако образованием чисто электровалентной связи нельзя объяснить величину измеренного дипольного момента этой молекулы. А именно, измерения дают для нее такое значение момента: 4,35 D. Составляющие ее молекулы  $\text{BF}_3$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  обладают моментами, соответственно, 0,96 и 1,29 D. Следова-

тельно, в предположении аддитивности на долю связи В—О приходится всего 2,10 *D*. В то же время связь между положительным и отрицательным ионами, находящимися на расстоянии 1,52 Å, должна иметь момент в 7,40 *D*. Это свидетельствует о том, что между молекулами  $\text{BF}_3$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  осуществляется химическая связь иной природы, ближе стоящая к ковалентной, чем к электровалентной.

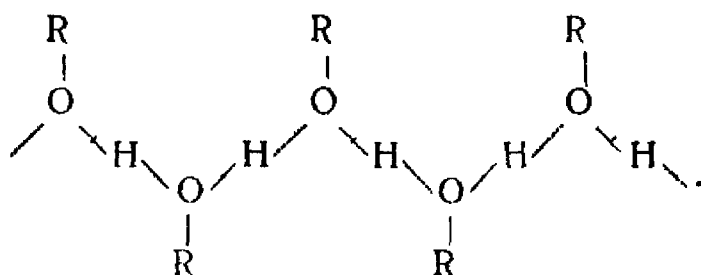
## ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Существует несколько видов междумолекулярной связи. Особое положение среди них как по своей специфичности, так и по теоретической и практической значимости занимает водородная связь. Она осуществляется между атомом водорода, находящимся в химической связи с фтором, кислородом, азотом, хлором или серой и такими же атомами, принадлежащими другой молекуле. Эта связь проявляется в жидком, кристаллическом и даже газообразном состояниях вещества.

Впервые существование водородной связи было установлено М. А. Ильинским и Н. Н. Бекетовым в 80-х годах прошлого столетия. Вначале их открытие не получило признания. Только в 20-х годах нашего столетия под давлением многочисленных фактов представление о водородной связи окончательно утвердилось. В настоящее время существование водородной связи неопровержимо доказано рентгенографическим и спектрографическим методами исследования. Выяснилось, что водородная связь существенным образом влияет на физические и химические свойства воды, спиртов, кислот, белков и многих других важных в практическом отношении веществ. Водородная связь вызывает ассоциацию и сольватацию. Она играет большую роль в свойствах растворов.

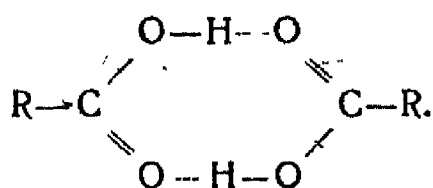
Водородная связь бывает *междумолекулярной* и *внутримолекулярной*. В первом случае водород связывает два атома, принадлежащие разным молекулам. Таковы водородные связи в воде, спиртах, органических кислотах и других веществах.

Хорошо известно, что молекулы спиртов ассоциированы через водородную связь в длинные цепи:

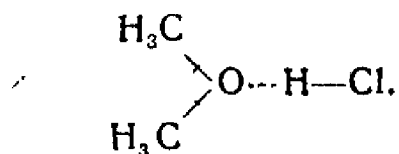


Пунктир обозначает водородную связь, осуществляемую гидроксильным водородом. Он расположен между двумя кислородными атомами, с одним из которых образует прочную химическую связь, а с другим — водородную.

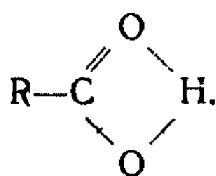
Для карбоновых кислот наиболее характерной формой ассоциации через водородную связь является форма кольцевых димеров плоской структуры:



Благодаря водородной связи вода, фтористый водород, синильная кислота в значительной степени полимеризуются и характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости. По-видимому, водородная связь играет существенную роль в образовании таких соединений, как оксониевые:

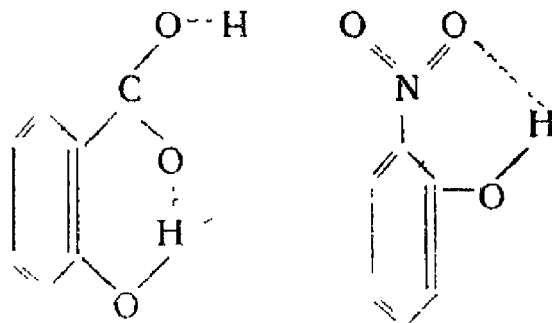


Кроме междумолекулярной водородной связи, известна также внутримолекулярная водородная связь. В этом случае оба атома, связанные водородом, принадлежат одной и той же молекуле. Такая связь образуется в молекулах, которые включают, по крайней мере, две группы различной функциональности. Образование внутримолекулярной связи возможно уже в мономерной молекуле карбоновой кислоты внутри одного карбоксила за счет кислорода карбонила и водорода гидроксила. Но из-за большого расстояния  $\text{H} \cdots \text{O}$  связь ме-



жду ними очень слаба, и поэтому гораздо рациональнее оказывается водородная связь между двумя молекулами кислоты. Обычно внутримолекулярная связь образуется в ароматических соединениях с двумя замещающими группами в орто-положении.

В салициловой кислоте образованию водородной связи благоприятствует наличие гидроксила и карбоксила в орто-положении. То же самое можно сказать об о-нитрофеноле и



многих других соединениях. Образование внутримолекулярных водородных связей оказывает большое влияние на химические и физические свойства органических соединений. Например, *о*-изомеры имеют значительно меньшую температуру плавления, чем *м*- и *п*-изомеры, которые вступают в междумолекулярную связь. Орто-изомеры труднее вступают в реакции присоединения. Салициловая кислота более сильная кислота, чем ее *м*- и *п*-изомеры и т. д.

Не меньшую роль играет междумолекулярная водородная связь, являясь причиной аномалий физических свойств целого ряда жидкостей. В качестве примера сопоставим некоторые свойства веществ, относящихся к одной группе аналогов по группам периодической системы типа воды, аммиака, фтористого водорода и метана (рис. 60). Так как в этих группах уменьшается атомный номер элементов, связанных с водородом, то уменьшается и молекулярный вес соединений. В том же направлении в рядах уменьшаются и молекулярные силы, действующие между молекулами. Это ведет к понижению температуры плавления и кипения. Можно было ожидать, что вода, аммиак, фтористый водород будут плавиться и кипеть при температурах еще меньших, чем  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{PH}_3$ . Для воды, например, температура плавления должна была бы быть примерно  $-100^\circ$ , а температура кипения  $-80^\circ$ .

Опытные же значения этих величин гораздо выше. То же наблюдается и в других группах. Это обусловлено образованием водородных связей в таких веществах, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{NH}_3$ . Только в четвертой группе периодической системы наблюдается нормальный ход изменения температуры кипения. Метан, не способный к образованию водородных связей, обладает ожидаемой очень низкой температурой кипения. Температура плавления его примерно на  $20^\circ$  выше предполагаемой величины. Вероятно, это вызвано существованием водородной связи в твердом метане, так как есть основания полагать, что в некоторых случаях водород группы  $\text{C}-\text{H}$  может давать водородную связь. В пользу такого предположения свидетельствует образование молекулярных соединений хлороформа с ацетоном  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdots \text{HCCl}_3$  и эфиром  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdots \text{HCCl}_3$ .

Указанные выше, а также целый ряд других отклонений от нормального поведения некоторых жидкостей давно были известны химикам и послужили в свое время причиной того, что жидкости стали делить на «нормальные» и «ассоциированные». Но до выяснения природы водородной связи не бы-

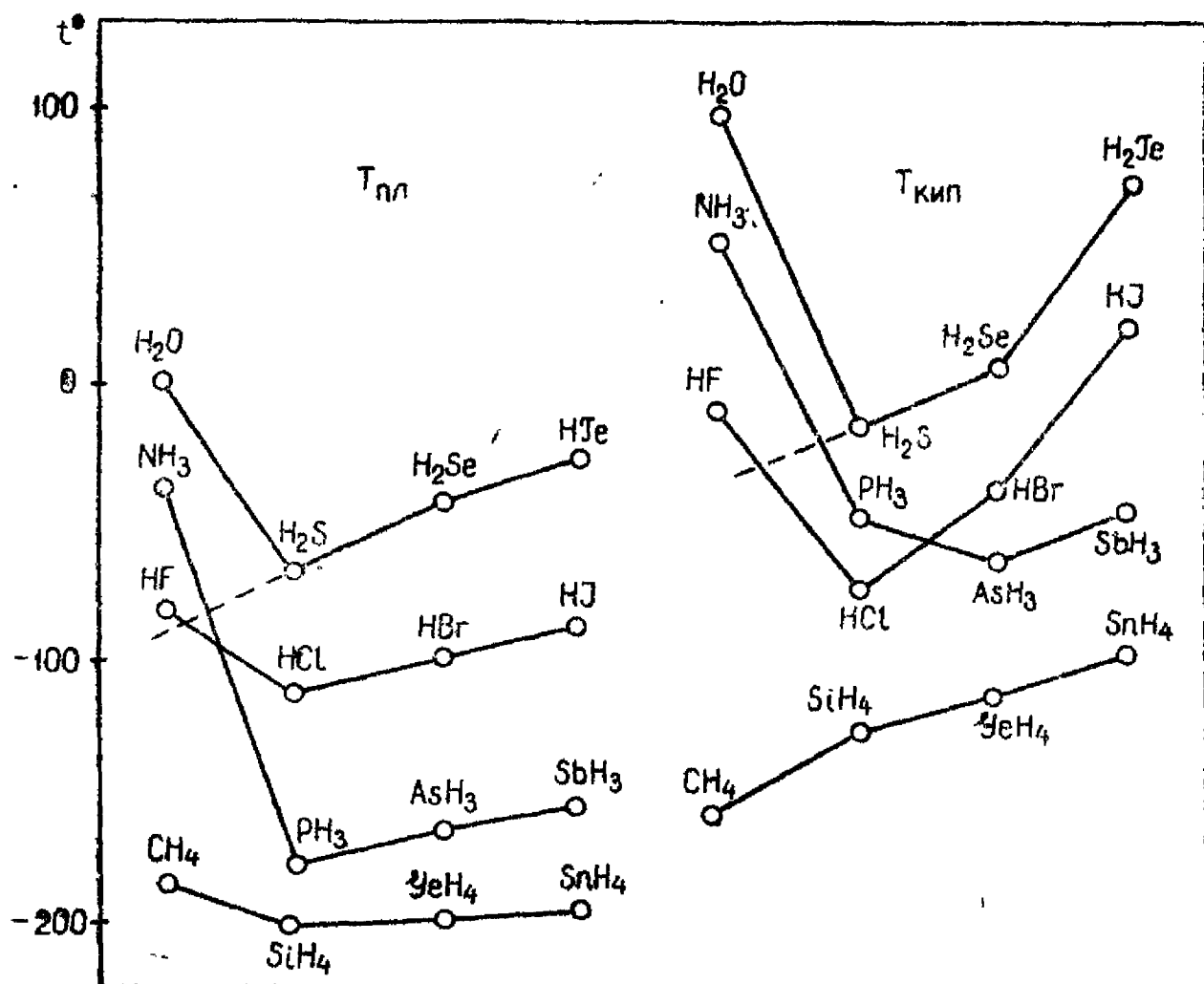


Рис. 60. Температура плавления и температура кипения некоторых аналогов.

ло четкого физического понимания явления ассоциации, и лишь в последнее время явление ассоциации стало более доступным для понимания.

Существует предположение, что водородная связь играет определенную роль и в биологических процессах. Именно благодаря небольшой энергии связи и небольшой энергии активации ее образования и разрыва, водородная связь должна играть существенную роль в процессах, происходящих при обычных температурах, т. е. в процессах, протекающих в клетках и тканях живого организма.

Как показывают измерения молекулярного веса диэлектрической поляризации и спектральные исследования, некоторые вещества сохраняют свою ассоциацию в растворах и даже в очень разбавленных. При этом характер ассоциации может меняться с изменением концентрации раствора.

Наиболее тонкими методами обнаружения и изучения междумолекулярных соединений, в том числе и соединений через водородную связь, являются спектральные методы и метод измерения диэлектрической поляризации. При этом изучение это ведется главным образом с помощью физико-химического анализа, ибо чаще всего образующиеся соединения не могут быть выделены в чистом виде. Нередко для этой цели применяются и другие методы физико-химического анализа, в частности измерение вязкости, электропроводности, криоскопический метод и т. д.

Изучение водородной связи показало, что к ее образованию способны только наиболее электроотрицательные атомы. Прочность связей увеличивается с ростом электроотрицательности двух связанных атомов. Так как электроотрицательность убывает в ряду F, O, N, Cl, то в этом же порядке убывает и прочность водородных связей. Атом фтора дает наиболее прочные водородные связи, оценивающиеся энергией в  $10,00 \pm 2$  ккал/моль в молекулах фтористого водорода. Атом хлора обладает лишь небольшой склонностью к образованию водородных связей. Кислород и азот дают водородные связи промежуточной прочности, энергия которых колеблется в интервале от 3,5 до 9,0 ккал/моль в зависимости от вида и состояния атомов, принимающих участие в связи. Следовательно, энергия водородной связи значительно меньше энергии ковалентной связи ( $\sim 100$  ккал), но, как правило, несколько больше энергии обычной ван-дер-ваальсовой связи, действующей между нейтральными атомами и молекулами (2—3 ккал). Таким образом, водородная связь является новым типом связи, занимающим промежуточное положение между ван-дер-ваальсовой связью и химической связью.

В самом деле, водородная связь обладает целым рядом свойств, характерных для химической связи. Она имеет вполне определенное положение в молекулярном комплексе и определенную направленность в пространстве. На нее распространяется в полной мере положение бутлеровской теории химического строения о взаимном влиянии непосредственно не связанных атомов и атомных групп, а также влияние характера соседних химических связей. Так, например, водородная связь в ассоциатах воды оценивается в 4,5 ккал/моль, а расстояние между атомами в ряду  $\text{—O—H}\cdots\text{O}$  равно 2,76 Å. В спиртах аналогичная связь несколько прочнее (6,2 ккал/моль, 2,70 Å). Еще сильнее водородная связь в димерах карбоновых кислот. Она оказывается вполне достаточной для сохранения заметной концентрации полимеризованных комплексов в парах.

Для объяснения природы водородной связи выдвигались различные теории. Одними исследователями предлагались

объяснения, основанные на теории резонанса, оказавшиеся совершенно несостоятельными. Другие предполагали, что возникновение водородной связи происходит за счет квантовомеханического туннельного эффекта. Малый и легкий атом водорода в равной мере связывает оба атома  $O \cdots H \cdots O$ , переходя из одной потенциальной ямы в другую. Это объяснение также не выдерживает критики. Во-первых, длины и энергии связей  $O-H$  и  $H \cdots O$  существенно различаются; во-вторых, вдвое более тяжелый дейтерий дает связь, по прочности почти не отличающуюся от водородной; в-третьих, исследование И. П. Грагера и Г. П. Миклухина с мечеными атомами показали, что атомы водорода в водородных связях локализованы около одного из атомов. Многие исследователи склонны объяснять образование водородной связи исключительно ионным (электростатическим) взаимодействием положительного иона водорода (протона) с отрицательным ионом электроотрицательного атома.

Но и это объяснение не согласуется с наблюдающимся небольшим выигрышем энергии водородной связи по сравнению с ван-дер-ваальсовой связью.

По-видимому, ближе к истине квантовомеханическая теория Н. Д. Соколова, основанная на общих представлениях о донорно-акцепторной связи. Под донорно-акцепторной связью понимают связь, образованную между двумя атомами за счет неподеленной пары электронов, принадлежащей до того одному из взаимодействующих атомов. В частности, во внешней оболочке атома фтора, соединенного химической связью с другим атомом, имеется еще три пары неподеленных электронов, у кислорода имеется две пары неподеленных электронов, у азота — одна. При сближении молекул, содержащих такие атомы, с молекулой, содержащей атом водорода, способный образовывать водородную связь, происходит перераспределение электронной плотности атома F, O или N в поле атома водорода. Другими словами, при этом происходит обобществление неподеленной пары электронов, приводящее к взаимодействию. В этом взаимодействии атомы F, O, N выступают донорами электронов, а атом водорода — акцептором. Кроме этого основного источника сил, приводящих к возникновению водородной связи, Н. Д. Соколов учитывает еще два фактора:

а) отсутствие электронного остова у атома водорода, что уменьшает действие сил отталкивания между взаимодействующими молекулами и

б) обычное электростатическое взаимодействие остаточных зарядов атомов этих молекул.

