

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  $\varepsilon_r$  гомеонидной 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-

лекулы, имеющей три различных по величине момента инерции. Но в особенности дело усложняется тем, что энергия вращения зависит от состояния колебаний ядер, причем эта зависимость не является простой и учесть ее удастся только в первом приближении. Суть этой зависимости заключается в следующем.

Ядра колеблются *ангармонически*. Это означает, что силы отталкивания между ядрами возрастают при их сближении быстрее, чем убывают при их удалении. В связи с этим два колеблющихся ядра по мере роста энергии колебания постепенно удаляются друг от друга в том смысле, что среднее по времени расстояние между ними становится больше; здесь дело обстоит так же, как в случае теплового расширения в кристаллической решетке. Но если увеличивается среднее расстояние между ядрами, то соответственно меняется и момент инерции, который пропорционален квадрату среднего расстояния между ядрами. Таким образом, колебательное движение ядер изменяет (понижает) энергетические уровни вращения. Учесть это влияние для простейшего случая гантельной молекулы не представляется трудным, и это сделано. Труднее точно учесть это влияние в случае сложных молекул, когда имеется несколько моментов инерции, на величине которых по-разному отражается колебательное движение ядер.

Имея формулу для уровней энергии и зная статистические веса этих уровней, можно вычислить сумму состояний

$$Q_{\text{вращ}} = \sum g_{m,n} e^{-\frac{\epsilon_r(m,n)}{kT}}. \quad (5.58)$$

С указанной целью следует произвести суммирование по всем энергетическим уровням, т. е. для пробега квантовых чисел  $m$  и  $n$  от нуля до достаточно больших значений. Это суммирование представляет собой учет того, что отдельные молекулы находятся на различных энергетических уровнях соответственно равновесному распределению по  $e$ -теореме Больцмана. Ясно, что выполнение такого суммирования представляет собой дело тем более сложное, чем сложнее квантовая формула для уровней энергии.

Энергия колебания выражается квантовой формулой, на первый взгляд более простой, чем формула для вращения, а именно:

$$\epsilon_s = h \left[ \nu \left( v + \frac{1}{2} \right) - \nu x \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (5.59)$$

Здесь величина  $\nu$  есть *собственная частота* колебаний ядер друг относительно друга. Произведение же  $\nu x$ , стоящее перед вторым членом, есть так называемая *константа ангармоничности*. Как значение  $\nu$ , так и значение  $x$  могут быть найдены из спектральных данных. Величина  $v$  есть колебательное квантовое число, которое может принимать все значения натурального ряда чисел (0, 1, 2, 3, ...). По выводам волновой механики определяющей величиной здесь являются полуцелые квантовые числа, поэтому в приведенной формуле число  $v$  поставлено в сумме с половиной. Эта формула представляет собой разложение в ряд энергии колебания по квантовому числу. Доказано, что с большой точностью можно ограничиться, как это и сделано в формуле (5.59), первыми двумя членами ряда. Получается довольно простая формула. Но если при вычислении суммы состояния для вращательного движения приходится рассматривать вращение вокруг двух осей и в самом сложном случае — вокруг трех пространственных осей, то для вычисления суммы состояний колебательного движения ядер атомов друг относительно друга неизбежно предстоит учесть все возможные колебания ядер друг относительно друга, т. е. не одну совокупность уровней, определяемых квантовым числом  $v$  по формуле (5.59), но целый ряд таких совокупностей уровней, отличающихся друг от друга числовыми значениями собственной частоты колебания ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ ) и констант ангармоничности. Если имеется

только одно колебание, то статистические веса всех уровней равны единице ( $g_{s,v} = 1$  при всех  $v$ ). Когда имеется ряд колебаний, то вопрос о статистических весах уровней требует специального исследования.

Спрашивается, сколько и какие колебания ядер могут происходить в молекуле, состоящей из  $n$  атомов? Система, состоящая из  $n$  частиц, имеет  $3n$  степеней свободы движения. Из этих  $3n$  степеней свободы нужно вычесть три степени свободы поступательного движения и максимально три степени свободы вращательного движения для несимметричных молекул или же две степени свободы вращательного движения для молекул симметричных. На колебания ядер приходится  $3n - 6$  степеней свободы для несимметричных молекул и  $3n - 5$  степеней свободы для симметричных молекул. Таким образом, каждая несимметричная молекула имеет не одну частоту колебаний ядер  $\nu_1$ , а  $3n - 6$  частот, отличных друг от друга,  $3n - 6$  значений констант ангармоничности и  $3n - 6$  рядов энергетических уровней, которые все должны быть учтены при вычислении суммы состояний.

В настоящее время для систематики колебаний ядер широкое применение получили представления, развитые Мекке в 1930 г. На первый взгляд может показаться, что эти представления чрезмерно упрощают вопрос; поэтому они способны вызвать к себе некоторое недоверие, однако практика показала, что они вполне приемлемы. Согласно Мекке, химическую связь между двумя атомами внутри молекулы в отношении колебания атомов можно характеризовать двумя константами упругости: растяжения и изгиба. Таким образом, валентная связь двух атомов может быть в известной мере уподоблена упругому стержню, который способен испытывать растяжение и изгиб. В соответствии с этим внутримолекулярные колебания ядер друг относительно друга в настоящее время классифицируют на *валентные колебания* ( $\nu$ -колебания), подразумевая под этим продольные изменения расстояний между ядрами, т. е. как бы растяжение и сжатие упругого стержня, характеризующего собой валентную связь, и *деформирующие колебания* ( $\delta$ -колебания).

