

§ 41. Двухатомные молекулы

Простейшими молекулами являются двухатомные молекулы, представляющие устойчивое соединение двух одинаковых или различных атомов. Мы лишены возможности подробно разобрать вопрос о природе сил, приводящих к образованию молекул из свободных атомов, а также детально описывать движение атомов в молекулах. Поэтому мы ограничимся лишь самой поверхностной характеристикой молекул, приведя только те сведения, которые нам понадобятся для дальнейшего. (Теории молекул посвящена гл. X ч. V.)

На рис. 53 изображена типичная кривая, представляющая энергию взаимодействия электронных оболочек атомов как функцию расстояния между ними. Потенциальная энергия взаимодействия имеет минимум в некоторой точке, обозначенной буквой r_0 . Вправо от нее на больших расстояниях тангенс угла наклона кривой, а следовательно, и сила взаимодействия положительны. Это означает, что атомы притягиваются друг к другу. Слева от точки, в области, где электронные оболочки перекрываются, возникает сильное отталкивание между атомами.

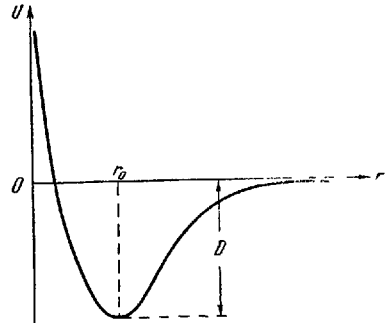


Рис. 53

Таким образом, устойчивому положению равновесия в молекуле отвечает некоторое определенное расстояние между ядрами атомов, которое можно назвать диаметром молекулы (см. табл. 4 на стр. 506). Энергия электронных оболочек $U(r_0)$ имеет минимальное значение. Если расстояние между ядрами изменяется на малую величину x , то энергия молекулы становится равной $U(r_0 + x)$. При малых значениях x ее можно разложить в ряд по степеням x и ограничиться первыми членами разложения:

$$U(r_0 + x) \approx U(r_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} x + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} \frac{x^2}{2} = U(r_0) + x \frac{x^2}{2} \quad (41,1)$$

(в точке минимума первая производная равна нулю, а вторая — положительна). Формула (41,1) показывает, что при отклонении атомов от равновесного положения на них действует квазиупругая сила, возвращающая их в положение равновесия. Из сказанного ясно, что в молекуле, помимо движения электронов в атомных оболочках, возможно еще колебание атомов

около положения равновесия. Кроме того, молекула как целое может вращаться вокруг двух осей, перпендикулярных к прямой, соединяющей ядра.

Таким образом, энергию молекулы можно считать слагающейся из энергии поступательного движения молекулы как целого в пространстве, энергии движения электронов, энергии колебаний и энергии вращения молекулы. Поступательное движение двухатомной молекулы ничем не отличается от поступательного движения одноатомной молекулы. Нас поэтому будет интересовать только внутреннее движение двухатомной молекулы. Ее внутреннюю энергию можно написать в виде

$$\epsilon_{\text{внутр}} = \epsilon_{\text{эл}} + \epsilon_{\text{колеб}} + \epsilon_{\text{вращ}}, \quad (41,2)$$

где $\epsilon_{\text{эл}}$ — энергия движения электронов, $\epsilon_{\text{колеб}}$ — энергия колебаний и $\epsilon_{\text{вращ}}$ — энергия вращения. Внутреннее движение молекулы оказывается квантованным. Энергии $\epsilon_{\text{эл}}$, $\epsilon_{\text{колеб}}$ и $\epsilon_{\text{вращ}}$ принимают дискретный ряд значений. При этом оказывается, что расстояние между соседними уровнями энергии электронов в молекуле $\Delta\epsilon_{\text{эл}}$ гораздо больше расстояния между соседними уровнями энергии колебательного движения $\Delta\epsilon_{\text{колеб}}$. В свою очередь расстоя-

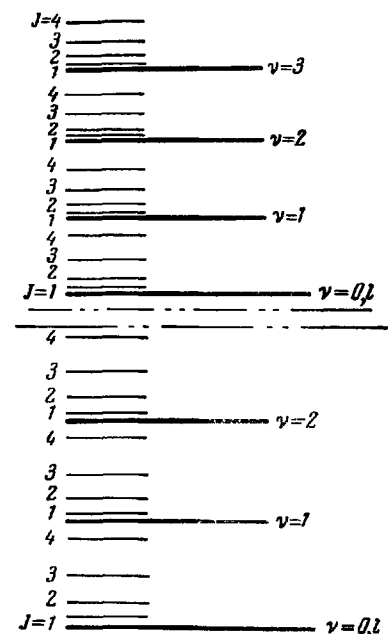


Рис. 54.