На основе этих представлений Н. Д. Соколов провел квантовомеханические расчеты энергии и других характеристик водородной связи и получил вполне удовлетворительные ре-

зультаты. Весьма важным результатом работ Н. Д. Соколова является вывод о том, что в реакциях водородного обмена, а также внутримолекулярного перехода протона от одной группы атомов к другой, всегда предварительно образуется водородная связь.

Исследование Н. Д. Соколова дает надежную основу для дальнейших исследований в этой интересной и важной области.

---

## Глава VII

### ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ

С тех пор, как в естествознании стал рассматриваться вопрос о реальности атомов и молекул, химикам стало ясно, что все химические процессы, протекающие в природе и в колбах исследователей, сводятся к образованию одних молекул и разрушению других, т. е. к возникновению и разрушению связей между атомами и атомными группами в молекулах. Поэтому основной и самой важной проблемой химии всегда была и остаётся проблема взаимодействия атомов, проблема химической связи атомов в молекуле.

Одним из первых, кто ввел в науку представление о молекулах, был основоположник физической химии М. В. Ломоносов. Затем эту проблему разрабатывали многие ученые Запада, но до большого совершенства довел ее А. М. Бутлеров, создав теорию химического строения. А. М. Бутлеров указывает, что необходимо различать два резко качественно и количественно различных рода отношений атомов в молекуле — отношение непосредственного взаимодействия, называемое им химической связью атомов, и отношение взаимодействия через посредство других атомов. Он подчеркивает, что отношения химической связи не являются отношениями жесткой прикрепленности, механического сцепления, а отношениями динамическими, предполагающими возможность некоторого относительного движения атомов по отношению друг к другу. Как известно, эти представления Бутлерова о сущности химической связи являются глубоко верными. Однако дальше этих представлений Бутлеров не пошел, а многочисленные попытки создания теории химической связи в работах других ученых как до Бутлерова, так и после него не давали исчерпывающего решения вопроса. Разработанная в настоящее время квантовомеханическая теория химической связи дает весьма ценные результаты. Она не только правильно подходит к вопросу о природе химических сил, но и позволяет произвести расчет свойств простых молекул и объяснить многие явления, связанные с образованием химической связи.

Первая попытка дать объяснение механизму возникновения химической связи относится к началу XIX в. После того, как химики открыли явление электролиза воды, водных растворов солей и расплавленных щелочей, казалось естественным свести химическое взаимодействие к проявлению электрических сил. В результате этого в 1810 г. появилась электростатическая теория Берцелиуса, согласно которой химическая связь возникает в результате взаимодействия противоположно заряженных атомов и групп атомов. Современные представления об электронном строении атома и природе валентных связей подтверждают это предположение. Однако химическая связь между атомами не сводится к простой электростатике — притяжению разноименных неподвижных зарядов. Это имеет место лишь в некоторых случаях при определенном типе химической связи — так называемой ионной связи. В большинстве же случаев, особенно в органических молекулах, связь осуществляется между незаряженными атомами, а этого теория Берцелиуса объяснить не могла. Она не могла дать объяснения тому факту, что замена электроположительных атомов электроотрицательными в том или ином соединении, например, замена атомов водорода атомами хлора в молекуле уксусной кислоты или в любой другой органической молекуле не приводит к изменению типа соединения. Поэтому в середине XIX в. ученые отказались от теории Берцелиуса.

На смену ей пришла сугубо формальная структурная теория, которая оставляла открытым вопрос о природе химических сил, довольствуясь тем, что с помощью валентного штриха она оказалась в состоянии описать обширный материал органической химии. Правда, разработанная Бутлеровым теория химического строения несколько оживила этот валентный штрих: за ним стали усматривать определенную специфичность химической связи. Валентный штрих как бы в сжатой форме начал выражать все многообразие химических фактов.

С течением времени структурная теория дополнялась и усложнялась введением кратных связей, теорией парциальных валентностей и другими представлениями. Некоторые из них даже противоречили основным положениям структурной теории. Например, двойная связь в некоторых органических соединениях ассоциировалась с понятием ненасыщенности этих соединений и, следовательно, способности их к реакциям присоединения, в то время как в бензоле двойная связь, представленная тем же знаком, говорит об иных свойствах.

В дальнейшем структурную теорию дополнил Вернер, изложивший свои взгляды на строение комплексных соединений.

Для описания строения таких соединений Вернер ввёл представление о «главных» и «побочных» валентностях. Так появилась идея координационной связи. Однако ее физический смысл оставался столь же неясным, как и смысл валентного штриха в структурной теории.

Только после открытия электрона и создания теории строения атома, когда выяснилось, что атомы состоят из положительных ядер и отрицательных электронов, появились предпосылки для создания теории химической связи — электронной теории валентности. Вначале предпринимались попытки возродить идеи Берцелиуса в их первоизданном виде, но достаточно убедительную теорию ионной связи, основанную на идеях Берцелиуса, удалось создать лишь после появления модели атома Бора уже с использованием новых представлений и, главным образом, периодической системы элементов Менделеева.

Следует подчеркнуть, что в то время делались только первые попытки объяснения химических явлений с точки зрения электронных представлений. В то время немногие ученые понимали, что химические реакции сводятся к перемещениям или взаимодействиям электронов. Одним из самых последовательных и дальновидных пионеров электронной химии был выдающийся русский и советский химик Л. В. Писаржевский. Еще в 1913 г., когда для этого нужна была большая научная смелость, Писаржевский в одном из своих курсов выдвинул объяснение процессов окисления и восстановления переходами электронов от восстановителя к окислителю с последующим электростатическим притяжением ионов. Через несколько лет для подтверждения своих предположений он провел ряд экспериментальных исследований.

И лишь в 1916 г., исходя из представлений боровской теории атома, Коссель повторил в своих работах основные положения Л. В. Писаржевского, дав детальную физическую интерпретацию явлений, обусловленных химической связью. В основе его теории лежит представление о замкнутости внешних восьмиэлектронных оболочек атомов благородных газов. По мнению Косселя, именно наличие заполненной восьмиэлектронной внешней оболочки у инертных газов и делает их неспособными к чисто химическому взаимодействию. Они обладают повышенной химической устойчивостью и химической насыщенностью. Все же остальные элементы не имеют такой химической насыщенности и дают химические соединения. Химическую активность атомов Коссель вслед за Писаржевским рассматривает как стремление отдать или приобрести столько электронов, сколько не хватает во внешней оболочке атома до замкнутой восьмиэлектронной. И в том и в другом случае атом становится электрически заряженным и приобретает

способность притягиваться к другому атому с противоположным знаком по закону Кулона.

Такая теория химической связи позволяет без особого труда объяснить образование почти всех неорганических соединений. Громадное количество соединений солевого типа само по себе служит указанием на полярность молекул. Но в органической химии позиции теории Косселя были менее прочными. Способность углерода связываться в цепи и давать соединения с различными по своему характеру атомами не укладывается в рамки электростатических представлений. Тем более они не применимы к простейшим двухатомным молекулам типа  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ , в которых переход электронов от одного атома к другому с последующим образованием ионной связи явно не имеет места.

Более гибкую теорию образования молекул органических соединений предложил известный русский и советский химик А. М. Беркенгейм. Он считал, что теория химической связи должна охватывать как неорганическую, так и органическую химию. Согласно его теории, углерод выполняет смешанную функцию, являясь электроположительным по отношению к таким атомам, как хлор, и электроотрицательным, например, по отношению к водороду, причем эти смешанные функции один атом углерода выполняет не в разное время, а одновременно по отношению к разным атомам, с которыми он связан. Очевидно, что при таком взаимодействии невозможно образование чисто ионных связей. Но А. М. Беркенгейм и не поддерживает такого взгляда на химическую связь; напротив, в 1915 г. в одной из своих работ он говорит, что «нет надобности представлять себе дело... таким образом, что электроны сразу переходят с одного атома на другой. Мы уже знаем, что электроны со своего нормального положения в электронейтральном атоме только оттягиваются к точке соприкосновения его с другим реагирующим с ним атомом таким образом, что электрическое поле электрона теперь заходит в этот чужой атом, не оставляя, однако, в то же время и своего коренного атома».\*

Взгляды Беркенгейма на природу химической связи весьма близки к нашим современным представлениям о так называемых ковалентных связях. В следующем 1916 г. Льюис шире и детальнее разработал эту теорию, распространив ее не только на соединения ионного типа, но и на переходные формы от ковалентной к ионной связи.

Согласно этой теории, химическая связь образуется спариванием двух электронов, по одному от каждого взаимодейст-

---

\* А. М. Беркенгейм. Основы электронной теории органической химии. М., 1915.

вующего атома, причем электронная пара принадлежит одновременно обоим атомам.

Таким образом, существенную роль в возникновении химической связи в молекуле играют электрические силы взаимодействия зарядов атомных электронов и атомных ядер, ибо каждая молекула представляет собой более или менее сложную систему этих электрических зарядов. Однако химическое взаимодействие атомов нельзя сводить к обычным электростатическим взаимодействиям, как это имеет место в привычном для нас макром мире. В атомах и молекулах эти взаимодействия приобретают новые качества, специфические для микромира. В этом смысле и говорят о специфических химических взаимодействиях электрических сил. На основании самых общих механических и термодинамических положений можно показать, что энергия химического взаимодействия в значительной части определяется изменением кинетической энергии электронов и только в сравнительно редких случаях приближенно может быть описана как электростатическая энергия. Это говорит о том, что в различных соединениях характер химической связи различен. Но во всех случаях в образовании химической связи принимают участие лишь электроны, расположенные во внешних слоях оболочки атома, так называемые валентные электроны. Различный характер взаимодействия валентных электронов определяет и различные виды химической связи. Их можно отнести к двум крайним типам и к нескольким промежуточным формам.

Первый крайний случай, как мы видели, отвечает полному переходу одного или нескольких валентных электронов от одного атома к другому, в результате чего образуются два противоположно заряженных иона, между которыми возникает ионная связь, которую часто называют также электровалентной, гетерополярной или просто полярной. Во втором крайнем случае электроны, участвующие в образовании химической связи между атомами, остаются в их совместном обладании и дают ковалентную связь, которую часто называют также гомеополярной или неполярной. Эту связь нельзя объяснить простым электростатическим взаимодействием зарядов: она имеет специфическую природу. Однако ни ионная, ни ковалентная связь не встречаются в чистом виде. Обычно наблюдаются промежуточные формы — такие, при которых каждая связь имеет частично ионный и частично ковалентный характер с большим или меньшим преобладанием одного из них. Но среди многочисленных примеров промежуточных связей можно всегда найти такую, у которой один из двух типов связи настолько преобладает, что вторым можно пренебречь. Теоретическое рассмотрение таких случаев значительно облегчает понимание разнообразных переходных форм.

Общая теория ионных молекул предложена Борном и Гейзенбергом в 1925 г. Они дали расчет энергии связи ионных молекул типа NaCl. При этом учитывались следующие взаимодействия, имеющие место в ионных молекулах.

1. Кулоновское притяжение между зарядами ионов с энергией  $-\frac{e^2}{r}$ .

2. Силы отталкивания между ионами. Разрабатывая теорию кристаллических решеток, Борн нашел, что ионы отталкиваются с энергией  $+\frac{Be^2}{r^9}$ , где  $B$  — некоторая постоянная величина (можно заметить, что в современной интерпретации этих представлений отталкивание ионов в основном определяется кинетической энергией электронов).

3. Под действием электронных полей ионов в них происходит поляризация электронной оболочки. При этом возникают диполи, которые притягиваются свободными зарядами ионов с энергией  $-\frac{e\mu_1}{r^2}$  и  $-\frac{e\mu_2}{r^2}$ , где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — дипольные моменты ионов.

4. Взаимодействие возникающих диполей между собой с энергией  $-\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3}$ .

5. Наконец, каждый диполь обладает так называемой квазиупругой энергией, равной половине произведения поляризующей силы  $f$  на среднее смещение зарядов  $x$ :  $\frac{fx}{2}$ . Но поляризующая сила равна произведению заряда  $e$  иона на напряженность электрического поля  $E$ , т. е.  $f=eE$ . Поэтому, учитывая (III. 2) и (III. 3), можно получить для квазиупругой энергии каждого диполя выражение  $\frac{\mu^2}{2\beta}$ .

Таким образом, потенциальная энергия ионной молекулы будет равна (считая энергию диссоциированной на ионы молекулы равной нулю)

$$U = -\frac{e^2}{r} + \frac{Be^2}{r^9} - \frac{e\mu_1}{r^2} - \frac{e\mu_2}{r^2} - \frac{2\mu_1\mu_2}{r^3} + \frac{\mu_1^2}{2\beta_1} + \frac{\mu_2^2}{2\beta_2}. \quad (\text{VII. 1})$$

Следующим шагом в теории Борна и Гейзенберга является исключение из этого уравнения величин поляризации электронных оболочек. Это можно сделать, исходя из условий поляризационного равновесия. При установившемся поляризационном равновесии величина диполя приобретает определенное значение, и тогда потенциальная энергия молекулы перестает зависеть от него. Это можно записать таким обра-

зом:  $\frac{\partial U}{\partial \mu_1} = 0$  и  $\frac{\partial U}{\partial \mu_2} = 0$ . Из этих условий поляризационного равновесия получаем

$$\frac{\partial U}{\partial \mu_1} = -\frac{e}{r^2} - \frac{2\mu_2}{r^3} + \frac{\mu_1}{\beta_1} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial U}{\partial \mu_2} = -\frac{e}{r^2} - \frac{2\mu_1}{r^3} + \frac{\mu_2}{\beta_2} = 0,$$

откуда

$$\mu_1 = \frac{\beta_1 e}{r^2} + \frac{2\beta_1}{r^3} \mu_2 \quad \text{и} \quad \mu_2 = \frac{\beta_2 e}{r^2} + \frac{2\beta_2}{r^3} \mu_1.$$

Решая эти уравнения совместно с помощью разложения в ряд по степеням  $1/r$ , можно прийти к таким выражениям:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \frac{\beta_1 e}{r^2} + \frac{2\beta_1 \beta_2 e}{r^5} + \frac{4\beta_1^2 \beta_2^2 e}{r^8} + \dots \\ \mu_2 &= \frac{\beta_2 e}{r^2} + \frac{2\beta_1 \beta_2 e}{r^5} + \frac{4\beta_1 \beta_2^2 e}{r^8} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII. 2})$$

Подставляя эти значения  $\mu_1$  и  $\mu_2$  в выражение (VII. 1) (пренебрегая степенями  $1/r$  выше девятой), получим:

$$U = -\frac{e^2}{r} - \frac{(\beta_1 + \beta_2)e^2}{2r^4} - \frac{2\beta_1 \beta_2 e^2}{r^7} + \frac{Be^2}{r^9}. \quad (\text{VII. 3})$$

В найденном выражении только последний член соответствует силам отталкивания, все же остальные отвечают силам притяжения. Таким образом, потенциальная энергия молекулы складывается из двух частей  $U = U_1 + U_2$ , причем первая часть является выражением сил притяжения

$$U_1 = -\frac{e^2}{r} - \frac{(\beta_1 + \beta_2)e^2}{2r^4} - \frac{2\beta_1 \beta_2 e^2}{r^7} < 0, \quad (\text{VII. 4})$$

а вторая часть — сил отталкивания

$$U_2 = \frac{Be^2}{r^9} > 0.$$

Графически обе части можно представить в виде кривых зависимости их от расстояния между ионами (рис. 61). Так как величину второго и третьего членов в выражении  $U_1$  можно принимать во внимание лишь при малых значениях  $r$ , то на больших расстояниях между ионами величина потенциальной энергии  $U_1$  будет определяться практически лишь первым членом. Поэтому часть кривой  $U_1$ , соответствующая большим расстояниям, представляет собой гиперболу первого порядка. Кроме этого, на больших расстояниях общая потенциальная энергия молекулы  $U$  определяется только энер-

гией  $U_1$ , так как  $U_2$  здесь практически равна нулю. На малых же расстояниях, когда все члены выражения (VII. 4) становятся значущими, кривая  $U_1$  переходит в гиперболу высших порядков, отклоняясь от первоначальной гиперболы первого порядка (пунктир). В этой части графика  $U_2$  становится также заметной величиной, очень быстро возрастающей по мере дальнейшего уменьшения расстояния (соответственно гиперболе девятого порядка). Суммирование обеих кривых дает кривую полной потенциальной энергии ионной молекулы с минимумом при некотором определенном расстоянии  $r_0$ , отвечающем положению равновесия.

