

движение. Оказывается, что ядерный спин существенно влияет на характер вращательных состояний молекул, состоящих из одинаковых атомов. В частности, в зависимости от значения ядерного спина молекулы водорода могут находиться в двух типах вращательных состояний.

В состояниях первого типа, отвечающих суммарному значению спина обоих ядер, равному нулю, вращательное квантовое число  $j$  пробегает ряд четных значений  $j=0, 2, 4, 6, \dots$ . В состояниях второго типа, отвечающих суммарному спину обоих ядер, равному единице, квантовое число пробегает ряд нечетных значений  $j=1, 3, 5, \dots$ .

Молекулы первого типа носят название *параводорода*, а второго — *ортоводорода*. Между орто- и параводородом в обычных условиях не существует переходов, так что газ как целое нужно считать смесью двух различных модификаций.

Это обстоятельство существенно отражается на виде вычисленных термодинамических функций<sup>1)</sup>.

## § 45. Многоатомные молекулы

Рассмотрение многоатомных молекул в принципе мало отличается от рассмотрения двухатомных молекул. Функция состояний многоатомной молекулы, так же как и функция состояний двухатомной молекулы, может быть написана в виде

$$Z = Z_{\text{поступ}} Z_{\text{колеб}} Z_{\text{вращ}}, \quad (45,1)$$

если только пренебречь влиянием колебаний на вращение молекулы (в связи с изменением размера последней). Функция состояний поступательного движения ничем не отличается от вычисленной ранее. Однако вычисление функции состояний внутреннего движения у многоатомных молекул несравненно сложнее, чем у двухатомных молекул.

При рассмотрении вращательного движения молекулы нужно различать три случая: линейной молекулы, симметричного и асимметричного волчка. Вращательное движение линейной многоатомной молекулы ничем не отличается от вращения двухатомной молекулы. У симметричного волчка два главных момента инерции равны между собой ( $I_1 = I_2 \neq I_3$ ), тогда как у асимметричного волчка все моменты инерции различны ( $I_1 \neq I_2 \neq I_3$ ). В первом случае квантовомеханическое рассмотрение позволяет вычислить уровни энергии вращения молекулы, которые выражаются формулой, сходной с формулой для уровней энергии простого волчка. Однако явного выражения для

<sup>1)</sup> См., например, Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Гостехиздат, 1951, стр. 163.

уровней энергии асимметричного волчка не существует. В случае молекул типа асимметричных волчков обычно пользуются некоторыми приближенными выражениями для энергетических уровней, точность которых не очень велика. Однако положение существенно облегчается тем, что характеристические температуры для вращения многоатомных молекул обычно еще меньше, чем у двухатомных молекул. Поэтому обычные температуры, при которых можно работать с несконденсированными многоатомными газами, являются высокими, и для функции состояний вращательного движения можно без сколько-нибудь заметной погрешности пользоваться классическим выражением для  $z_{\text{вращ}}$ . Так, например, отличие между квантовым и классическим выражением для вращательной функции состояний у молекулы HCN при температуре  $100^\circ \text{K}$  составляет около 0,5%, у молекул  $\text{CH}_3\text{Cl}$  — около 1%; при температуре  $300^\circ \text{K}$  это отличие становится совсем ничтожным и лежит за пределами точности измерений. В большинстве расчетов функции состояний многоатомных молекул пользуются классическим приближением.

Характерной особенностью большого числа многоатомных молекул, в частности молекул органических соединений, является наличие у них большего или меньшего числа одинаковых атомов. С наличием одинаковых атомов в молекуле тесно связана ее симметрия. Благодаря наличию симметрии молекула совмещается сама с собой при определенных поворотах, точно так же как двухатомная молекула, содержащая два одинаковых атома, при повороте на  $180^\circ$ . Наличие симметрии у молекулы требует введения во вращательную функцию состояний множителя симметрии  $\gamma$ . Множитель симметрии  $\gamma=2$  следует вводить и для двухатомных молекул с одинаковыми ядрами. Он представляет число физически неразличимых положений молекулы при ее поворотах, как твердого тела. Для получения правильного выражения для вращательной функции состояний, в которой каждое физическое состояние учитывалось бы только один раз, функцию состояний, полученную при интегрировании по всем значениям угла поворота (в классическом приближении), нужно разделить на множитель симметрии  $\gamma$ . С введением множителя симметрии вращательную функцию состояний многоатомной молекулы с тремя различными моментами инерции в классическом приближении можно записать в следующем виде:

$$z_{\text{вращ}} = \frac{V \pi}{\gamma h^3} \sqrt{8\pi^2 (kT)^3 I_1 I_2 I_3}, \quad (45,2)$$

где моменты инерции выражены в  $\text{г} \cdot \text{см}^2$  и температура отсчитывается по абсолютной шкале. Если известна структура молекулы, то значения множителя  $\gamma$  находятся из простых соображений симметрии. В случае линейной молекулы  $\text{CO}_2$  (см. рис. 48)

множитель симметрии  $\gamma=2$ , так как молекула совмещается сама с собой при повороте на угол  $\pi$ . Нелинейная молекула  $\text{SO}_2$  (рис. 48) также совпадает сама с собой при повороте на угол  $\pi$ , и для нее  $\gamma=2$ . Молекула метана  $\text{CH}_4$  представляет правильный тетраэдр с атомом углерода в центре. Она совмещается сама с собой при повороте на угол  $120^\circ$  вокруг вертикальной оси и при совмещении каждого из четырех углов тетраэдра, всего при 12 поворотах, так что  $\gamma=12$ . Молекула аммиака  $\text{NH}_3$  представляет пирамиду с атомом азота в вершине. Она совмещается сама с собой при повороте на  $120^\circ$  вокруг вертикальной оси, так что  $\gamma=3$ .

Колебательное движение многоатомных молекул несравненно сложнее, чем колебательное движение двухатомных молекул. Число колебательных степеней свободы составляет  $3n - 6$  у пелинейных многоатомных молекул и  $3n - 5$  у линейных и может быть довольно велико у сложных молекул. Например, у молекул  $\text{SO}_2$  имеются три колебательные степени свободы, у молекулы  $\text{NH}_3$  их уже шесть, у молекулы  $\text{C}_6\text{H}_6$  число колебательных степеней свободы равно 30. Изучение колебаний подобных систем представляет сложную задачу. Тем не менее, колебательное движение очень большого числа молекул исследовано. Если считать отклонения атомов от положений равновесия малыми (что не всегда возможно в случае многоатомных молекул; см. ниже), то движение системы будет представлять собою малые колебания и колебательное движение молекулы можно разложить на совокупность независимых нормальных колебаний<sup>1)</sup>. Каждой степени свободы отвечает одно нормальное колебание со своей собственной частотой. Частоты нормальных колебаний (собственные частоты системы) связаны с массами ядер и постоянными квазиупругих сил обычными соотношениями. В общем случае частоты всех нормальных колебаний являются различными. Однако нередко частоты некоторых нормальных колебаний совпадают. В этом случае колебания являются вырожденными.

<sup>1)</sup> В произвольных координатах потенциальная энергия системы колеблющихся точек имеет вид

$$U = \frac{1}{2} \sum a_{ik} \xi_i \xi_k,$$

где  $\xi$  — смещения. Для нахождения нормальных колебаний необходимо найти такие координаты  $\xi_i$ , в которых потенциальная энергия системы имеет вид ортогональной квадратичной формы  $U = \frac{1}{2} \sum a_i \xi_i^2$ . Выбор новых переменных может быть сделан чисто алгебраическим путем, но очень существенно упрощается при использовании свойств симметрии системы (см., например, Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Механика*, Физматгиз, 1960).

