

### 5.17. Методы экспериментального исследования энергетических уровней вращения молекул, колебания ядер и электронного состояния молекул

Известно, что о внутриатомной энергии мы имеем точные сведения благодаря анализу линейчатых спектров атома. Современная физика характеризуется исключительными достижениями в расшифровке атомных спектров и высокой степенью наших познаний о возможных состояниях атомов, определяемых перемещениями валентных и глубинных электронов с одного энергетического уровня на другой.

Что касается молекулы, то и здесь самым надежным и, в сущности, единственно точным экспериментальным источником сведений об энергетических уровнях является также оптика, но уже не линейчатые спектры, которые характеризуют состояние атомов, а так называемые *полосатые*, или, иначе, *молекулярные спектры*. Молекулярные спектры получили название полосатых потому, что они состоят из ряда полос, слагающихся из отдельных линий, причем линии в полосах сгущаются к одной стороне. Характерным является, во-первых, положение совокупности полос в спектре в смысле участка, который они занимают: находятся ли они близко к видимой части спектра или в далекой инфракрасной области. Во-вторых, характерно распределение отдельных полос в самом полосатом спектре. Наконец, в-третьих, характерно распределение отдельных линий внутри каждой полосы. Этим трем характерным сторонам полосатого спектра и отвечают три вышеуказанные составляющие энергии. Возбуждение электронных уровней молекулы сразу сильно сказывается на положении всего полосатого спектра, перемещая его в целом в область более коротких волн. Изменение энергии колебания ядер сказывается на положении отдельных полос внутри полосатого спектра, т. е. на положении отдельных групп линий. И наконец, изменение энергии вращения молекулы сказывается на положении отдельных линий внутри каждой группы.

Практически весьма важен *метод комбинационного рассеяния света*, который позволил переместить спектральный эффект, вызываемый вибрацией ядер, из далекой инфракрасной области, где изучение его затруднено, в область, легко доступную для фотографирования. В этом случае наблюдается рассеивание монохроматического света, например света ртутной лампы в жидкости или газе. Когда наблюдают такой рассеянный монохроматический свет, то обнаруживается, что рядом с линиями этого монохроматического света, например линиями ртутной лампы, появляются новые линии, возникающие вследствие колебаний ядер, причем частота  $\nu_R$  этих линий равна сумме частоты  $\nu_0$  монохроматического света и одной из собственных частот  $\nu_s$  колебаний ядра:

$$\nu_R = \nu_0 + \nu_s. \quad (5.54)$$

Таким образом, изучение спектра комбинационного рассеяния света непосредственно дает сведения о собственных частотах колебаний ядер. Не удивительно, что этому явлению в настоящее время посвящены тысячи исследований. В известной мере явление комбинационного рассеяния света аналогично модуляции, имеющей место в радиопередачах, когда на частоту основных («несущих») волн передающей станции налагается частота звуковых колебаний. Изучение спектров комбинационного рассеяния света и их расшифровка наряду с изучением самих полосатых спектров и составляет экспериментальную основу, на базе которой производится расчет энергии и энтропии газов. Естественно, что все авторы, которые занимались этими расчетами, стремились построить саму методику расчета так, чтобы она была возможно лучше приспособлена к экспериментальной базе, из которой приходится исходить.

По численным значениям на первом месте стоит энергия электронного состояния, изменение которой перемещает весь полосатый спектр из одной области в другую, на втором месте — энергия колебания ядер, которая отражается на положении полос молекулярного спектра, на третьем месте — энергия вращения, изменение которой характеризует положение отдельных линий. В смысле же температурной зависимости важность этих составляющих энергии является обратной. Малейшее изменение температуры довольно сильно влияет на энергию вращения. Поэтому температурное изменение энергии вращения входит существенным слагаемым в величину теплоемкости. Менее сильно влияет изменение температуры на энергию колебания ядер, и требуется несравненно большее повышение температуры, чтобы изменить состояние электронной оболочки молекул.

### 5.18. Энергетические уровни вращения молекул и колебания ядер

По теории, основанной на волновой механике, энергия вращения  $\varepsilon_r$  гантельной молекулы выражается формулой

$$[\varepsilon_r = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} m(m+1)]. \quad (5.55)$$

Здесь  $I$  — момент инерции молекулы. Вращательное квантовое число  $m$  пробегает последовательно все значения чисел натурального ряда (0, 1, 2, 3, ...). Для «основного» электронного состояния молекулы статистические веса  $g_m$  этих энергетических уровней в простейшем случае пропорциональны нечетным числам натурального ряда (1, 3, 5, ...)

$$g_m = \frac{(2m+1)}{\sigma}. \quad (5.56)$$

Возбуждение электронного состояния влияет на статистические веса уровней вращения. Величина  $\sigma$  есть так называемое *число симметрии*. Ради упрощения мы ввели число симметрии и в формулу для статистического веса  $g_m$ . В действительности дело обстоит сложнее: при симметрии молекулы часть энергетических уровней выпадает: число симметрии входит не в выражение для  $g_m$ , а появляется при вычислении суммы состояний  $Q_{\text{вращ}}$  и показывает, какая часть энергетических уровней вращения выпадает вследствие симметрии молекулы и какая часть уровней (а именно  $1/\sigma$  общего числа уровней) сохраняется. Число симметрии для молекул, построенных из разнородных атомов, равно единице. Для молекул типа  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  (а также  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), когда имеются два одинаковых атома, число симметрии  $\sigma = 2$ . Для более сложных молекул число симметрии может оказаться значительным, например для метана  $\sigma = 12$ .

Число симметрии ( $\sigma > 1$ ) проявляется в полосатых спектрах в закономерном изменении интенсивности линий в полосах (например, за сильной линией следует слабая, потом опять сильная и т. д.). Вследствие влияния симметрии некоторые линии могут отсутствовать в спектре.

Для молекулы, не линейной, но вместе с тем не столь сложной, чтобы приходилось учитывать все три момента инерции, а имеющей симметрию типа эллипсоида с двумя моментами инерции  $I_1$  и  $I_2$ , выражение энергии вращения, даваемое квантовой теорией, значительно усложняется, а именно оказывается, что энергетический уровень вращения характеризуется двумя квантовыми числами  $m$  и  $n$ :

$$\varepsilon_r = \frac{\hbar^2}{8\pi} \left[ \frac{1}{I_1} m(m+1) + \left( \frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1} \right) n^2 \right]. \quad (5.57)$$

Еще более сложным и в некоторых отношениях спорным является выражение энергии вращения для самого общего случая — несимметричной мо-