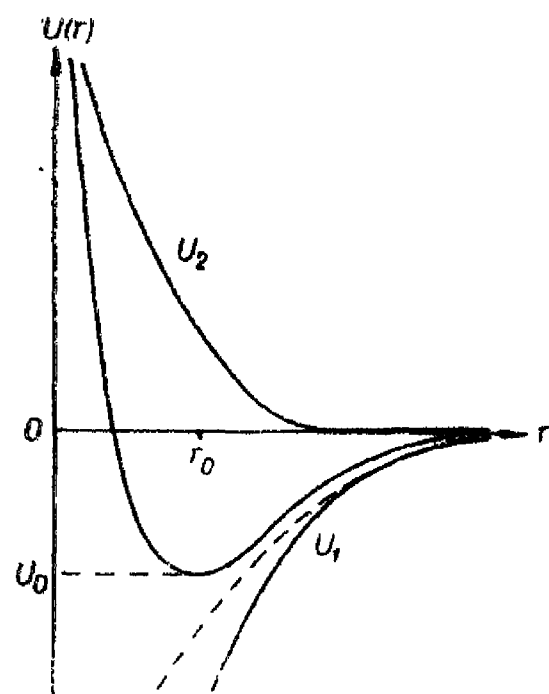


Рис. 61. Потенциальная энергия ионной молекулы.

Изложенная электростатическая теория ионных молекул позволяет вычислить ряд констант, в частности энергию диссоциации  $D_u$  таких молекул на два иона, частоту собственных колебаний  $\nu_{\text{кол}}$  и дипольный момент молекулы.

Первая из этих констант — величина энергии диссоциации — определяется глубиной потенциальной ямы кривой (рис. 61), т. е. значением потенциальной

энергии  $U_0$  в равновесном состоянии (при  $r=r_0$ ), ибо  $D_u = -U_0$ . Энергия молекулы в равновесном состоянии может быть определена из третьего условия равновесия в молекуле, которое можно записать так:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0. \quad (\text{VII. 5})$$

Оно выражает равенство всех сил внутри молекулы, наступающее при  $r=r_0$ . Используем это условие равновесия, для чего продифференцируем уравнение (VII. 3) по  $r$  и приравняем результат нулю

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0} = \frac{e^2}{r_0^2} + \frac{2(\beta_1 + \beta_2)e^2}{r_0^5} + \frac{14\beta_1\beta_2 e^2}{r_0^8} - \frac{9Be^2}{r_0^{10}} = 0.$$

Сократив его на постоянную величину  $\frac{e^2}{r_0^2}$ , получим

$$1 + \frac{2(\beta_1 + \beta_2)}{r_0^3} + \frac{14\beta_1\beta_2}{r_0^6} = \frac{9B}{r_0^8}.$$

Из него можно найти величину  $B$  и подставить ее значение в уравнение (VII. 3) при условии равновесного состояния молекулы. Это приведет к следующему выражению для энергии молекулы в равновесном состоянии, справедливому, очевидно, и для энергии диссоциации молекулы:

$$U_0 = -\frac{e^2}{r_0} \left[ \frac{8}{9} + \frac{5(\beta_1 + \beta_2)}{18r_0^3} + \frac{4\beta_1\beta_2}{9r_0^6} \right] = -D_n. \quad (\text{VII. 6})$$

Таким образом, величина  $D_n$  может быть вычислена по формуле (VII. 6), если известны соответствующие значения  $r_0$  и  $\beta_i$ . В таблице 9 приведены значения  $r_0$  для молекул ти-

Таблица 9

Равновесные расстояния между ионами в молекулах типа NaCl

Молекула	$r_0, \text{\AA}$	Молекула	$r_0, \text{\AA}$	Молекула	$r_0, \text{\AA}$	Молекула	$r_0, \text{\AA}$
NaCl	$2,51 \pm 0,03$	KCl	$2,79 \pm 0,02$	RbCl	$2,89 \pm 0,01$	CsCl	$3,06 \pm 0,0$
NaBr	$2,64 \pm 0,01$	KBr	$2,94 \pm 0,03$	RbBr	$3,06 \pm 0,02$	CsBr	$3,14 \pm 0,0$
NaJ	$2,90 \pm 0,02$	KJ	$3,23 \pm 0,01$	RbJ	$3,26 \pm 0,02$	CsJ	$3,41 \pm 0,0$

Таблица 10

Коэффициенты поляризации ионов ( в см<sup>3</sup>)

Ион	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
$\beta \cdot 10^{24}$	0,075	0,21	0,87	1,81	2,79	0,99	3,05	4,17	6,28

па NaCl, полученные с помощью электроноструктурного метода, в таблице 10 — значения коэффициентов поляризации для некоторых катионов и анионов.

Вычисленные с помощью формулы (VII. 6) по данным таблиц 9 и 10 значения энергии диссоциации (в эв) молекул щелочногалоидных солей приведены в таблице 11 ( $D_n$ , выч) вместе со значениями этих величин, измеренными термохимическим путем ( $D_n$ , изм). Из этой таблицы видно, что расхождение между вычисленными и измеренными значениями величины  $D_n$  в большинстве случаев не превышает нескольких процентов.

По величине  $D_n$  можно также определить и энергию диссоциации молекулы на нейтральные атомы  $D$ , используя соотношение

$$D_n = D + eI - E,$$

## Энергии диссоциации молекул солей типа NaCl (в эв)

Молекула	$D_{и, \text{выч}}$	$D_{и, \text{изм}}$	Молекула	$D_{и, \text{выч}}$	$D_{и, \text{изм}}$
NaCl	5,40	5,27	RbCl	4,69	4,75
NaBr	5,18	5,01	RbBr	4,45	4,36
NaJ	4,75	4,62	RbJ	4,20	3,87
KCl	4,83	4,96	CsCl	4,44	4,53
KBr	4,61	4,53	CsBr	4,36	4,13
KJ	4,21	4,04	CsJ	4,02	3,65

где  $I$  — потенциал ионизации электроположительного атома и  $E$  — средство к электрону электроотрицательного атома.

Частота собственных колебаний  $\nu_{\text{кол}}$  может быть определена на основании уравнения малых колебаний линейного гармонического осциллятора, решение которого приводит к известному выражению (V. 20):

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Здесь  $m$  — приведенная масса молекулы, а  $k$  — константа квазиупругой связи между ионами.

Изложенная теория ионных молекул позволяет определить значение константы квазиупругой связи  $k$ , а следовательно, и  $\nu_{\text{кол}}$ . Для этого достаточно разложить потенциальную энергию молекулы как функцию расстояния от положения равновесия в ряд Тейлора

$$U(r - r_0) = U_0 + \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_0 (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_0 (r - r_0)^2 + \dots$$

Ограничивая ряд первыми тремя членами разложения и имея в виду условие равновесия (VII. 5), получаем

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_0 (r - r_0)^2. \quad (\text{VII. 7})$$

Известно, что квазиупругая сила пропорциональна смещению колеблющегося тела от положения равновесия. Запишем это таким образом:

$$f = -k(r - r_0). \quad (\text{VII. 8})$$

Но сила определяется как отрицательная производная потенциальной энергии. Поэтому на основании (VII. 7) можно записать для квазиупругой силы такое выражение:

$$f = -\frac{dU}{dr} = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_0 (r - r_0). \quad (\text{VII. 9})$$

Из сопоставления (VII. 8) и (VII. 9) следует, что

$$k = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_0.$$

Продифференцировав уравнение (VII. 3) дважды по  $r$  для значения  $r=r_0$ , найдем значение константы квазиупругой силы

$$k = \frac{8e^2}{r_0^3} \left[ 1 + \frac{5(\beta_1 + \beta_2)}{4r_0} + \frac{7\beta_1\beta_2}{2r_0^2} \right].$$

Подставив это значение константы квазиупругой силы в уравнение (V. 20), можно рассчитать частоту собственных колебаний молекулы.

Дипольный момент молекул ионного типа можно определить как алгебраическую сумму дипольного момента связи между ионами и дипольных моментов самих ионов, т. е.  $\mu = e r_0 - \mu_1 - \mu_2$ . Подставляя в эту формулу выражения (VII. 2) и используя численные значения констант  $r_0$  и  $\beta$  из табл. 9 и 10, можно вычислить дипольный момент ионной молекулы. Сравнение полученных результатов расчета и экспериментальных данных показывает, что точность вычислений составляет около 10%.

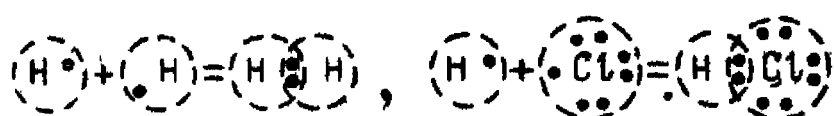
Таковы основные результаты теории ионной связи. Они показывают, что сведение сил химического взаимодействия к электростатическим силам, по крайней мере в случае ионных соединений, имеет известные экспериментальные обоснования.

Нужно отметить, что образование ионной молекулы не всегда проходит стадию предварительной ионизации атомов, а при разрыве ионной молекулы не обязательно образуются ионы. Больше того, ионы, соединяясь, могут дать молекулу и неионного характера. Имеются и другие факты и соображения, противоречащие основным положениям теории ионной связи.

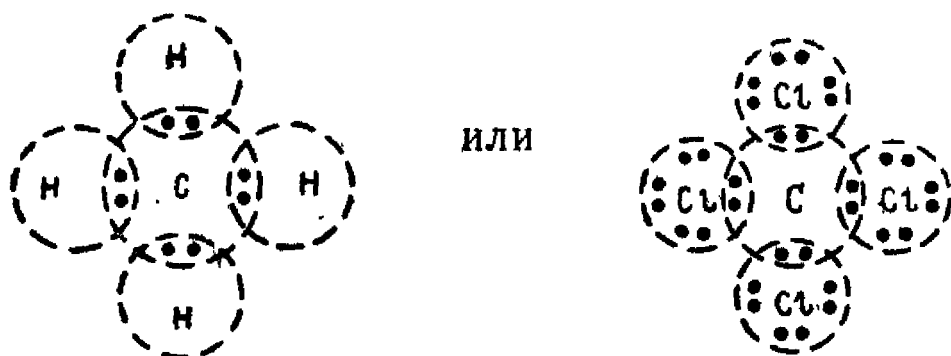
## АТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Если теория ионной связи в какой-то степени может описать свойства ионных молекул, то в случае гомеополлярных или атомных молекул она оказалась совершенно несостоятельной. Часть молекул неорганических соединений и подавляющее большинство молекул органических соединений построено не из ионов. Свойства таких простейших молекул, как фтористый водород HF, вода H<sub>2</sub>O, аммиак NH<sub>3</sub>, борород В<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и др., не позволяют считать их ионными.

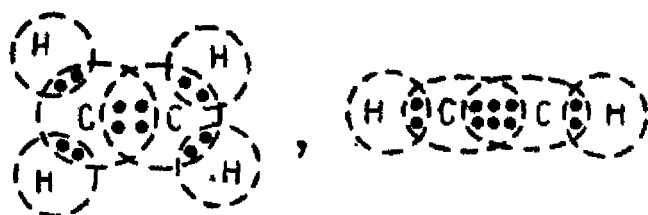
В 1916 г. Льюис, сопоставляя электронные структуры атомов и молекул, пришел к выводу, что в образовании химической связи в атомных молекулах обязательно принимают участие два электрона, по одному от каждого взаимодействующего атома, причем образовавшаяся электронная пара остается в совместном обладании обоих атомов. При этом они располагаются таким образом, что около каждого из взаимодействующих атомов находится два (водород) или восемь электронов, образующих оболочку атома благородного газа. Обозначая каждый валентный электрон атома точкой, образование ковалентных связей представляют обычно такой схемой:



Взаимодействие спаренных электронов и обуславливает наличие прочной химической связи как в таких молекулах, так и в различных соединениях углерода, как, например:

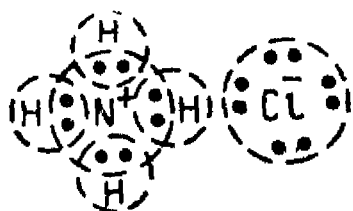


Каждому валентному штриху обычной химической структурной формулы соответствует пара электронов. Отсюда был сделан вывод, что двойная связь создается четырьмя, а тройная — шестью электронами:

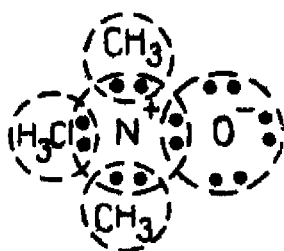


Эти представления Льюиса дают возможность объяснить образование молекул с переходной формой связи от ковалентной к ионной и даже ионные связи в молекулах типа NaCl. Чем больше различаются взаимодействующие атомы сродством к электрону, или, как говорят, своей электроотрицательностью, тем в большей степени окажется смещенной электронная пара в сторону более электроотрицательного атома. В ионных молекулах спаренные электроны совершенно теряют связь с одним из взаимодействующих атомов.

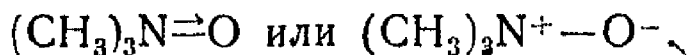
В целом ряде случаев структурные формулы молекул противоречат изложенным представлениям Льюиса и приходится предполагать, что в таких молекулах имеет место образование химических связей одновременно двумя способами — гомеополярным и гетерополярным. В качестве примера можно привести молекулу хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , в которой азот пятивалентен. Так как около атомов азота и хлора должно быть по восемь электронов, то азот не может дать пять одинаковых гомеополярных связей. Поэтому можно предположить, что в хлористом аммонии азот отдает один электрон хлору и становится положительно заряженным ионом. Тогда четыре связи азота с водородом будут ковалентными, а пятая связь с хлором — ионной. В соответствии с этим строение молекулы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  можно представить таким образом:



Оно полностью соответствует известным свойствам хлористого аммония, как ионного соединения. Ион аммония  $\text{NH}_4^+$  сходен во многих отношениях с одновалентными ионами щелочных металлов. С другой стороны, азот в ионе аммония и его замещенных действительно четырехвалентен и сходен с углеродом. Возможны также случаи, когда оба вида химической связи существуют одновременно между одними и теми же атомами. Такова, например, связь между азотом и кислородом в молекуле  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ :



Такую связь часто называют семиполярной и обозначают так:



Изложенные представления о химической связи получили широкое и очень плодотворное применение в химии; смещение электронных пар в сторону электроотрицательных атомов и перераспределение электронов внутри молекулы позволили объяснить ряд свойств молекул и их поведение при реакциях. Они не потеряли своего значения и в настоящее время, ибо в очень многих случаях химическая связь действительно создается парой обобществленных электронов. Это раскрывает

до некоторой степени физический смысл валентной связи. Вместе с тем, известен целый ряд случаев, даже формально не укладывающихся в рамки теории электронных пар. Это относится к молекулам с нечетным числом валентных электронов. Так, связь в молекуле NO образована тремя электронами азота и двумя электронами кислорода. Подобная связь, очевидно, не может быть изображена обычной валентной формулой. То же самое относится к свободным радикалам и им подобным молекулам.

Кроме того, представления Льюиса, имея вполне реальную научную ценность, не дают возможности произвести количественные расчеты.

Таким образом, теория Косселя и теория Льюиса нашли применение лишь в частных случаях образования химической связи и не решили общей задачи о природе химической связи. Эта задача долгое время оставалась неразрешенной в силу неполноты наших знаний об электроны. Естественно, задача химической связи могла быть решена только на основе квантовой механики, применение которой к проблемам химического строения ознаменовало собой новый этап в развитии теоретической химии. Квантомеханическая трактовка химических закономерностей и фактов вылилась в новое направление развития теории, получившее название квантовой химии.

## ТЕОРИЯ ГОМЕОПОЛЯРНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

### Теория молекулярного иона водорода $H_2^+$

В атоме электроны двигаются в поле одного ядра, в молекуле — в поле нескольких ядер. Квантовая механика показывает, что это может быть энергетически более выгодно. Простейшим примером молекулы служит молекулярный ион водорода, образующийся из атома водорода и протона. В этой молекуле имеется только один электрон в поле двух ядер. Наглядно можно представить себе образование  $H_2^+$  следующим образом.

Атом водорода, состоящий из ядра  $a$  и электрона, находится на некотором расстоянии от протона (ядро  $b$ ). Если расстояние между атомом и протоном велико, то электрон находится только около ядра  $a$ . Даже если расстояние между ядрами равно  $5 \cdot 10^{-7}$  см, то расчет показывает, что электрон может оказаться около ядра  $b$  примерно через триллион лет. При этом энергия системы практически равна сумме энергий атома водорода и протона.

