

связи таких молекул в химии пользуются модельными представлениями, основанными на распространении теории молекулы водорода на случай сложных молекул. На этом вопросе мы останавливаться не будем.

### § 51. Параводород и ортовородород

1. Протоны, как и электроны, обладают спином  $1/2$  (в единицах  $\hbar$ ). Поэтому полная волновая функция системы, состоящей из этих частиц, должна быть антисимметрична относительно перестановки двух протонов. Спиновый магнитный момент протона примерно в 657,5 раза меньше, чем у электрона. Поэтому еще с большим основанием, чем для электронов, можно сказать, что в молекуле водорода полная протонная волновая функция может быть представлена в виде произведения пространственной волновой функции на спиновую. Такие же рассуждения, какие были проведены для двух электронов, показывают, что в молекуле водорода могут реализоваться только следующие два состояния:

1) Состояние, в котором спиновая волновая функция протонов антисимметрична, а следовательно, пространственная функция симметрична. В этом случае водород называется *параводородом*. Образно можно сказать, что в молекуле параводорода спины протонов антипараллельны.

2) Состояние, в котором спиновая волновая функция протонов симметрична, а следовательно, пространственная антисимметрична. На образном языке это означает, что в этом случае спины протонов параллельны. Такой водород называется *ортовородородом*.

Так как в молекуле водорода электронные спины всегда взаимно компенсируются, то ее спин  $I$  обусловлен только спинами ядер. Для молекулы параводорода  $I = 0$ , для молекулы ортовородора  $I = 1$ .

В качестве координат, характеризующих пространственную волновую функцию двух протонов, удобно взять декартовы координаты центра масс молекулы, расстояние между ядрами (протонами) и два угла (угловые координаты), определяющие направление соединяющей их прямой. Координаты центра масс не меняются при перестановке протонов, от них можно отвлечься. Расстояние между ядрами также не меняется при их перестановке. Оно меняется из-за колебаний ядер относительно друг друга вдоль соединяющей их прямой. Энергия, потребная для возбуждения таких колебаний, довольно велика (в температурной шкале ей соответствуют тысячи кельвинов). Мы будем предполагать, что относительные колебания ядер не возбуждены (нулевые колебания, конечно, остаются). Меняются только угловые координаты, т. е. возбуждены вращения молекулы. Пе-

рестановка протонов эквивалентна повороту молекулы на  $180^\circ$  вокруг ее центра масс. Следовательно, в случае параводорода при таком повороте пространственная волновая функция протонов не меняется, а в случае ортовородора меняет знак. Из явного выражения угловой волновой функции протонов (которое мы не приводим) видно, что в случае параводорода это имеет место при  $L = 0, 2, 4, \dots$ , а в случае ортовородора при  $L = 1, 3, 5, \dots$ , где  $L$  — квантовое число, определяющее квадрат орбитального углового момента молекулы при ее вращении. Таким образом, вращательные уровни параводорода характеризуются четными, а ортовородора — нечетными квантовыми уровнями. Отсюда видно, что наиболее глубокий энергетический уровень молекулы параводорода лежит ниже соответствующего уровня молекулы ортовородора.

2. Для превращения параводорода в ортовород или обратно требуется переориентировать спины ядер. Однако благодаря слабому взаимодействию спиновых магнитных моментов ядер такой процесс при столкновениях молекул водорода крайне маловероятен. При обычных условиях параводород практически не переходит в ортовород и обратно. Это означает, что квантовые переходы в молекуле водорода подчиняются хотя и не абсолютно строгому, но практически строгому правилу отбора

$$\Delta I = 0, \quad (51.1)$$

из которого следует

$$\Delta L = \pm 2. \quad (51.2)$$

Значит, *переходы могут осуществляться только между четными или только между нечетными вращательными квантовыми состояниями*. Если содержание пара- и ортовородора в газе разное, то это проявляется в закономерном чередовании интенсивностей спектральных линий во вращательном (полосатом) спектре молекулярного водорода.

Итак, обычный молекулярный водород ведет себя как смесь двух газов, обладающих несколько отличающимися свойствами. Так как наиболее глубокое вращательное состояние ( $L = 0$ ) есть парастоиние, то устойчивой равновесной модификацией при низких температурах является параводород. Уже при  $20\text{ K}$  водород в равновесном состоянии является практически чистым параводородом. Однако простое охлаждение до этой температуры не приводит к равновесию. Равновесного состояния все же можно достичь с помощью катализаторов (например, десорбцией с угля предварительно адсорбированного им водорода). Этот процесс, проводимый при  $20\text{ K}$ , дает возможность получить практически чистый параводород. Параводород очень устойчив и может храниться в чистых стеклянных сосудах несколько недель.

С повышением температуры соотношение пара- и ортовородода в равновесном состоянии изменяется. Так как параводороду соответствует только одно вращательное квантовое состояние ( $I = 0$ ), а ортовородород может существовать в трех состояниях (со спинами  $-1, 0, +1$ ), то статистические веса этих состояний относятся как 1:3. При высоких температурах (практически уже при 300 К) влияние экспоненциального большеманновского множителя перестает сказываться, так что относительное содержание пара- и ортовородода в равновесной смеси становится равным 1:3. Параводород превращается в ортовородород в присутствии катализаторов (например, платинированного асбеста) при температуре в несколько сот градусов Цельсия или в электрическом разряде. Но так как не существует температуры, при которой равновесное состояние соответствовало бы чистому ортовородороду, то получить чистый ортовородород невозможно. Нижним пределом возможного содержания параводорода в равновесной смеси является 25 %, как это следует из отношения статистических весов пара- и ортовородода.

3. При понижении температуры, начиная от комнатной, теплоемкость газообразного молекулярного водорода уменьшается. При комнатной температуре молярная теплоемкость водорода составляет классическое значение  $C_V = 5/2R$  и стремится при понижении температуры также к классическому значению  $C_V = 3/2R$  (см. т. II, § 85). Такое уменьшение теплоемкости связано с уменьшением вклада в теплоемкость, который вносят вращения молекул. Однако полного количественного согласия теории с опытом удалось достигнуть только после учета того обстоятельства, что водород является смесью пара- и ортовородора. Теплоемкости компонентов этой смеси различны из-за того, что вращательные уровни ортовородора сдвинуты вверх относительно вращательных уровней параводорода. Равновесное соотношение между пара- и ортовородородом достигается за длительное время — очень большое по сравнению с временем нагревания или охлаждения газа, которое требуется для измерения его теплоемкости. Поэтому в неравновесном состоянии теплоемкость газообразного водорода будет зависеть от относительного содержания в нем пара- и ортовородора. Если же неравновесную смесь на длительное время предоставить саму себе, то ее состав со временем будет меняться. В соответствии с этим и теплоемкость смеси будет медленно меняться во времени.

## § 52. Молекулярные силы

1. Силы взаимодействия молекул и атомов сводятся к кулоновскому притяжению и отталкиванию положительно заряженных атомных ядер и отрицательных электронов. К ним относятся, во-первых, химические или валентные силы, рассмотрен-