ние между соседними уровнями энергии колебательного движения $\Delta\epsilon_{\text{колеб}}$ очень велико по сравнению с расстоянием между соседними уровнями вращательного движения $\Delta\epsilon_{\text{вращ}}$. И так,

$$\Delta\epsilon_{\text{эл}} \gg \Delta\epsilon_{\text{колеб}} \gg \Delta\epsilon_{\text{вращ}}. \quad (41,3)$$

Поэтому энергетические уровни молекулы расположены так, как это схематически показано на рис. 54. На этом рисунке схематически показаны колебательные и вращательные уровни, принадлежащие к двум электронным уровням, l и l' . Расстояние между последними велико и показано штрих-пунктиром в знак того, что оно не может поместиться в масштабе рисунка. Жирные линии отвечают колебательным состояниям с кванто-

выми числами $\nu = 0, 1, 2$. Тонкие линии — разные вращательные уровни с квантовыми числами $J = 1, 2, 3, 4$. Поскольку движение электронов происходит гораздо быстрее, чем движение тяжелых ядер (при колебаниях и вращении молекулы как целого), в первом приближении можно считать, что движение ядер не сказывается на движении электронов.

Далее, если амплитуда колебаний ядер в молекуле достаточно мала, можно пренебречь влиянием колебательного движения на вращение. При малой амплитуде колебаний изменение расстояний между ядрами настолько мало, что соответствующее изменение момента инерции молекулы весьма мало и его можно не учитывать. Вращение будет происходить с неизменным моментом инерции, как будто бы колебаний не происходило. Таким образом, в первом приближении все три вида движения в молекуле можно считать независимыми друг от друга.

Следует заметить, что точность современных методов измерений такова, что для многих целей вычисления, основанные на представлении о независимом вращательном и колебательном движениях, оказываются недостаточно точными. В современной теории приходится учитывать изменение момента инерции молекулы, обусловленное ее колебаниями.

Соседние уровни энергии электронного движения, так же как и уровни энергии в атомах, лежат на расстоянии порядка нескольких электрон-вольт, что соответствует температуре в несколько тысяч градусов. Для того чтобы перевести молекулу с одного уровня электронного движения на другой, ей должна быть сообщена соответствующая энергия. Это возможно только при очень высоких температурах (а также при нетепловых воздействиях на молекулу, например при освещении ее светом, ударе быстрым электроном и т. п.). Обычно, однако, можно считать, что источники возбуждения электронного движения отсутствуют и молекулы находятся на самом низком энергетическом уровне электронного движения. В дальнейшем мы ограничимся исследованием этого случая. Таким образом, при рассмотрении теплового движения молекул электронные уровни энергии вообще можно не принимать во внимание.

Рассмотрим теперь колебательное движение двухатомной молекулы. Колебания обоих ядер около равновесного расстояния можно свести к колебательному движению одной материальной точки с приведенной массой $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Такая материальная точка представляет собой линейный осциллятор, рассмотренный в § 1. При достаточно малой амплитуде колебаний его можно считать гармоническим осциллятором. Энергия гармонического осциллятора принимает дискретный ряд

значений, даваемый формулой (1,18):

$$\epsilon_{\text{колеб}} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

где квантовое число n принимает ряд целочисленных значений: $n = 0, 1, 2, \dots$, ν — классическая частота, связанная с постоянной квазиупругой силы κ и массой осциллятора обычным соотношением

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}.$$

Все уровни осциллятора являются невырожденными, так что каждому значению квантового числа n отвечает вполне определенная энергия $\epsilon_{\text{колеб}}$. Разность энергий между соседними уровнями колебательного движения равна

$$\Delta\epsilon_{\text{колеб}} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - h\nu \left(n - 1 + \frac{1}{2} \right) = h\nu$$

и не зависит от квантового числа n : уровни энергии расположены на равных расстояниях друг от друга.

Согласно правилу частот Бора при переходе системы с одного уровня энергии на другой излучается или поглощается свет с энергией $h\nu$. В квантовой механике показывается, что изменение квантового числа n подчиняется так называемому правилу отбора:

$$\Delta n = \pm 1.$$

Измеряя частоты поглощения или излучения света молекулами, можно определить собственную частоту ν молекулы и найти постоянную квазиупругой силы κ и разности энергий $\Delta\epsilon_{\text{колеб}}$. Значения этих величин для некоторых молекул приведены в табл. 4. Частоты, излучаемые или поглощаемые моле-

Таблица 4

Основные величины, характеризующие свойства двухатомных молекул

Молекула	Расстояние между атомами r_0 , 10^{-8} см	Момент инерции J , 10^{-40} г см ²	Частота колебаний $\frac{\nu}{c}$, см ⁻¹	Вращательная постоянная $\frac{B}{c} = \frac{h}{8\pi^2 J c}$, см ⁻¹	Постоянная квазиупругой силы κ , 10^{-5} дн/см	Энергия диссоциации D , эВ
H ₂ . . .	0,74	0,46	4276	59,35	5,1	4,48
N ₂ . . .	1,10	13,84	2360	2,00	22,2	7,38
O ₂ . . .	1,21	19,13	1580	1,45	11,3	5,08
Cl ₂ . . .	1,99	113,5	565	0,24	3,21	2,47
HC1 . . .	1,27	2,67	2989	10,6	8,65	4,40
CO . . .	1,13	14,37	2169	1,92	18,6	9,61
NO . . .	1,15	16,43	1906	1,68	15,4	5,29

кулами при изменении их колебательного состояния (при фиксированном значении электронной энергии), лежат в инфракрасной области спектра¹⁾ и составляют обычно 100—4000 см⁻¹.