По мере приближения протона  $b$  к атому водорода растет вероятность перехода электрона от ядра  $a$  к ядру  $b$  и при расстоянии в  $2\text{Å}$  ( $2 \cdot 10^{-8}$  см) он произойдет через  $10^{-14}$  сек.

При дальнейшем сближении понятие принадлежности электрона одному атому теряет смысл и в этом случае можно говорить о молекуле  $\text{H}_2^+$ , о наличии химической связи между атомом водорода и протоном.

Для выяснения причины возникновения химической связи в такой системе, а также для расчета свойств этой связи прибегают к решению волнового уравнения Шредингера:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\psi = 0, \quad (\text{V.3})$$

описывающего стационарные состояния системы. Его можно отнести к молекулам, как к системам, состоящим из атомных

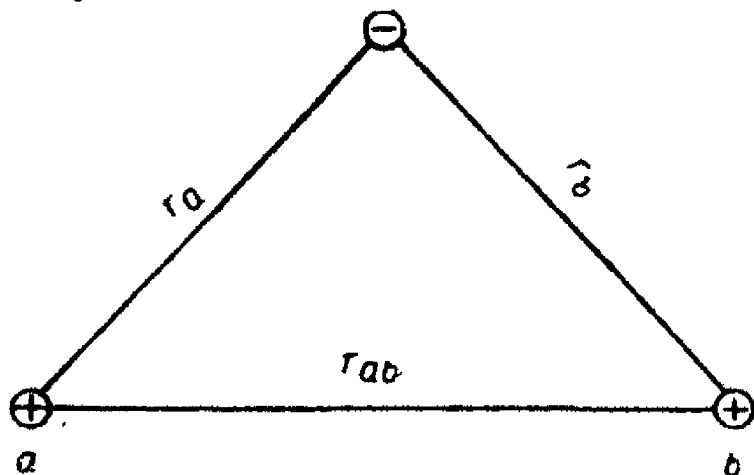


Рис. 62. Координаты молекулы  $\text{H}_2^+$ .

ядер и электронов. В силу большого различия масс ядер и электронов можно утверждать, что относительное движение ядер происходит в сотни раз медленнее, чем движение электронов. Поэтому можно решать задачу о стационарных состояниях электронов, пренебрегая движением ядер, т. е. рассматривать электроны в поле силовых центров. В случае молекулы  $\text{H}_2^+$ , т. е. системы, состоящей из ядер  $a$  и  $b$  и одного электрона (рис. 62) потенциальная энергия должна складываться из энергии взаимодействия всех зарядов. Если  $r_a$  и  $r_b$  — расстояния электрона от ядер  $a$  и  $b$ , а  $r_{ab}$  — расстояние между ядрами, то потенциальная энергия молекулы  $\text{H}_2^+$  будет складываться из энергии взаимодействия электрона с ядром  $a$   $\left(-\frac{e^2}{r_a}\right)$  и яд-

ром  $b$   $\left(-\frac{e^2}{r_b}\right)$  и энергии взаимодействия ядер друг с другом  $\left(+\frac{e^2}{r_{ab}}\right)$ . Таким образом, полная потенциальная энергия мо-

лекулы  $\text{H}_2^+$  равна  $U = -\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}}$ , и уравнение Шредингера для нее принимает следующий вид:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} - \frac{e^2}{r_{ab}}\right)\psi = 0. \quad (\text{VII. 10})$$

Оно описывает состояние молекулы  $\text{H}_2^+$  при фиксированном расстоянии между ядрами. Кроме того, это уравнение позволяет выразить энергию в зависимости от расстояния между ядрами. Естественно, что максимальное значение энергии имеет при больших расстояниях, когда энергия взаимодействия равна нулю. При сближении ядер, когда начинает сказываться энергия взаимодействия электрона с обоими ядрами, полная энергия уменьшается и достигает некоторого минимального значения при определенном расстоянии между ядрами, после чего она начинает расти, т. к. при слишком большом сближении ядер их взаимное отталкивание начинает превалировать над притяжением к электрону, и система становится неустойчивой.

Для молекулы  $\text{H}_2^+$  можно точно решить уравнение Шредингера и рассчитать значение энергии в устойчивом состоянии (минимальное значение), а также расстояние между ядрами, отвечающее этому состоянию (равновесное расстояние). Однако это решение довольно сложно. Поэтому приходится использовать различного рода приближенные методы, которые не дают точного значения энергии, но обладают тем преимуществом, что их можно распространить и на другие молекулы и, кроме того, позволяют подойти к объяснению причин возникновения химической связи, тогда как точное решение менее наглядно.

Одним из весьма плодотворных и широко применяющихся приближенных методов является метод теории возмущений. Он применяется как в классической, так и в квантовой механике.

Главная трудность решения задачи многих тел, в том числе и многозарядной задачи квантовой механики, заключается в необходимости учета взаимодействия зарядов (тел) друг с другом. В теории возмущений это взаимодействие учитывается в последовательных приближениях. В нулевом приближении таким взаимодействием пренебрегают. При решении задачи в первом приближении предполагается, что взаимодействие невелико и вносит лишь небольшое искажение (возмущение) в результат, полученный в нулевом приближении.

Для одноэлектронной молекулы  $\text{H}_2^+$  в нулевом приближении можно пренебречь взаимодействием электрона атома  $a$  с ядром  $b$  и рассматривать систему как атом  $a$  и отдельное ядро  $b$ . В этом случае уравнение Шредингера имеет следующий вид:

$$\Delta\psi_a + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r_a} \right) \psi_a = 0. \quad (\text{VII. 11})$$

Оно совпадает с уравнением для атома водорода. Функция  $\psi_a$  описывает электрон в поле ядра  $a$ . Но в действительности

ядро  $b$  возмущающе действует на атом  $a$  и в результате его взаимодействия с электроном последний может оказаться и у ядра  $b$ . В этом случае система будет представлять ядро  $a$  и атом  $b$ . Отсюда видно, что для описания состояния электрона недостаточно одной функции  $\psi_a$ . С равным правом можно утверждать, что состояние системы описывается атомной функцией  $\psi_b$ , отвечающей пребыванию электрона в поле ядра  $b$ . Каждая из этих функций соответствует одному и тому же значению энергии системы, состоящей из атома и протона. По-видимому, наиболее общим решением задачи будет линейная комбинация этих функций

$$\psi = c_1 \psi_a \pm c_2 \psi_b, \quad (\text{VII. 12})$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — некоторые коэффициенты.

Поскольку найденное значение  $\psi$  является приближенным решением задачи, то соответствующая ей энергия системы будет отличаться от истинной энергии молекул, при этом она всегда отличается в сторону завышенного значения. Вариационный метод заключается в подборе такой функции  $\psi$ , при которой энергия системы минимальна.

Выражение для энергии молекулы  $\text{H}_2^+$  можно получить из уравнения Шредингера (VII. 10). Для этого перепишем его в виде:

$$E\psi = -\frac{\Delta\psi}{8\pi^2m/h^2} - \left( \frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} - \frac{e^2}{r_{ab}} \right) \psi.$$

Или

$$E\psi = \left( -\frac{\Delta}{8\pi^2m/h^2} - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right) \psi.$$

Введем обозначение

$$\left( -\frac{\Delta}{8\pi^2m/h^2} - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right) = H,$$

где  $H$  — оператор энергии. Тогда уравнение Шредингера запишется в операторной форме так:

$$H\psi = E\psi.$$

Умножим обе части этого уравнения слева на  $\psi$  и проинтегрируем по всей области изменения переменных

$$\int \psi H \psi dV = \int \psi E \psi dV,$$

где  $dV$  — элемент объема в молекуле  $\text{H}_2^+$ . В правой части можно вынести  $E$  как постоянную величину за знак интеграла и записать уравнение относительно  $E$ :

$$E = \frac{\int \psi H \psi dV}{\int \psi^2 dV}.$$

Подставив вместо  $\psi$  его значение из (VII. 12), получаем:

$$E = \frac{\int (c_1 \psi_a \pm c_2 \psi_b) \mathcal{E}(c_1 \psi_a \pm c_2 \psi_b) dV}{\int (c_1 \psi_a \pm c_2 \psi_b)^2 dV}, \quad (\text{VII. 13})$$

где  $\psi_a$  и  $\psi_b$  — функции атома водорода, имеющие значение

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}} e^{-r_a/a_1}, \quad \psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}} e^{-r_b/a_1}$$

( $a_1$  — радиус первой боровской орбиты).

Так как величина энергии молекулы зависит только от значения коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$ , то для нахождения минимума энергии необходимо продифференцировать (VII. 13) по  $c_1$  и  $c_2$  и приравнять производные  $\frac{\partial E}{\partial c_1}$  и  $\frac{\partial E}{\partial c_2}$  нулю. Совместное решение полученных уравнений позволяет найти энергию молекулы, при этом получается два значения:

$$E_1 = E_H + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{C+I}{1+S_{ab}}, \quad (\text{VII. 14})$$

$$E_2 = E_H + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{C-I}{1-S_{ab}}. \quad (\text{VII. 15})$$

В этих выражениях  $E_H$  — энергия атома водорода,

$$C = -e^2 \int \frac{\psi_a^2}{r_b} dV, \quad I = -e^2 \int \frac{\psi_a \psi_b}{r_a} dV \text{ и}$$

$$S_{ab} = \int \psi_a \psi_b dV. \quad (\text{VII. 16})$$

Двум значениям энергии  $E_1$  и  $E_2$  соответствуют две функции, являющиеся решениями уравнения (VII. 10):

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}} (\psi_a + \psi_b), \quad (\text{VII. 17})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}}} (\psi_a - \psi_b). \quad (\text{VII. 18})$$

На рис. 63 решения (VII. 14) и (VII. 15) изображены графически в зависимости от расстояния между ядрами. Из рис. 63 видно, что выражение (VII. 15) монотонно возрастает до бесконечности при уменьшении  $r_{ab}$  до нуля. Следовательно, решение (VII. 18) соответствует условиям, при которых молекула образоваться не может.

Напротив, кривая, отвечающая выражению (VII. 14), показывает, что по мере уменьшения  $r_{ab}$  энергия системы уменьшается от энергии изолированного атома водорода до неко-

торого минимального значения, после чего вновь возрастает до бесконечности. Наличие минимума на кривой  $E_1$  свидетельствует о том, что решение (VII. 17) отвечает образованию устойчивой молекулы  $H_2^+$ , энергия которой ниже, чем энергия разъединенных атома водорода и протона на  $E_{H-p} = \frac{C+I}{1+S_{ab}}$ . Эта величина, взятая с положительным знаком, равна энергии связи, выделяющейся при образовании молекулы. Расчет дает для энергии связи 41 ккал и для равновесного межъядерного расстояния 1,32 Å.

Итак, из уравнения Шредингера для системы, состоящей из двух протонов и одного электрона, вытекает возможность существования устойчивой молекулы  $H_2^+$ . Для химиков такая молекула не имеет практического значения, т. к. она термодинамически неустойчива по отношению к реакциям присоединения.  $H_2^+$  имеет

очень большое сродство к электрону (354 ккал), однако возникновение ее было зафиксировано спектроскопически Дж. Дж. Томсоном в катод-

ных лучах, возникающих при бомбардировке обычного газообразного водорода электронами. При этом было найдено, что в основном состоянии  $H_2^+$  имеет равновесное межъядерное расстояние 1,06 Å и энергию диссоциации 61 ккал. Сопоставление экспериментально наблюдаемых значений  $r_0$  и  $E_{H-p}$  с вычисленными показывает, что они достаточно далеки друг от друга. Однако существенно, что при соединении протона и атома водорода выигрывается энергия.

С помощью данного приближенного метода была предпринята также попытка выяснить то физическое явление, за счет которого возникает связь. Волновая функция молекулы  $H_2^+$  должна отвечать по крайней мере двум важным особенностям: 1) возможности перехода электрона от одного ядра к другому и 2) возможности для электрона проводить значительную часть времени в области между двумя ядрами, где потенциальная энергия мала. Обе эти особенности учитывает волновая функция  $\psi_1$ . Действительно, рассмотрим интегралы, входящие в выражение энергии связи в фор-

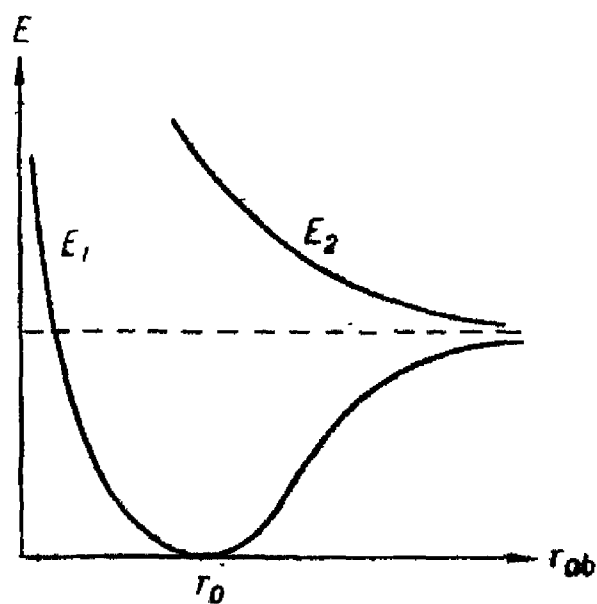


Рис. 63. Зависимость энергии взаимодействия атома водорода с протоном от межъядерного расстояния.

муле (VII. 14). Первый из них  $C = -e^2 \int \frac{\psi_a^2}{r_b} dV$  имеет следующий физический смысл. Так как величина  $\psi_a^2 dV$  означает вероятность пребывания электрона в объеме  $dV$ , пропорциональную плотности заряда размазанного электрона в данном месте, интеграл  $C$ , очевидно, выражает энергию кулоновского взаимодействия электронного облака со вторым ядром, с учетом проникновения протона в электронное облако. По этой причине интеграл  $C$  называется *кулоновским интегралом* (обычно при делении его на  $e^2$ ), или *кулоновской энергией*.

Второй интеграл  $I = -e^2 \int \frac{\psi_a \psi_b}{r_a} dV$  не имеет столь простого физического смысла, однако он отражает тот факт, что в молекуле  $H_2^+$  электрон одинаково часто бывает у обоих ядер. Величина  $\psi_a \psi_b dV$ , по-видимому, характеризует плотность в данном объеме  $dV$  некоторого переходного электронного облака, как результат движения электрона от одного ядра к другому. Поэтому интеграл  $I$  выражает взаимодействие переходного облака с одним из ядер и называется *обменным интегралом* (также при делении его на  $e^2$ ), или *обменной энергией*.

Третий интеграл  $S_{ab} = \int \psi_a \psi_b dV$  меньше единицы и обращается в нуль, когда межъядерное расстояние велико. Его обычно называют *интегралом неортогональности* или *интегралом перекрытия* атомных волновых функций  $\psi_a$  и  $\psi_b$  электрона.