Эти деформирующие колебания можно себе представить как поперечные колебания стержня, характеризующего валентную связь, т. е. поперечное смещение ядер друг относительно друга.

Представления Мекке позволяют в известной мере разобраться в многообразии колебаний ядер сложных молекул, упрощенно заменив валентные связи как бы упругими стержнями. Конечно, это скорее дело оптики, чем термодинамики, поэтому я не стану подробно останавливаться на этом вопросе и упомяну только, что по характеру симметрии колебания делят на *симметричные* ( $s$ -колебания) и *несимметричные* ( $a$ -колебания), имея в виду симметричность молекулы по отношению к воображаемому стержню валентности. Наконец, симметричные колебания в свою очередь делят на  $\pi$ -колебания и  $\sigma$ -колебания, причем под первыми ( $\pi$ -колебания) подразумевают такие колебания, когда электрический момент колеблется параллельно оси симметрии молекулы, а под вторыми ( $\sigma$ -колебания)—такие, когда электрический момент колеблется перпендикулярно к оси симметрии. В молекуле, не имеющей форму кольца и состоящей из  $n$  атомов, мы должны представить себе  $n - 1$  стержней валентности. В такой молекуле может происходить  $n - 1$  продольных (валентных) колебаний ядер, и поскольку общее число колебаний  $3n - 6$ , то, стало быть, в такой молекуле может происходить  $2n - 5$  поперечных (деформирующих) колебаний ядер. Зная расположение атомных ядер в молекуле, все же нелегко бывает разобраться в довольно сложной картине колебаний атомных ядер. Здесь может принести пользу изучение колебаний атомных ядер на моделях, испытанное в 1930 г. Каттерингом на моделях углеводородных молекул.

Такая классификация, несмотря на ее кажущуюся искусственность, оказывается весьма полезной, в особенности для изыскания правил, определяющих статистические веса энергетических уровней различных колебаний;

эта задача, разрешаемая методами теории квантов, бесспорно требует определенной классификации колебаний; практика показала, что классификация Мекке является простейшей и вполне пригодной для указанной цели.

### 5.19. Вычисление составляющих энергии и энтропии, зависящих от вращения молекул и колебания атомных ядер

Итак, что же нужно знать для вычисления тех частей энергии и энтропии, которые зависят от вращательной и колебательной энергии? Мы видим, что, во-первых, необходимо определить из оптических данных величину *моментов инерции* молекулы  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I_3$ . Эти константы входят в формулу энергетических уровней вращения. Во-вторых, необходимо знать *собственные частоты* всех возможных ( $3n - 6$  или  $3n - 5$ ) колебаний, колебаний  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и т. д. и столько же *констант аангармоничности*  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  и т. д. Все эти сведения для вычисления суммы состояний мы должны почерпнуть из оптики.

Дальше, в соответствии с правилами квантовой теории, мы должны установить для каждого данного вида энергетических уровней — вращательных и колебательных — *статистические веса*, которые входят в выражение суммы состояний, или, как часто говорят, применяя оптический термин, мы должны определить *мультиплетность энергетического уровня*. Это задача далеко не простая и подчас спорная в смысле итогов решения. После этого остается выполнить технически довольно утомительное вычисление суммы состояний

$$Q_{\text{вращ. кол}} = \sum g_{m,n} e^{-\frac{\epsilon_r(m,n)}{kT}} + \sum_{(\text{для } \nu_1)} g_\nu e^{-\frac{\epsilon_s(\nu)}{kT}} + \sum_{(\text{для } \nu_2)} g_\nu e^{-\frac{\epsilon_s(\nu)}{kT}} + \dots \quad (5.60)$$

Очевидно, что этот процесс суммирования может быть выполнен только тогда, когда мы зададимся определенной температурой. Так как квантовое число входит в отрицательный показатель степени, то с увеличением квантового числа члены каждой суммы в (5.60) довольно быстро убывают; количество членов по пробегу квантовых чисел, которое нужно учесть в каждой из этих сумм, производя операцию суммирования, определяется той степенью точности, с которой желают произвести расчет. Если нас интересует изменение суммы состояний через каждые сто градусов в интервале от 100 до 1000° С, то, поскольку каждый раз в показатели степени всех членов суммы будет входить новое значение температуры, придется 10 раз повторить длительную операцию суммирования.

Когда для какой-либо температуры найдено числовое значение указанной суммы состояний, то по формуле (5.24) уже легко установить значение той составляющей свободной энергии газа при этой температуре, которая определяется вращением молекул и колебанием ядер:

$$F_{\text{вращ. кол}} = RT \ln Q_{\text{вращ. кол}} \quad (5.61)$$

Что же касается внутренней энергии, а также и энтропии, в выражение которой (5.23) входит отношение внутренней энергии к температуре, то для их вычисления, к сожалению, придется заново производить операцию суммирования, так как в формуле внутренней энергии (5.27) все члены, такие же как и в сумме состояний, умножены на величину энергии уровня (5.27).

Для расчета составляющей теплоемкости, зависящей от вращения молекул и колебания ядер, приходится для каждой температуры вычислять