Приведенные формулы для энергии колеблющейся молекулы справедливы лишь в приближении малых колебаний. При большом возбуждении колебаний (например, при высокой температуре) амплитуда их становится не малой и следует учитывать ангармоничные члены в потенциальной энергии.

Рассмотрим теперь вращательное движение двухатомной молекулы. Если пренебречь изменением момента инерции молекулы из-за колебаний, то молекулу можно считать твердым ротатором с моментом инерции $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2$, вращающимся вокруг центра тяжести. Как показывается в квантовой механике (§ 81, ч. V), энергия вращающегося ротатора выражается формулой

$$\epsilon_{\text{вращ}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) = hBj(j+1), \quad (41,4)$$

где j — квантовое число, принимающее целочисленные значения: $j = 0, 1, 2, \dots$, и $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$ — постоянная, называемая вращательной постоянной. При этом оказывается, что состояния ротатора, отвечающие данной энергии вращения, являются $(2j+1)$ -кратно вырожденными (см. § 30 и § 81, ч. V).

При изменении квантовых состояний молекулы квантовое число изменится на величину $\Delta j = \pm 1$. Расстояние между соседними уровнями энергии вращения равно

$$\Delta \epsilon_{\text{вращ}} = \frac{h^2}{4\pi^2 I} (j+1).$$

Наблюдая излучение при переходе между вращательными уровнями, можно определить величину $\Delta \epsilon_{\text{вращ}}$ и, следовательно, момент инерции молекулы I . Значение этих величин для некоторых молекул можно вычислить с помощью табл. 4. Подставляя в выражения для $\epsilon_{\text{вращ}}$ и $\epsilon_{\text{колеб}}$ значения постоянных, приведенных в четвертом и пятом столбцах таблицы, убеждаемся в справедливости предположения о том, что $\Delta \epsilon_{\text{колеб}} \gg \Delta \epsilon_{\text{вращ}}$ ($\Delta \epsilon_{\text{вращ}}$ в 800—1000 раз меньше $\Delta \epsilon_{\text{колеб}}$). Нужно заметить, что на практике редко удается наблюдать переходы молекулы между разными вращательными уровнями при неизменных электронном и колебательном состояниях, так как $\Delta \epsilon_{\text{вращ}}$ столь мало, что соответствующие частоты $\nu = \frac{\Delta \epsilon_{\text{вращ}}}{h}$ лежат в далекой

¹⁾ Нужно заметить, что это не относится к симметричным молекулам типа N_2 и O_2 , у которых таких переходов нет. У этих молекул $\Delta \epsilon_{\text{колеб}}$ определяется из переходов с одновременным изменением электронных состояний.

инфракрасной части спектра, где точность измерений мала. Чаще всего наблюдаются спектры излучения и поглощения молекул в области видимого спектра. Эти спектры возникают при одновременном изменении электронного, колебательного и вращательного состояний молекулы. Излучаемый (или поглощаемый) при этом спектр имеет характер групп близких спектральных линий, сливающихся в слабом спектроскопе в сплошные полосы (полосатый спектр молекул). Происхождение полос легко понять из рис. 53. Пусть, например, переход происходит с верхних на самый нижний уровень. Основная частота излучается при переходе с уровня $2, \nu = 0, j = 1$. Близкие к ней частоты излучаются при переходе с уровня $2, \nu = 1, j = 0$; $\nu = 2, j = 0$ и т. д. Таким образом, при одновременном изменении колебательного, вращательного и электронного состояний молекулы излучается целый ряд частот, лежащих близко друг к другу (поскольку выполнено неравенство (41,3)). Совокупность спектроскопических данных позволила установить положение энергетических уровней для очень большого числа двухатомных молекул.

§ 42. Термодинамические функции двухатомных газов

Теперь мы можем перейти к рассмотрению теплоемкостей и термодинамических функций двухатомных газов, вычисление которых оказалось непреодолимо трудным для классической статистики. Схема вычисления термодинамических функций двухатомных газов ничем не отличается от рассмотренной уже нами схемы вычисления для одноатомных газов. Поскольку молекулы являются тождественными между собой независимыми частицами, функция состояний всего газа, содержащего N молекул, может быть написана в виде

$$Z = \frac{1}{N!} (z)^N. \quad (42,1)$$

Нам требуется найти функцию состояний одной молекулы. Энергию молекулы можно разбить на энергию движения ее как целого в пространстве и энергию внутреннего движения:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{поступ}} + \epsilon_{\text{внутр}}.$$

Поскольку эти два вида движения являются независимыми, число состояний системы, отвечающих энергии ϵ , распадается на число состояний, отвечающих энергии поступательного и внутреннего движений:

$$\Omega = \Omega(\epsilon_{\text{поступ}}) \Omega(\epsilon_{\text{внутр}}).$$