Функция (VII. 17), описывающая связь в молекуле  $H_2^+$ , позволяет также вычислить распределение плотности электронного облака в молекуле в зависимости от межъядерного расстояния. Квадрат этой функции, определяющий плотность электронного облака в молекуле, равен

$$\psi_1^2 = \frac{1}{2 + 2S_{ab}} (\psi_a^2 + 2\psi_a \psi_b + \psi_b^2). \quad (\text{VII. 19})$$

Как видно из (VII. 19), суммарное электронное облако можно представить состоящим из трех частей: из двух сферических облаков  $\psi_a^2$  и  $\psi_b^2$ , соответствующих пребыванию электрона либо у одного, либо у другого ядра, и эллипсоидального облака  $2\psi_a \psi_b$  промежуточного межъядерного нахождения электрона. Распределение суммарного облака приведено на рис. 64 в виде линий одинаковой плотности. Из рисунка 64 видно, что в устойчивом состоянии молекулы  $H_2^+$  суммарное облако имеет повышенную плотность в области между ядрами — оно как бы стягивает ядра. Причем

простой подсчет показывает, что при равновесном расстоянии между ядрами в плотности суммарного облака доля облака переходного состояния наибольшая. Это указывает на то, что возникновение химической связи обусловлено появлением переходного состояния. Следовательно, уже простой пример молекулы  $\text{H}_2^+$  позволил составить определенные

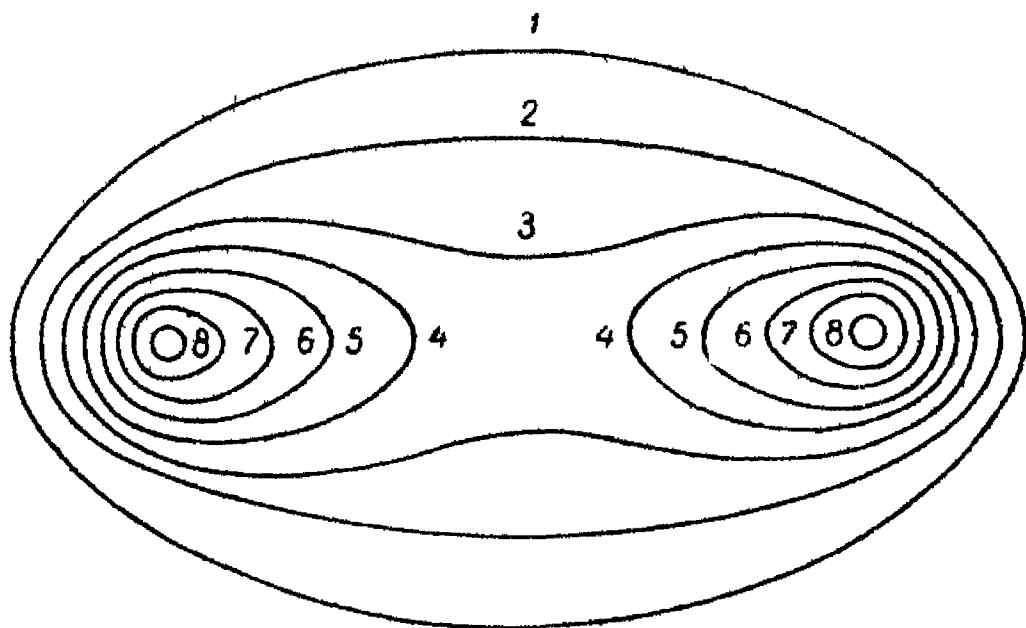


Рис. 64. Распределение плотности заряда электронного облака в молекуле  $\text{H}_2^+$ .

представления о природе химической связи. Эти представления приобрели еще большую наглядность при решении задачи химической связи в молекуле водорода.

### Теория молекулы водорода $\text{H}_2$

В молекуле водорода два электрона находятся в поле двух ядер. Схематически это изображено на рис. 65, где  $a$  и  $b$  — ядра, 1 и 2 — электроны, а  $r_{a1}$ ,  $r_{b1}$  и т. д. — соответствующие расстояния. При решении задачи о химической связи в такой системе квантовая химия исходит из волнового уравнения следующего вида:

$$\sum_{i=1}^{i=2} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

или

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad (\text{VII. 20})$$

где дифференцирование волновой функции производится по координатам обоих электронов, а

$$U = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}}$$

обозначает потенциальную энергию всех взаимодействующих частиц.

Уравнение (VII. 20) не допускает точного решения. Поэтому и здесь также приходится прибегать к приближенным методам расчета. Впервые эту проблему рассмотрели Гайтлер и Лондон в 1927 г. с помощью указанного выше метода теории возмущений.

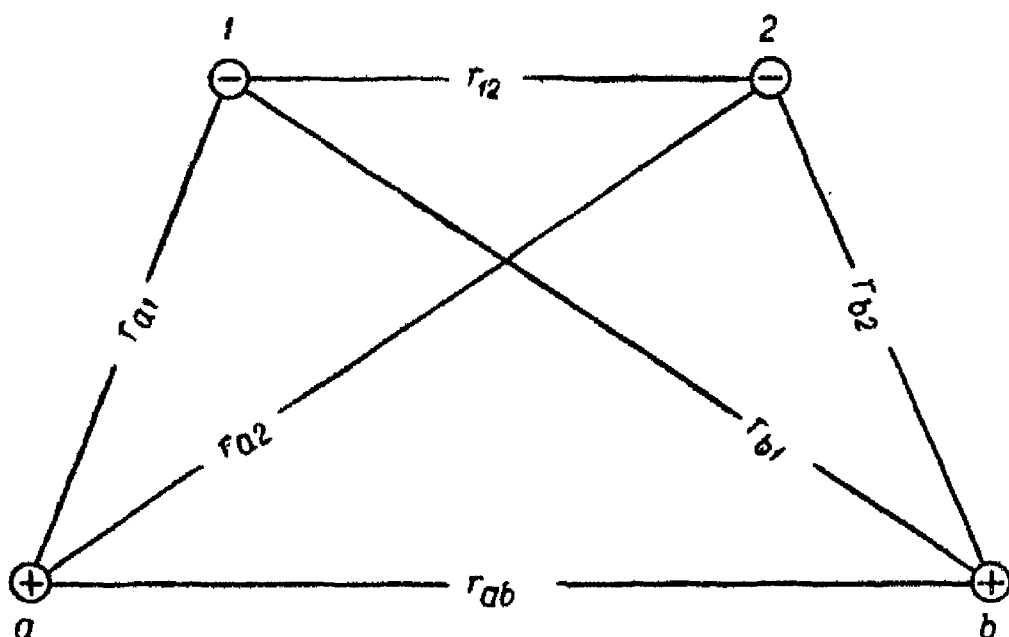


Рис. 65. Координаты молекулы H<sub>2</sub>.

Подобно тому, как для H<sub>2</sub><sup>+</sup> в качестве нулевого приближения рассматривается атом водорода и протон, так и в H<sub>2</sub> для приближенного решения исходят из атомов, находящихся друг от друга на большом расстоянии. В этом случае полная энергия системы равна сумме энергий двух невзаимодействующих атомов, т. е.  $2E_H$ , а нулевым решением уравнения (VII. 20) является функция  $\psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2)$ , отвечающая связи первого электрона с ядром *a* и второго — с ядром *b*.

Вследствие неразличимости электронов функция  $\psi_2 = \psi_a(2)\psi_b(1)$ , отвечающая связи второго электрона с ядром *a* и первого электрона с ядром *b*, также является решением уравнения (VII. 20) при  $r_{ab} \rightarrow \infty$ . Поэтому более общим решением задачи является линейная комбинация двух предыдущих решений, т. е. функция

$$\psi = c_1 \psi_1 \pm c_2 \psi_2 = c_1 \psi_a(1)\psi_b(2) \pm c_2 \psi_a(2)\psi_b(1). \quad (\text{VII. 21})$$

При сближении атомов до расстояния, на котором становятся заметными силы взаимодействия между частицами, относящимися к различным атомам, появляется добавочная энергия взаимодействия, и функция (VII. 21) уже не удовлетворяет уравнению Шредингера (VII. 20). Однако в первом приближении можно пренебречь изменением волновой

функции (VII. 21) с уменьшением расстояния между атомами, ибо такой грубый расчет выясняет важные особенности взаимодействия атомов.

Дальнейшее решение совершенно аналогично приведенному выше для молекулы  $H_2^+$ . Оно состоит в отыскании коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$ , при которых энергия системы минимальна. В конечном счете получается два значения волновой функции, являющихся решением уравнений (VII. 20),

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}^2}} (\psi_1 + \psi_2), \quad (\text{VII. 22})$$

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}^2}} (\psi_1 - \psi_2), \quad (\text{VII. 23})$$

которым соответствуют два значения энергии:

$$E_1 = 2E_H + \frac{C+A}{1+S_{ab}^2}, \quad (\text{VII. 24})$$

$$E_2 = 2E_H + \frac{C-A}{1-S_{ab}^2}. \quad (\text{VII. 25})$$

В этих выражениях буквами  $C$  и  $A$  обозначены интегралы:

$$C = e^2 \int \left[ -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}} \right] \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) dV, \quad (\text{VII. 26})$$

$$A = e^2 \int \left[ -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}} \right] \psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) dV, \quad (\text{VII. 27})$$

а  $S_{ab}$  уже известный нам интеграл перекрытия. Первый интеграл ( $C$ ) условно называется кулоновским, ибо его можно истолковать с помощью представления об одноэлектронных состояниях как энергию кулоновского взаимодействия атомов. Этот интеграл можно разбить на отдельные слагаемые, каждое из которых имеет простое толкование:

$$C = -e^2 \int \frac{\psi_a^2(1)}{r_{b1}} dV_1 - e^2 \int \frac{\psi_b^2(2)}{r_{a2}} dV_2 + e^2 \int \frac{\psi_a(1) \psi_b(2)}{r_{12}} dV + \frac{e^2}{r_{ab}}.$$

Первый член дает энергию кулоновского притяжения электрона атома  $a$  к ядру атома  $b$ , второй — энергию притяжения электрона атома  $b$  к ядру атома  $a$ , третий член представляет энергию кулоновского отталкивания электронов, отнесенных к разным атомам, и четвертый член выражает энергию отталкивания ядер.

Что же касается интеграла  $A$ , называемого обменным, то он не имеет простого наглядного толкования, подобно тол-

кованию кулоновского интеграла  $C$ , и поэтому допускает лишь приближенную наглядную трактовку. Поскольку в под-интегральное выражение  $A$  входит произведение  $\psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2)$ , то его можно рассматривать как энергию облака, возникающего в результате обмена электронов местами.

Вычисление интегралов  $C$  и  $A$  показывает, что оба они отрицательны, причем обменный интеграл  $A$  значительно

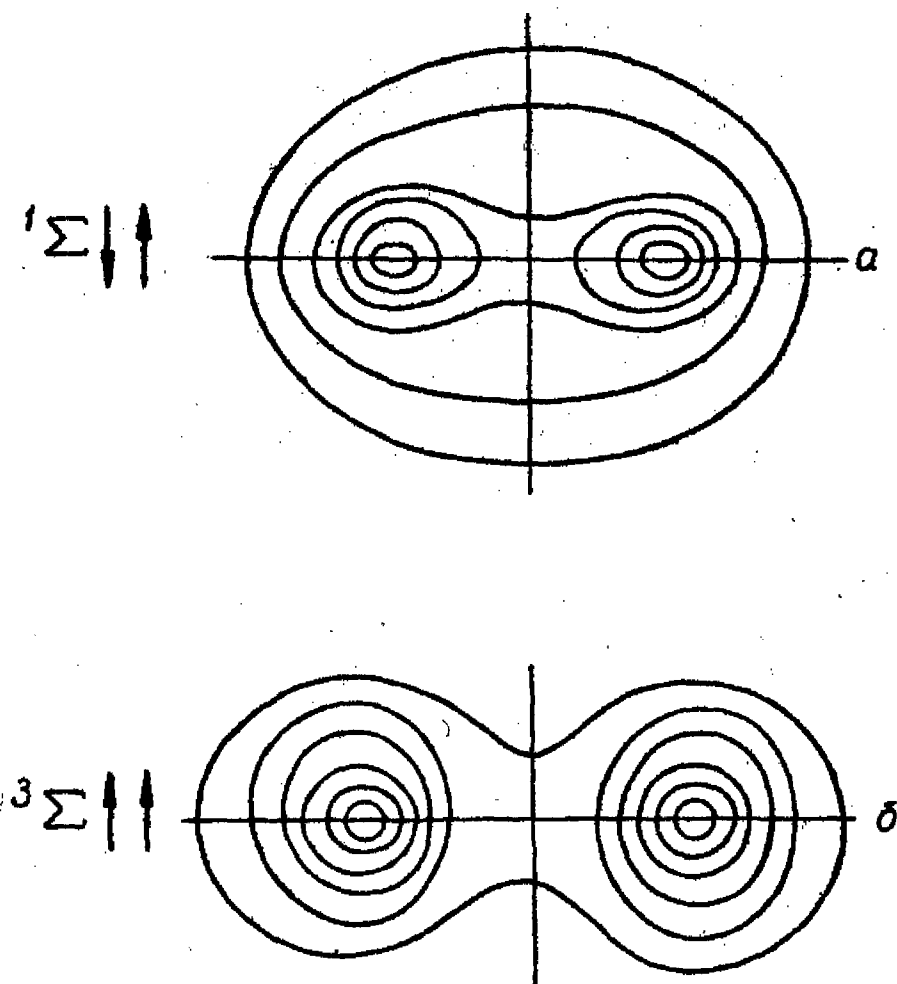


Рис. 66. Распределение плотности заряда электронного облака в устойчивом (а) и неустойчивом (б) состояниях молекулы водорода.

превосходит кулоновский по абсолютной величине. Если значения этих интегралов подставить в выражения (VII. 24) и (VII. 25), то оказывается, что при расстояниях между атомами, превышающих межатомные расстояния в молекулах,  $E_1$  меньше суммы энергий разъединенных атомов  $2E_H$ , а  $E_2$  — больше  $2E_H$ . Следовательно, возможны два случая взаимодействия атомов. В одном из них в результате обмена электронов энергия уменьшается ( $E_1 < 2E_H$ ), что соответствует притяжению атомов с образованием устойчивой молекулы. В другом случае обмен электронов приводит к возрастанию энергии ( $E_2 > 2E_H$ ). Это соответствует отталкиванию атомов, когда образование молекулы будет невозможно. Оба решения имеют физический смысл. Вычисляя плотности

электронного облака по уравнениям (VII. 22) и (VII. 23), можно показать, что в устойчивом состоянии молекулы распределение плотности соответствует концентрированию электронов (электронного облака) между ядрами, тогда как в неустойчивом состоянии электроны стремятся отойти от центра системы двух атомов. Это видно из рис. 66, на котором изображено распределение плотности заряда суммарного электронного облака (в виде линий одинаковой плотности) для обоих состояний молекулы водорода: случай *a* отвечает устойчивому состоянию молекулы, случай *b* — неустойчивому.

Таким образом, и в случае молекулы водорода квантовая механика устанавливает, что причиной образования химической связи является неразличимость электронов, их обмен. Однако если для иона  $H_2^+$  такое

рассмотрение проблемы химической связи было вполне достаточным, то для молекулы  $H_2$  оно недостаточно, ибо не все квантовые свойства электронов учтены. Наряду с движением в пространстве, которое описывается уравнением Шредингера, электроны обладают еще спином и подчиняются принципу Паули. Для иона  $H_2^+$  спин его единственного электрона не существен. В молекуле  $H_2$  имеется два электрона и важно выяснить, в каком соотношении находятся их спины. Не вдаваясь в подробности рассмотрения этого вопроса, заметим следующее. Руководствуясь принципом Паули, можно показать, что в устойчивом состоянии молекулы  $H_2$  суммарный спин  $S$  должен равняться нулю, в неустойчивом же состоянии  $S=1$ .

Таким образом, для возникновения химической связи между атомами необходимо, чтобы спины обменивающихся электронов были антипараллельны.

Рассмотрим результаты расчета молекулы водорода. На рис. 67 представлен вычисленный по формулам (VII. 24) и (VII. 25) ход энергии молекулы в зависимости от межъядер-

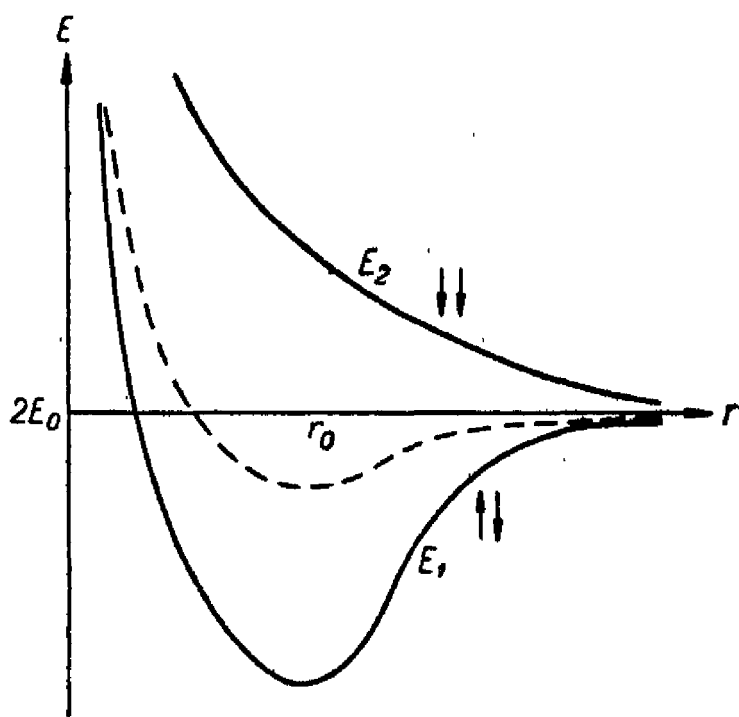


Рис. 67. Зависимость энергии взаимодействия атомов водорода от межъядерного расстояния.