Значения собственных частот могут быть найдены из анализа инфракрасных спектров, а также спектров рассеяния молекул, хотя это является далеко не простой задачей. Спектры ряда более простых молекул изучены достаточно подробно, и их собственные частоты определены с большой степенью точности. На рис. 48 изображены нормальные колебания некоторых типичных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ ). Каждое нормальное колебание с собственной частотой  $\nu_l$  вносит свою долю в функцию состояний  $z_{\text{колеб}}$ , которая в силу независимости нормальных колебаний может быть представлена в виде произведения соответствующих множителей:

$$z_{\text{колеб}} = \prod_{l=1}^{3n-6} \frac{e^{-\frac{h\nu_l}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}}} = \prod_{l=1}^{3n-6} \frac{e^{-\frac{T_c^{(l)}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_c^{(l)}}{T}}}, \quad (45,3)$$

где  $T_c^{(l)}$  — характеристическая температура  $l$ -го нормального колебания. Значения  $T_c^{(l)}$  для различных нормальных колебаний могут заметно отличаться друг от друга. Так например, у молекулы аммиака шесть нормальных колебаний имеют следующие характеристические температуры  $T_c^{(l)}$  (в  $10^{20}$  К): 13,6; 23,3; 23,3; 47,8; 48,8; 48,8. Мы видим, что характеристические температуры могут отличаться друг от друга в три раза. Различие характеристических частот связано с различием в величине постоянных квазиупругих сил (различие жесткости связей атомов в молекулах). Характеристические температуры многоатомных молекул, как и характеристические температуры двухатомных молекул, составляют несколько сотен или тысяч градусов. Поэтому вклад колебаний в теплоемкость при умеренных температурах сравнительно невелик. Во всяком случае, колебательная часть теплоемкости во много раз меньше, чем это следовало бы из закона равномерного распределения.

В качестве примера можно привести ту же молекулу аммиака. Полная теплоемкость молекулы  $\text{NH}_3$  составляет

$$C_V = C_{V_{\text{поступ}}} + C_{V_{\text{вращ}}} + C_{V_{\text{колеб}}} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + C_{V_{\text{колеб}}} \quad (\text{в единицах } Nk).$$

В табл. 7 приведены вычисленные по (45,3) и наблюдаемые на опыте значения (в  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ ) колебательной теплоемкости  $C_{V_{\text{колеб}}}$ .

При  $T > 240^\circ \text{K}$  вращательную теплоемкость можно считать имеющей классическое значение  $3/2$ . Таким образом, при температуре около  $800^\circ \text{K}$  колебательная теплоемкость составляет около  $2/3$  от полной теплоемкости молекулы и ею никоим образом нельзя пренебрегать. Даже при комнатной температуре

Таблица 7

$T^{\circ} K$	$C_{V \text{ колеб}}$ (вычисл.)	$C_{V \text{ колеб}}$ (наблюд.)	$T^{\circ} K$	$C_{V \text{ колеб}}$ (вычисл.)	$C_{V \text{ колеб}}$ (наблюд.)
213	0,12	0,14	423	0,70	0,75
272	0,19	0,22	582	1,31	1,2
303	0,29	0,31	655	1,72	1,5
334	0,37	0,45	796	2,06	1,9
383	0,56	0,60			

$C_{V \text{ колеб}}$  составляет около 7% от полной теплоемкости. Тем не менее, она значительно меньше, чем это следует из закона равномерного распределения ( $6Nk$ ). Подобная ситуация является характерной для большинства многоатомных молекул.

Вклад различных видов движения в значение энтропии молекулы аммиака показан на рис. 58.

Колебательное движение многоатомных молекул имеет одну замечательную особенность, которая не имеет аналога у двухатомных молекул. Именно, очень часто амплитуда нулевых колебаний определенных групп, входящих в молекулу, оказывается настолько большой, что соответствующее движение перестает быть гармоническим или совсем теряет колебательный характер.