ного расстояния для различных состояний. Кривая  $E_2$ , соответствующая неустойчивому состоянию системы, т. е. параллельной ориентации спинов, выражает отталкивание атомов на любых расстояниях  $r$ . Кривая  $E_1$  имеет минимум в точке  $r_0$  и соответствует отталкиванию атомов на расстояниях, меньших  $r_0$ , и притяжению атомов на расстояниях, превышающих  $r_0$ . С ростом  $r$  обе кривые асимптотически стремятся к значению  $2E_H$ . Наличие минимума на кривой  $E_1$  означает, что при сближении атомов с антипараллельными спинами электронов возможно образование устойчивой молекулы  $H_2$  с энергией связи, равной глубине минимума.

Расчет приводит к следующим значениям энергии связи и равновесного межъядерного расстояния:  $E=72,4$  ккал/моль и  $r_0=0,87\text{\AA}$  вместо экспериментальных значений  $E=108,9$  ккал/моль и  $r_0=0,74\text{\AA}$ .<sup>\*</sup> Сравнение расчетных и опытных величин показывает недостаточную удовлетворительность приближенного расчета Гайтлера—Лондона, и это вполне понятно, ибо использование атомных функций электронов, справедливое лишь на очень больших расстояниях атомов, является весьма грубым приближением на расстояниях, близких к равновесному. Тем не менее в этом приближении достигается около 70% опытного значения энергии связи и таким образом выясняется качественная природа валентности.

Иногда в популярном изложении теории химической связи указывают, будто причиной связи является притяжение противоположно направленных магнитных моментов спаривающихся электронов. В действительности магнитное взаимодействие спинов слишком мало для того, чтобы явиться причиной образования химической связи. Да оно и не включено в уравнение Шредингера. Суммарный спин играет как бы роль указателя, обозначающего характер кривой  $E(r)$ .

Расчет, произведенный Гайтлером и Лондоном, показал, что для взаимодействия атомов (молекул) из всех известных в природе сил имеют значение только электрические силы. При этом существенную роль играют особые квантовые свойства электронов, без учета которых невозможно понимание природы ковалентной связи и химических свойств атомов и молекул.

Сравнение кривых  $E_1$  и  $E_2$  (рис. 67) наглядно показывает, что в образовании ковалентной связи основную роль играют те процессы, которые описываются обменным интегралом. Более того, оказывается, что и сама величина энергии связи почти точно равняется величине обменного

---

<sup>\*</sup> По последним наиболее точным измерениям Стоичева в 1957 г.  $E=109,34$  ккал/моль и  $r_0=0,74166\text{\AA}$ .

интеграла. Действительно, если в формулах (VII. 22) и (VII. 23) отбросить обменный интеграл  $A$  и интеграл перекрытия  $S_{ab}$ , то вычисления энергии приводят к результатам, нанесенным на рис. 67 пунктирной кривой с очень слабым минимумом вблизи  $r_0$ . Это лишний раз подчеркивает квантовую природу ковалентной связи.

Особая роль обменного интеграла в выражении для энергии химической связи и его приближенная интерпретация привели к выводу о наличии в молекуле особых *обменных сил*, а следовательно, и *обменной энергии*, связанной с перестановкой электронов. Эти понятия квантовой механики отражают представления Льюиса об обобществлении электронов взаимодействующих атомов при возникновении химической связи.

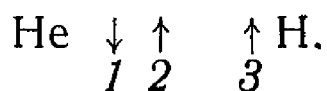
После Гайтлера и Лондона ряд авторов пытались улучшить их метод более высокими приближениями путем учета деформации атомных оболочек при их взаимодействии, изменения эффективного заряда ядра и целого ряда других особенностей взаимодействия атомов. Значительных результатов достигли в 1933 г. Джемс и Кулидж. Используя очень сложную функцию, им удалось в 17-м приближении получить результаты, весьма близкие к экспериментальным данным ( $E=108,8$  ккал/моль,  $r_0=0,74$  Å). Еще лучших результатов добился в 1960 г. Колос. Используя 40-членную волновую функцию электронов типа функции Джемса—Кулиджа, он получил значения  $E=109,34$  ккал/моль и  $r_0=0,74$  Å, что в точности совпадает с экспериментальными данными. В расчете Джемса и Кулиджа, однако, частично теряется наглядность метода Гайтлера и Лондона. Несмотря на полуколичественный характер метода Гайтлера и Лондона, его удастся связать с химическими образами и понятиями. В частности, качественное истолкование природы ковалентной связи, возникающей в результате обмена двумя электронами с антипараллельными спинами, по одному от каждого атома, является физическим обоснованием электронных пар Льюиса и квантовомеханическим обоснованием некоторых свойств химической связи.

## РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОГО РАСЧЕТА СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Как уже было отмечено, квантовомеханический расчет энергии связи и равновесного расстояния в молекуле водорода дал удовлетворительное совпадение с опытными данными. Хорошо совпадает с опытом также расчет момента инерции, частоты собственных колебаний и некоторых других свойств молекулы водорода.

Ряд аналогичных вычислений был проделан и для других простейших двухатомных молекул ( $\text{HeH}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  и др.). Эти вычисления, вследствие большого числа электронов в молекуле, естественно, значительно сложнее, чем для молекулы водорода. Тем не менее они являются вполне удовлетворительными и легли в основу весьма наглядного квантовомеханического обоснования таких свойств ковалентной связи, как числа валентностей у атома и насыщенности химических сил, которая проявляется в известном еще Ломоносову постоянстве состава химических соединений и в стехиометрических соотношениях реакций.

Рассмотрим в качестве примера взаимодействие гелия и водорода. В основном состоянии атома гелия два его электрона находятся в  $1s$  состоянии и имеют антипараллельные спины. Обозначим их номерами 1 и 2. В атоме водорода его единственный электрон находится в состоянии  $1s$ . Обозначим его номером 3:



При сближении атомов  $\text{He}$  и  $\text{H}$  водородный электрон может обмениваться с каждым из электронов гелия. Однако принцип Паули ограничивает возможности такого обмена. Обмен третьего электрона с первым энергетически выгоден по теории Гайтлера и Лондона, но запрещен принципом Паули, так как в одной квантовой ячейке окажутся два электрона с параллельными спинами. Остается, следовательно, только обмен электронов 3 и 2 с параллельными спинами. Но такой обмен, как было установлено выше, приводит к обменному отталкиванию атомов  $\text{He}$  и  $\text{H}$ . Поэтому молекула  $\text{HeH}$  не может образоваться. Аналогичные рассуждения приводят к заключению о взаимном отталкивании двух атомов гелия, молекулы водорода и атома гелия.

Рассмотренные примеры дают возможность понять химическую инертность гелия и других инертных газов и вообще атомов и молекул, содержащих только спаренные электроны. Ту же природу имеет взаимное отталкивание ионов (на малых расстояниях), обладающих электронной оболочкой такой же структуры, как и электронные оболочки инертных газов, например ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ : в силу разноименности зарядов эти ионы притягиваются на больших расстояниях и отталкиваются на малых, когда обменные силы отталкивания, имеющие малый радиус действия, становятся пресобладающими.

Из всего сказанного следует вывод, что антипараллельная установка спинов пары электронов, образующей связь, объясняет насыщенность валентных сил. Обмен с третьим электроном вызывает отталкивание. Такова причина насыщенности.

которая является характерной особенностью ковалентности. Следовательно, число свободных валентностей атома определяется числом электронов с некомпенсированными спинами. Каждый такой электрон может участвовать в одной связи. Поэтому химические свойства, и в частности валентность, определяются не просто внешними электронами атома, а лишь количеством свободных, неспаренных электронов. Роль остальных, спаренных, электронов атома при образовании молекул сводится к частичному ослаблению связи или «разрыхлению» облака связывающих электронов.

Необходимо подчеркнуть, что все перечисленные факты, относящиеся к спинам электронов, хотя и установлены при помощи приближенного квантовомеханического метода, в действительности не связаны с характером данного метода, а выражают истинную природу вещей.

### **ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

Изображение структуры молекулы посредством наглядной структурной формулы является недостаточным. Валентная схема содержит лишь основные атомные связи молекулы и не отражает взаимного влияния атомов, которое во многих случаях бывает очень велико.

В связи с этим в химию были введены понятия о дробных валентностях, о миграции валентностей, о промежуточных структурах и т. д.

Точно так же представление о ковалентной связи не обладает достаточной общностью, и для охвата всего многообразия химических связей были введены понятия о связях ионных, полярных, промежуточных и т. д.

Для отражения этих понятий вводятся различные дополнения в структурные формулы молекул: наряду с валентными черточками применяются пунктирные линии, стрелки, указывающие смещение электронного облака из одной связи в другую, вводятся ионные структуры и т. д.

Квантовая химия в своем развитии в значительной степени опиралась на представления классической химии и, в частности, установила способы написания приближенных волновых функций для отдельных типов структурных формул. Один из таких способов вытекает из приближенного квантовомеханического метода электронных пар, который дает правильное представление о характере распределения электронной плотности, а также о некоторых других физических свойствах молекул.

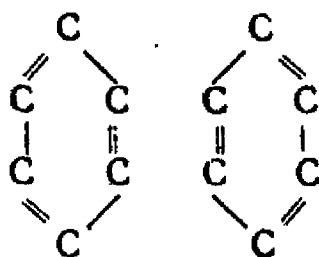
До сих пор рассматривались такие свойства химических связей, которые в одинаковой мере характерны как для простых, так и для сложных молекул. Метод Гайтлера и Лондона, получивший название метода электронных пар, не содержит каких-либо предположений, которые принципиально ограничивали бы применимость его только для простых молекул. Поэтому указанные расчеты и основанное на них истолкование многих представлений в химии, очевидно, можно распространить и на многоатомные молекулы. В этом случае возникает необходимость допущения того, что энергия взаимодействия двух соседних атомов не зависит от окружающих атомов. Это допущение может быть до известной степени обосновано наличием известного эмпирического принципа аддитивности энергий связи. Существо квантовомеханических расчетов свойств химической связи у многоатомных молекул сводится к вычислению соответствующих интегралов, подобных тем, которые имеют место в случае молекулы водорода. Однако эти расчеты уже не дают хороших количественных результатов, они имеют почти всегда чисто качественный или полуколичественный характер. Тем не менее расчеты по методу электронных пар имеют принципиальное значение, поскольку они позволили в значительной степени подойти к пониманию ковалентной связи, ее свойств. Помимо уже рассмотренного вопроса о насыщаемости ковалентной связи и о числе валентностей атома, метод электронных пар позволил выяснить суть валентных состояний атомов, направленности валентностей и других свойств химической связи.

Отличительной особенностью метода электронных пар является учет двух или более структур, не отвечающих каким-либо действительным состояниям молекулы и играющих чисто вспомогательную роль при расчете. Для молекулы  $H_2^+$  такими вспомогательными структурами являются  $H_a + H_b^+$  и  $H_a^+ + H_b$ , а для молекулы  $H_2$  — структуры  $H_a(1) + H_b(2)$  и  $H_a(2) + H_b(1)$ , каждая из которых описывается своей волновой функцией (см. стр. 186 и 191). В случае более сложных молекул, наряду со структурами, связанными с неразличимостью электронов или ядер, необходимо учитывать также структуры, отвечающие различному распределению химических связей между атомами в молекуле. Для нахождения этих структур обычно пользуются валентными схемами, в которых каждая пара атомов с антипараллельными спинами электронов соединяется черточкой. Квантовая механика показывает, что если в молекуле имеется  $n$  электронов, способных принимать участие более чем в одной химической связи (такие связи называют нелокализованными), то для нее возможно опре-

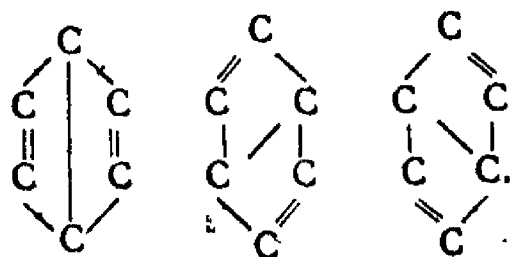
деленное число различных независимых, или канонических, валентных схем, равное

$$\frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)! \left(\frac{n}{2} + 1\right)!},$$

Например, в бензоле, кроме электронов, занятых в локализованных  $\sigma$ -связях, имеется еще шесть  $\pi$ -электронов, участвующих в образовании нелокализованных связей. Следовательно, для молекулы бензола, согласно предыдущей формуле, мы имеем пять независимых валентных схем. Их обычно изображают в виде двух структур Кекуле:



и трех структур Дьюара:



В нулевом приближении метода электронных пар каждая валентная схема описывается некоторой волновой функцией  $\psi_i$ , а полная волновая функция, отвечающая данному состоянию молекулы, представляет собой линейную комбинацию функций  $\psi_i$ ,  $\psi = \sum c_i \psi_i$ .

С помощью валентных схем в нулевом приближении метода электронных пар было рассмотрено большое число соединений различных классов. На основе этого метода было получено объяснение существования многочисленных соединений, которые не могут быть изображены обычными структурными формулами.

Большим преимуществом нулевого приближения метода электронных пар является наглядность, которая отсутствует во всех более точных методах или более точных приближениях этого метода и которая иногда позволяет правильно интерпретировать опытные факты без проведения весьма сложных расчетов.

Приведем некоторые результаты приближенных расчетов.

Выше было показано, что в рамках теории Гайтлера и Лондона валентность атома должна определяться числом его непарных электронов. Такое представление о валентности оказывается весьма плодотворным для выяснения различных особенностей химических связей. Случаи, когда формальное применение этого представления приводит к противоречию фактам, способствуют дальнейшему углублению наших знаний о природе химической связи.

Покажем это на примере элементов второго периода таблицы Менделеева. Квантовохимическое рассмотрение распределения электронов (принцип Паули) в сочетании со спектроскопическими данными (правило Гунда) приводит к выводу, что элементы второго периода обладают таким количеством неспаренных электронов во втором слое:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1	0	1	2	3	2	1	0.

В соответствии с теорией Гайтлера и Лондона эти цифры вместе с тем указывают и на величину валентности соответствующего элемента. В некоторых случаях так оно и есть. Однако в целом ряде случаев теоретические валентности меньше экспериментальных. В самом деле, бериллий фактически двухвалентен, бор — трехвалентен, а углерод, как правило, четырехвалентен. Сущность этого расхождения между теорией и опытом заключается в том, что под валентностью понимают способность атома вступать во взаимодействие с определенным количеством других атомов, а при определении валентности элементов второго периода было предположено, что свободные атомы, вступая в химическую связь, остаются в тех же состояниях. В действительности для понимания валентности недостаточно распределить электроны в свободном атоме по возрастающей энергии и подсчитать число неспаренных электронов. Необходимо принять во внимание те изменения энергии, которые возникают при образовании химической связи.

Развивая теорию Гайтлера и Лондона, Слэтер, Полинг и др. пришли к выводу, что атом в составе молекулы может, а в целом ряде случаев должен находиться в иных валентных состояниях, чем в свободном виде. Для этого достаточно предположить, что при образовании химического соединения с участием таких атомов, как Be, B, C и др., оба спина замкнутой пары внешних электронов у этих атомов становятся параллельными, что должно быть сопряжено с возбуждением одного из спаренных электронов, переходом в ближайшее энергетическое состояние. Следовательно, по существу происходит

возбуждение валентности в процессе химического взаимодействия.

Как показывают данные спектроскопических, магнитных и других исследований, такое возбуждение электронов имеет место, и в действительности основное состояние таких молекул, как  $\text{BeO}$ ,  $\text{BCl}_3$ , молекул органических соединений углерода происходит из возбужденного состояния атомов. Например, из спектроскопических данных известно, что на возбуждение одного из спаренных электронов атома  $\text{C}$  требуется затратить около 161,5 ккал/моль. Казалось бы, такое возбуждение углерода, перевод его в четырехвалентное состояние энергетически невыгодно и поэтому не осуществляется. Однако всесторонний подход к этому вопросу приводит к противоположному выводу. Дело в том, что в новом, возбужденном состоянии атом углерода способен образовать уже не две, а четыре химические связи. Если считать, например, что энергия связи  $\text{C—H}$  равна  $1/4$  от энергии, нужной для диссоциации молекулы метана  $\text{CH}_4$  на свободные атомы, а последняя равна 374 ккал/моль, то на долю связи  $\text{C—H}$  приходится  $374 : 4 = 93$  ккал/моль. Следовательно, образование двух новых связей приводит к дополнительному выделению 186 ккал/моль, что превосходит затрату энергии на возбуждение электрона на 24,5 ккал/моль. Отсюда ясно, что переход углерода в четырехвалентное состояние энергетически выгоден. Подобные соображения объясняют свойства  $\text{Be}$ ,  $\text{B}$  и других элементов.