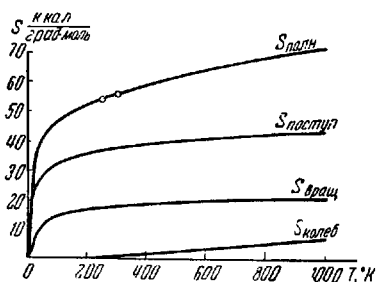


Рис. 58.

Яснее всего это видно на конкретных примерах. В большое число многоатомных молекул, особенно органических, входят отдельные группы или радикалы, имеющие характер самостоятельных групп, например, молекул этилена  $C_2H_4$  представляет образование из двух групп  $CH_2$ . Аналогично молекула этана  $C_2H_6$  состоит из двух групп  $CH_3$ . Молекула диметилацетилена  $CH_3-C \equiv C-CH_3$  содержит две группы  $CH_3$  и углеродный остов. Благодаря существованию взаимодействия между водородными атомами потенциальная энергия групп  $CH_2$  или  $CH_3$  имеет минимумы при вполне определенной ориентации одной группы относительно другой. Именно, минимуму потенциальной энергии отвечает значение угла поворота (отсчитываемого от средней линии) одной группы  $CH_3$  относительно другой, равное  $60^\circ$  или  $180^\circ$ . Иначе говоря, потенциальная энергия имеет минимум, когда обе группы расположены зеркально относительно друг друга (рис. 59). При смещении из положения равновесия (повороте одной из групп относительно другой) потенциальная энергия возрастает и возникает сила, стремящаяся вернуть молекулу

к равновесному расположению. При этом возникают вращательные колебания вокруг оси молекулы. Если, однако, нулевая энергия этих колебаний оказывается настолько большой, что она превышает потенциальный барьер, препятствующий повороту группы, вращательные колебания превращаются в свободное вращение группы относительно оси молекул. Последний случай встречается сравнительно редко. Примером его может служить упомянутая выше молекула диметилацетилена. В ней

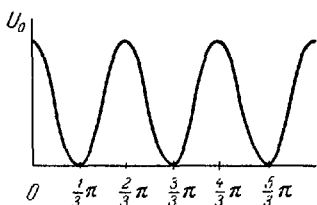


Рис. 59.

обе группы  $\text{CH}_3$  отстоят друг от друга на сравнительно большом расстоянии и их взаимодействие не очень велико. Поэтому высота барьера, препятствующего вращению, оказывается относительно небольшой и группы  $\text{CH}_3$  находятся в свободном вращении. Однако в большинстве случаев вращение отдельных групп является заторможенным. При низких температурах про-

исходят вращательные колебания большой амплитуды, которые превращаются во вращение при очень высоких температурах, когда тепловая энергия  $kT$  оказывается большей, чем высота барьера  $U_0$ . Существование свободного вращения изменяет величину теплоемкости и других термодинамических величин по сравнению с молекулами без вращений: часть колебательных степеней свободы заменяется вращательными. Если считать вращение свободным, то расчет теплоемкости и других термодинамических величин не представляет труда, поскольку вращение сравнительно тяжелой группы можно считать классическим. Если же вращение является заторможенным, то для расчета необходимо знать высоту барьера, препятствующего торможению. Нахождение этой высоты из спектроскопических данных весьма затруднительно. Поэтому поступают в обратном порядке: вычисляют термодинамические величины, чаще всего энтропию, задаваясь различными значениями высоты барьера, и сравнивают ее вычисленные и измеренные значения. Совмещение теоретической и экспериментальной кривой зависимости энтропии от температуры позволяет найти высоту барьера. У различных молекул высота барьера варьирует в довольно широких пределах. Так, для вращений групп  $\text{CH}_3$  в молекуле этана  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  высота барьера составляет около  $1570^\circ\text{K}$ , так что вращение при температуре  $T > 1570^\circ\text{K}$  происходит свободно. У молекулы этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  барьер, препятствующий вращению групп  $\text{CH}_2$ , имеет высоту около  $6000^\circ\text{K}$ , так что вращение при комнатной температуре сильно заторможено и фактически происходят вращательные колебания сравнительно небольшой амплитуды.