Итак, валентность, т. е. способность вступать в химические соединения, может отсутствовать у атома в основном состоянии и появляться в результате возбуждения, т. е. при затрате энергии. Таким же путем можно легко объяснить переменную валентность целого ряда элементов.

Идея возбуждения валентности дает весьма простое и наглядное истолкование целого ряда особенностей химических связей.

#### Направленность валентных взаимодействий

Рассмотренный квантовохимический метод решения задачи молекулы водорода известен так же, как метод направленных валентностей. Он дает объяснение давно известному факту, что валентные связи направлены определенным образом в пространстве. В настоящее время в результате многочисленных экспериментальных исследований геометрической структуры молекул установлено, что наряду с молекулами прямой и плоской формы встречаются треугольные и пирамидальные молекулы, молекулы тетраэдрической формы, зигзагообразные, цепочечные, кольчатые формы молекул и т. д. Объяснение этого многообразия молекулярных форм было получено на основе квантовой механики.

О пространственном строении молекул, обусловленном направленностью валентных связей, может идти речь в случае молекул с числом атомов, больше двух, т. е. начиная с трехатомных молекул. Однако весьма важным результатом квантовомеханического изучения молекулы водорода является вывод о том, что при образовании связи между водород-

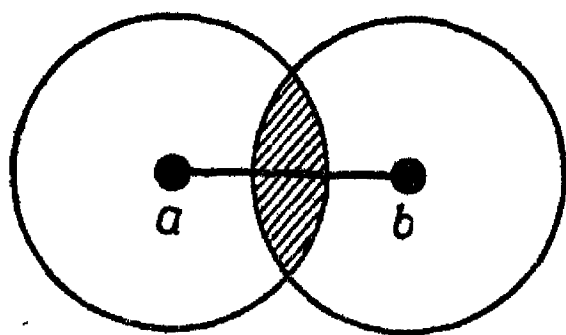


Рис. 68. Форма перекрывания электронных облаков  $s$ -состояний.

ными атомами электроны с противоположными спинами стремятся концентрироваться в пространстве между ядрами, обуславливая их притяжение друг к другу (см. стр. 192 и следующие). При этом осуществляется максимальное перекрывание облаков двух связующих электронов. Чем больше перекрывание, тем больше плотность заряда между ядрами, тем сильнее стягиваются атомы. Опираясь на

этот вывод теории электронных пар, Полингом было высказано предположение, что электрон образует связь в том направлении, в котором расположена наибольшая часть его облака. Поэтому для выяснения пространственной структуры многоатомных молекул необходимо знать пространственное распределение плотности облака тех электронов, которые принимают участие в образовании химических связей.

При этом следует иметь в виду, что в многоэлектронном атоме в химической связи могут принимать участие электроны, находящиеся в различных состояниях, отличающихся друг от друга распределением электронного облака в пространстве. Для дальнейших рассуждений существенной является лишь форма электронного облака и потому принято характеризовать его распределение в атоме не семейством кривых постоянной плотности, а лишь одной кривой, расположенной в плоскости, проходящей через ядра взаимодействующих атомов.

Как известно, облака  $s$ -электронов обладают сферической симметрией и могут схематически рассматриваться как шарообразные. В силу этого  $s$ -электроны образуют связи одинаково охотно во всех направлениях, т. е. не проявляют направленной валентности. Так как в атоме водорода электрон находится в  $s$ -состоянии, то химическую связь атомов в молекуле водорода можно изобразить двумя перекрывающимися окружностями с центрами в ядрах  $a$  и  $b$  (рис. 68). Заштрихованная область указывает перекрывание электронных плотностей. Очевидно, величина наложения в этом случае зависит лишь от величины расстояния между ядрами.

Совсем иную картину наложения мы имеем для  $p$ -электронов. Их облака не обладают сферической симметрией, т. е. плотность облака на одном и том же расстоянии от ядра неодинакова в разных направлениях. Облако каждого  $p$ -электрона состоит как бы из двух «яйцеобразных» частей, соприкасающихся заостренными концами. При этом в

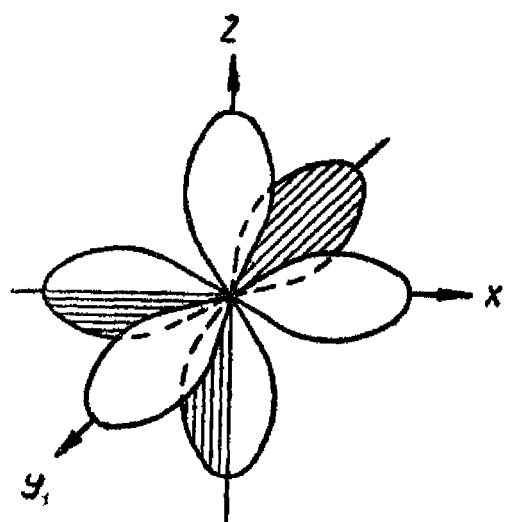


Рис. 69. Форма и распределение облаков трех  $p$ -электронов.

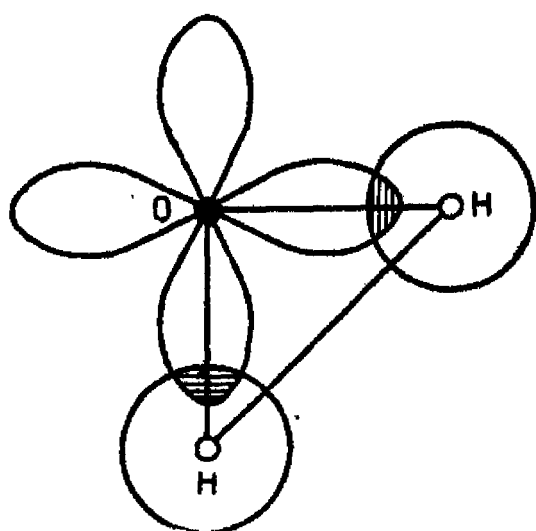


Рис. 70. Направление валентностей атома кислорода в молекуле воды.

пределах одного энергетического уровня данного атома каждое из трех  $p$ -облаков сконцентрировано вдоль одной из трех осей, образующих прямоугольную систему координат (рис. 69). Следовательно, степень перекрывания электронных плотностей в этом случае будет зависеть не только от расстояния между атомными ядрами, но и от направления, в котором сближаются атомы. Естественно, что связь атомов будет осуществляться в том направлении, где обеспечивается максимальное перекрывание электронных плотностей, образующих пару. Поэтому у атома с валентными электронами в состояниях  $p$ , а также  $d$  появляются определенные направления, вдоль которых образование химической связи наиболее выгодно энергетически. Так объясняется направленность валентностей, взаимной ориентацией которых в основном и обусловлена форма образующихся молекул.

Рассмотрим несколько примеров. Валентное состояние атома кислорода, обладающего двумя валентными  $p$ -электронами, изобразится на рисунке двумя взаимно перпендикулярно ориентированными восьмерками. Другими словами, две валентности атома кислорода направлены под прямым углом, как показано на рис. 70. Присоединение атомов водорода произойдет вдоль направления восьмерок, в результате чего возникнет треугольная форма молекулы воды. Это заключение полностью подтверждается опытом, согласно которому моле-

кула  $\text{H}_2\text{O}$  имеет форму равнобедренного треугольника с углом  $\text{H—O—H}$ , равным  $105^\circ$ . Подобную форму имеет и аналог воды — сероводород, с углом  $\text{H—S—H}$ , равным  $92^\circ 20'$ .

Дальнейшие рассуждения показывают, что молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  и его аналогов  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  должны иметь форму четырехгранника, в одном из углов которого расположен атом азота или его аналога, а в трех остальных углах, образующих равносторонний треугольник, находятся атомы водорода. Три  $p$ -валентности атома азота и его аналогов направлены от ядра в трех взаимно перпендикулярных направлениях, как следует из рис. 69, и вдоль каждого из этих направлений присоединяется по атому водорода. Эксперимент подтверждает эту модель с углами  $\text{H—N—H}$ , несколько превышающими  $90^\circ$ .

Тот факт, что в рассмотренных молекулах угол между одинаковыми связями в большинстве случаев больше  $90^\circ$ , объясняется взаимным отталкиванием электронов с параллельными спинами, принадлежащих различным атомам в молекуле.

Квантовая механика дает весьма убедительное объяснение и других форм пространственного направления валентностей у атомов второй, третьей и четвертой групп периодической системы. Это является яркой иллюстрацией вклада, который квантовая механика внесла в учение о пространственном строении молекул, дав физическое обоснование многих важных положений стереохимии.

### Метод молекулярных орбит

Метод электронных пар, являющийся одним из возможных путей подхода к проблеме химической связи, не исчерпывает всех возможностей квантомеханической теории. Ограниченность этого метода прежде всего видна из существования связей, обеспечиваемых неспаренными электронами. Например, в молекулярном ионе водорода  $\text{H}_2^+$  связь осуществляется одним электроном и обладает довольно большой прочностью. Связь в молекуле кислорода  $\text{O}_2$  осуществляется одной парой электронов с антипараллельными спинами и одной парой с параллельными спинами (о чем свидетельствуют магнитные свойства  $\text{O}_2$ ). Во многих случаях связь осуществляется тремя электронами. Существуют и другие типы связей, не укладывающиеся в рамки теории электронных пар (в нулевом приближении этого метода), как и факты химической устойчивости молекул с нечетным числом электронов, подобных  $\text{NO}$  и  $\text{ClO}_2$ , или устойчивости свободных радикалов, таких, как трифенилметил  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  и т. д.

Указанные недостатки теории электронных пар устранены в другом способе рассмотрения проблемы химической связи; который развивался параллельно с методом Гайтлера—Лондона и был назван методом молекулярных орбит. Его разрабатывали Мулликен, Гунд, Герцберг и Леннард-Джонс.

В методе молекулярных орбит задачу молекулы решают аналогично задаче атома. Подобно тому, как волновая функция атома составляется из функций, описывающих электронные состояния в центральном поле, волновая функция молекулы составляется из одноэлектронных волновых функций в поле двух или нескольких центров. Нахождение состояний электронов в молекуле сводится к решению волнового уравнения для молекулы и к вычислению ее энергии. Однако точное решение волнового уравнения для молекул с несколькими электронами практически невозможно, и поэтому прибегают к приближенным методам решения этой задачи.

Представим два атома водорода на значительном расстоянии друг от друга. При этом состояние электронов в атомах характеризуется волновыми функциями  $\psi_a(1)$  и  $\psi_b(2)$ . При сближении атомов состояние электронов изменяется. Но при достаточно больших расстояниях между атомами, пренебрегая взаимодействием электронов, это измененное состояние приближенно может быть описано функциями  $\psi_1 = c_1 \psi_a(1) + c_2 \psi_b(1)$  и  $\psi_2 = c_1 \psi_a(2) + c_2 \psi_b(2)$ , показывающими, что как первый, так и второй электрон могут быть независимо и у ядра  $a$  и у ядра  $b$ . Состояние молекулы в целом описывается функцией:

$$\psi = [c_1 \psi_a(1) + c_2 \psi_b(1)][c_1 \psi_a(2) + c_2 \psi_b(2)],$$

характеризующей вероятность найти одновременно оба электрона в поле двух ядер. Раскрывая скобки, получаем:

$$\psi = c_1 c_2 [\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2)] + c_1^2 \psi_a(1) \psi_a(2) + c_2^2 \psi_b(1) \psi_b(2). \quad (\text{VII. 28})$$

Сравнивая это выражение с аналогичным (VII. 21) из теории Гайтлера и Лондона, мы видим, что волновая функция, вычисляемая по методу молекулярных орбит, кроме членов, отвечающих пребыванию одного электрона у ядра  $a$  и другого у ядра  $b$ , содержит еще два члена. Они отвечают нахождению обоих электронов у одного или другого ядра, т. е. описывают два возможных ионных состояния молекулы:  $\text{H}^-\text{H}^+$  и  $\text{H}^+\text{H}^-$ .

Таким образом, метод молекулярных орбит придает такое же значение ионным состояниям молекулы, как и гомеопольному состоянию. Однако значение ионных состояний

надо считать преувеличенным, ибо в действительности электроны взаимно отталкиваются и вероятность найти оба электрона у одного атома в таких молекулах, как  $H_2$ , крайне мала.

Дальнейший ход решения аналогичен уже разобранному нами в теории Гайтлера—Лондона и приводит к двум решениям и к двум значениям энергии молекулы. Одно из них отвечает состоянию *связывающего* электрона, т. е. увеличению плотности электронного облака в промежутке между ядрами, что усиливает взаимное притяжение атомов. Другое решение отвечает состоянию *разрыхляющего* электрона, т. е. пониженной вероятности нахождения его между ядрами, что означает стремление электрона перейти на атомную орбиту и понижение устойчивости молекулы.

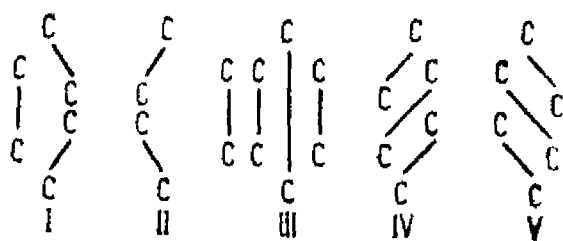
Применение метода молекулярных орбит к многоатомным молекулам дает те же результаты относительно пространственного расположения атомов, что и метод Гайтлера—Лондона. Следовательно, метод молекулярных орбит содержит в себе черты направленной валентности, хотя в нем и нет идеи о локализованных связях между парами атомов, так как молекулярные одноэлектронные функции состояются из одноэлектронных функций всех соединяющихся атомов. Метод молекулярных орбит оказался несостоятельным так же и в объяснении насыщенности химических сил.

Он так же, как и метод локализованных электронных пар, плохо передает количественную сторону явления, но имеет и известное преимущество перед ним. Данный метод убедительно объясняет химическую связь в молекулах с нечетным числом электронов типа NO, ибо он не предусматривает необходимости спаривания электронов. Два неспаренных электрона в молекуле могут иметь в некоторых случаях более низкую энергию, находясь порознь на разных орбитах. На молекулярных орбитах можно разместить любое, в том числе и нечетное, число электронов так, что само по себе существование молекул типа NO не представляется необычным.

В заключение можно сделать вывод, что оба метода — метод электронных пар и метод молекулярных орбит — являются односторонними и поэтому недостаточными. Ограниченность их заключается в том, что первый метод, исключаящий возможность одновременного нахождения двух электронов у одного ядра, недооценивает роль ионных состояний молекулы, в то время как второй метод, не учитывающий взаимного отталкивания электронов, переоценивает ионные состояния молекулы. Более точное решение задачи заключается по-видимому в выборе такой волновой функции, которая включала бы в себя как атомную, так и ионную составляющие.

Развитию теории строения молекул до недавнего времени мешала порочная теоретическая концепция, известная под названием *теории электронного резонанса*.

Эта теория возникла в 1932—1934 гг. в результате работ Полинга и его учеников. Кам мы отмечаем выше, волновая функция многоатомной молекулы должна учитывать все возможные комбинации в распределении электронов по атомам. При этом волновая функция состоит из ряда слагаемых, каждому из которых отвечает такое распределение электронных спинов между атомами, при котором антипараллельными спинами обладают электроны вполне определенных пар атомов. Эти слагаемые принято условно изображать графически в виде валентных схем, на которых атомы с антипараллельными электронными спинами соединяются черточками. Так, для бензола волновая функция состоит из пяти слагаемых, которым соответствуют в графическом изображении следующие валентные схемы:



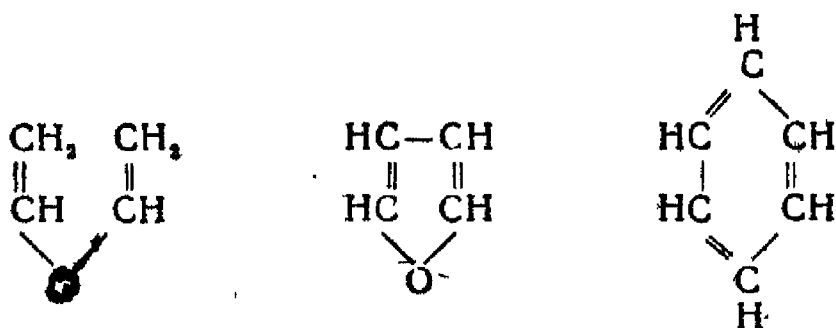
Эти валентные схемы Л. Полинг назвал *резонансными структурами*.

Итак, можно заключить, что резонансные структуры представляют собой отдельные моменты, отдельные стороны единого реального целого — сложного внутримолекулярного движения электронов. Однако вскоре после введения валентных схем Л. Полинг и др. начали изображать их в виде структурных формул Кекуле и Дьюра, утверждая, что сосуществование, наложение структур определяет состояние реальной молекулы, ее химические свойства. Больше того, Л. Полинг стал выдвигать задачу экспериментального обнаружения отдельных структур. В этом и заключается главная методологическая и физическая ошибка создателей теории резонанса, поскольку резонансные структуры существуют реально лишь в своем единстве и не могут быть физически изолированы, без разрушения молекулярной структуры.

Столь же порочным в теории резонанса был произвол в конструировании и сочетании резонансных структур при конкретных расчетах молекул. Возникая в результате внутримолекулярного движения электронов, резонансные структуры, естественно, имеют различный статистический вес, что не

учитывает «теория резонанса», придавая всем им равное значение.

По своей идеологической сущности весьма близко к «теории резонанса» стоит и так называемая *теория мезомерии*, предложенная Ингольдом. Изучение молекул с сопряженными связями, таких, как бутadiен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,



и др.

дивиниловый эфир,      фуран,      бензол,

показывает, что в них происходит взаимное влияние атомов одного порядка, чем в соединениях с простыми связями. Влияние заместителей друг на друга в таких молекулах зависит от того, в каком положении относительно друг друга они находятся. Хорошо известно, что взаимное влияние атомов в бензольном кольце резко сказывается при орто- и пара-положении влияющих друг на друга атомов или групп атомов и слабее при мета-положении. Это видно хотя бы из того, что в орто- и пара-нитрохлорбензоле атомы хлора весьма склонны к реакциям обмена, в то время как в мета-нитрохлорбензоле атом хлора малоподвижен. Эта особенность молекул с сопряженными связями проявляется и в других свойствах: в дипольных моментах, в константах диссоциации и др. Такая специфичность взаимного влияния атомов в молекулах с сопряженной связью по сравнению с молекулами с простыми связями называется *эффектом сопряжения*.

Для объяснения этого эффекта, получившего название *эффекта мезомерии*, Ингольд, так же как и Полинг, пытается действительное реальное состояние молекулы определить и изучить через посредство фиктивных, умозрительных, никогда не осуществляющихся самостоятельно в реальной молекуле «невозмущенных структур». Таким образом, в теории мезомерии допускается точно такая же абсолютизация «невозмущенных структур», как и «резонансных структур» в теории резонанса.

В результате критического анализа физической и философской сущности порочных сторон теории резонанса и мезомерии на страницах печати, главным образом советской, в настоящее время они перестали претендовать на роль теории химического строения.

Ряд зарубежных химиков и физиков также выступили с критикой «теории резонанса». Среди них известный английский химик Г. Тейлер и видный английский специалист по квантовой химии К. Коулсон. После этой критики Л. Полинг отказался от ряда неправильных положений, ранее им выдвигавшихся. Вместе с тем необходимо отметить, что часть зарубежных (главным образом американских) химиков до сих пор продолжает оставаться на позициях «теории резонанса».

Дальнейшее развитие теории строения органических молекул должно опираться на учение А. М. Бутлерова. Оно должно в первую очередь определяться потребностями практики строительства коммунизма. К числу важнейших задач, стоящих в настоящее время перед химиками, относятся задачи создания новых синтетических материалов и веществ с заданными свойствами, усовершенствование способов управления химическими процессами и их интенсификация, изыскание путей рационального использования химического сырья и т. д. Их решение связано с решением теоретических проблем и в первую очередь проблем теории химического строения. Узловыми же проблемами теории химического строения по-прежнему являются проблемы, поставленные А. М. Бутлеровым в его учении о химическом строении вещества.

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ломоносов М. В. Элементы математической химии. Полное собрание сочинений, т. 1, стр. 65. Изд. АН СССР, 1950.
2. Ломоносов М. В. О составляющих природные тела нечувствительных физических частицах, в которых заключается достаточное основание частных качеств. Полное собрание сочинений, т. 1, стр. 279, Изд. АН СССР, 1950.
3. Бутлеров А. М. Современное значение теории химического строения. Избранные работы по органической химии, стр. 410, Изд. АН СССР, 1951.
4. Бутлеров А. М. Химическое строение и «теория замещения». Избранные работы по органической химии, стр. 436, Изд. АН СССР, 1951.
5. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. Физматгиз, 1959.
6. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. Изд. АН СССР, 1955.
7. Раковский А. В. Введение в физическую химию, ГОНТИ, 1938.
8. Бродский А. И. Физическая химия, т. 1. Госхимиздат, 1948.
9. Татевский В. М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах, М., 1953.
10. Сыркин Я. К. и Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, 1946.
11. Полинг Л. Природа химической связи. Госхимиздат, 1947.
12. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949.
13. Состояние теории химического строения в органической химии. Изд. АН СССР, 1954.
14. Дебай П. Полярные молекулы, ГОНТИ, 1931.
15. Стюарт Г. Структура молекул, ОНТИ, 1937.
16. Чулановский В. И. Введение в молекулярный спектральный анализ. М., 1950.
17. Веселов М. Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. М., 1962.
18. Годнев И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., 1956.
19. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия, кн. 1. ИЛ, 1962.
20. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, 1962.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аддитивность молекулярных ре-  
 фракций 58—60  
   — энергий связей 63—67  
 Анализ спектральный молекуляр-  
 ный 147—151  
   — рентгеноструктурный 21—25  
   — электроноструктурный 26—27  
 Атомный фактор 22, 24  
 Валентность 8, 12  
 Валентные углы 15, 19, 20, 28—31  
 Векторная модель молекулы (ди-  
 польная) 52—53  
 Ветвь *R* 114—115, 138—140  
   — *P* 114—115, 138—140  
   — *Q* 140  
 Взаимодействие дисперсионное  
 156—159  
   — индукционное 155  
   — междумолекулярное 152—159  
   — ориентационное 154—155  
 Влияние взаимное 9, 11, 54  
 Возбуждение валентности (ва-  
 лентных состояний) 200—201  
 Волна световая 21  
   — рентгенова 21  
   — электронная 26  
 Волчок асимметричный 93  
   — симметричный 93  
   — сферический 93  
 Вращение свободное 34—36, 55—57  
   — заторможенное 34—35, 55,  
     116, сл.  
   — молекул 70, 79, 92  
 Граница преддиссоциации 142  
   — схождения полос 104, 121,  
     126—127, 132—136  
 Диполь электрический 39, сл.  
 Дипольный момент 19, 37, 40, 46—  
 57, 106, 128, 154, 179  
   — — наведенный (индуциро-  
     ванный) 40, сл., 75, 154,  
     156, 174  
   — — переходной (псевдомо-  
     мент) 128  
 Диссоциация молекулы 133  
 Диффузия спектров 140—143  
 Диэлектрики 38 и сл.  
 Диэлектрическая проницаемость  
 38 и сл., 43, 44  
 Жесткий ротатор 79, 92  
 Излучение 5, 23—26  
 Изомерия 9, 16  
   — оптическая 17, 35  
   — поворотная 56, 116—118  
   — цис-транс 34—36, 56, 116  
 Изотопический эффект 86, 106, сл.  
 Инкремент рефракции 58  
 Интеграл кулоновский 188, 191  
   — обменный 188, 191  
   — перекрытия 188, 191  
 Кант полосы 69, 140  
 Колебания ангармонические 98, сл.  
   — валентные 77, 110  
   — гармонические 93  
   — деформационные 77  
   — молекул двухатомных 93  
   — — многоатомных 108—111  
   — характеристические 110  
 Константа ангармоничности 96  
   — молекулярная 20  
 Коэффициент упругости 94, 107  
 Метод молекулярных орбит 204—  
 206  
   — электронных пар 198—199  
 Мультиплетность электронных  
 уровней (состояний) 120, сл.  
 Направленность валентностей 12,  
 15, 19, 28—31, 201—204  
 Напряженность поля 40 и сл.  
 Нейтронография 27  
 Нулевая линия 114, 123—128  
   — полоса 128, 131  
 Обертон 103  
 Облако электронное 28, 188, 193  
 Обмен электронов 192  
 Оператор Лапласа 80  
 Орбита электрона разрыхляющая  
 206  
   — — связывающая 206  
 Орто-водород 91—92  
 Осциллятор ангармонический 98—  
 100

- гармонический 94, 95, 97
- Пара-водород 91—92
- Перекрытие электронных облаков 280—282
- Плотность электронная 188, 192
- Поляризация вещества 38—45
  - деформационная 38, 40, 47, 50
  - молекулярная 42 и сл., 50
  - ориентационная 39, 47, 50
  - электронная 40, 43 и сл., 50, 174
  - ядерная 40, 43 и сл.
- Поляризуемость 12, 40, 42, 43, и сл., 57
- Полярность молекул 51 и сл.
  - связей 12, 51 и сл.
- Правила отбора 82—83, 124
- Предиссоциация 140—143
- Принцип Франка—Кондона 129—132
- Рассеяние света (излучения) 21—27, 73
  - электронов 26—27
- Расстояния межатомные 14, 19, 20, 21—27, 31—33, 131
  - — равновесные 131
- Резонанс электронный 13, 66, 207—208
- Рефракции атомные 58—59
  - ионные 58
- Рефракция молекулярная 43, 57—60
- Связь водородная 151, 162—168
  - гомеоплярная (ковалентная) 18, 20, 172, 173
  - донорно-акцепторная 167
  - ионная 20, 170, 172, 173, 174, сл.
  - координационная 171
  - семиполярная 181
- Силы валентные 152
  - дисперсные 156, 159
  - индукционные 155, 159
  - междумолекулярные (Ван-дер-Ваальса) 12, 153—159
  - ориентационные 154, 159
- Симметрия вращательных уровней 88
  - молекул 34, 52, 92, 106
- Соединения междумолекулярные 160—162
- Спектр вращательно-колебательный 71, 111—116
  - вращательный 71, 79—93
- инфракрасный 69, 72, 96
- колебательный 71, 93—108
- комбинационного рассеяния 73—77
- молекулярный 68, сл., 78
- полосагый 68, сл.
- ультрафиолетовый 69
- сплошной 69, 132, 140, сл.
- электронный 118—143
- Спин электрона 89, 193
  - ядерный 90, сл.
- Статистический вес 90, 144, 146
- Статистическая сумма 144—146
- Теория гомеоплярной связи 182—195
  - Дебая 46—48
  - Косселя 171—172
  - Клаузиуса-Мосотти 41—43
  - Льюиса 180—182
  - радикалов 7
  - типов 7, 8, 10
  - унитарная 7, 8
  - химического строения 9—12
- Уравнение волновое (Шредингера) 80, 96, 183, сл.
  - Дебая 47
  - Клаузиуса-Мосотти 42
- Фотометрирование 23, 25
- Функция волновая атома водорода 184, сл.
  - — иона молекулы водорода 186, 188
  - — молекулы водорода 190, сл.
  - Морзе 98, 101
- Характеристические частоты 111, 148
- Частота колебаний 21, 95, 178
- Чередование интенсивностей 89
- Число квантовое 119, сл.
  - — вращательное 81, сл.
  - — колебательное 97, сл.
- Энергия возбуждения 119
  - вращения 70, 79, 81, 121
- гармонического осциллятора 95, 97
  - диссоциации 61—63, 65, 101, 119, 132—138, 176—178
  - квазиупругая 174
  - колебательная 70, 96, 97, 99, 121
  - — нулевая 100, 124
  - кулоновская 188, 191
  - молекулы 61, 63, 66
  - обменная 188, 195
  - связи 12, 63—67, 105

## О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие . . . . .	3
Глава I. Введение . . . . .	5
Глава II. Геометрическая конфигурация и межатомные расстояния в молекулах . . . . .	14
Межатомные расстояния и углы между связями в молекулах .	15
Современные физико-химические методы исследования геометрической конфигурации и межатомных расстояний в молекулах	21
Закономерности в геометрической конфигурации и межатомных расстояниях . . . . .	28
Геометрия молекулы и внутреннее вращение в молекулах . .	34
Глава III. Электрические свойства молекул . . . . .	37
Поляризация вещества в постоянном и переменном электрическом поле . . . . .	38
Постоянный дипольный момент молекулы . . . . .	46
Измерение дипольных моментов . . . . .	48
Дипольные моменты и химическое строение молекул . . . .	51
Дипольные моменты и взаимное влияние атомов . . . . .	54
Дипольные моменты и заторможенное внутреннее вращение в молекулах . . . . .	55
Молекулярная рефракция . . . . .	57
Глава IV. Термохимический метод исследования энергетических свойств молекулы . . . . .	61
Энергия многоатомной молекулы . . . . .	61
Закономерности в теплотах образования молекул органических соединений и принцип аддитивности энергии связей . . . .	63
Глава V. Спектроскопия молекул . . . . .	68
Экспериментальные методы молекулярной спектроскопии . .	68
Основные результаты изучения спектров молекул в ультрафиолетовой видимой и инфракрасной областях и их принципиальная интерпретация (68). Метод комбинационного рассеяния света (73).	
Вращательные спектры и энергетические уровни молекул . .	79
Вращение и вращательные спектры двухатомных молекул согласно классической теории и квантовой механике (79). Правила отбора (82). Определение постоянных вращательных термов и межатомных расстояний двухатомных молекул из вращательного спектра (83) Эффект изотопии (86). Влияние ядерного спина (88). Вращение многоатомных молекул (92).	
Колебательные спектры и колебательные уровни энергии молекул . . . . .	93
Классическая и квантовомеханическая теория колебательных спектров двухатомных молекул (93). Ангармоничность колебаний. Функция Морзе (98). Определение постоянных колебательных термов двухатомных молекул и энергии	

диссоциации из колебательных спектров (102). Эффект изотопии (106). Колебания многоатомных молекул (108).	
Вращательно-колебательные спектры и уровни энергии молекул	111
Заторможенное внутреннее вращение в многоатомных молекулах и спектроскопическое исследование поворотной изомерии (116).	
Электронно-колебательно-вращательные спектры молекул	118
Систематика электронных уровней молекул (119). Электронно-колебательно-вращательные спектры молекул (121).	
Грубая колебательная структура электронно-колебательно-вращательных спектров (122). Распределение интенсивностей электронных полос (128). Принцип Франка—Кондона (129). Определение энергии диссоциации из электронно-колебательно-вращательных спектров молекул (132). Вращательная структура электронных спектров (138). Преддиссоциация и диффузные спектры (140).	
Приложения молекулярной спектроскопии	143
Вычисления термодинамических величин (143). Применение молекулярной спектроскопии для химического анализа (147).	
<b>Глава VI. Междумолекулярное взаимодействие</b>	152
Природа междумолекулярных сил	153
Междумолекулярные соединения	160
Водородная связь	162
<b>Глава VII. Теория химической связи атомов в молекуле</b>	169
Электронные теории химической связи атомов	170
Ионные молекулы	174
Атомные молекулы	179
Теория гомеоплярной химической связи	182
Теория молекулярного иона водорода $H_2^+$ (182). Теория молекулы водорода $H_2$ (189).	
Результаты квантовомеханического расчета свойств химической связи в двухатомных молекулах	195
Приближенные методы квантовохимического расчета некоторых физико-химических свойств многоатомных молекул	197
Метод электронных пар (198). Валентные состояния атомов (200). Направленность валентных взаимодействий (201). Метод молекулярных орбит (204).	
О так называемой «теории резонанса»	207
<b>Л и т е р а т у р а</b>	210
<b>Предметный указатель</b>	211

Редактор Ю. Л. Котляров  
Технический редактор Т. В. Саранюк  
Корректор С. Я. Михайленко

---

*Зиновий Самуилович Друтман.*  
Строение молекул.

---

БГ 08764. Сдано в набор 21 VII. 1962 г. Подпи-  
сано к печати 30. XI. 1962 г. Формат 60х90<sup>1/16</sup>.  
Бум. л. 67<sup>5</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 12,5. Тираж  
3000. Цена 38 коп.+переплет 10 коп. Зак. 525.

---

Типография издательства ЛГУ  
Львов, Университетская, 1