

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-

ные в § 50. Эти силы действуют на близких расстояниях. Они связаны с противоположной ориентацией спинов атомных ядер и определяются степенью перекрытия электронных волновых функций взаимодействующих атомов. Так как электронная плотность убывает экспоненциально с увеличением расстояния от центра атома, то и химические силы убывают экспоненциально с возрастанием расстояния между атомами. В этом параграфе предполагается, что атомы и молекулы химически не реагируют, так что химические силы между ними не действуют.

Во-вторых, к молекулярным силам относятся *короткодействующие силы отталкивания*, возникающие при проникновении электронных оболочек взаимодействующих частиц при их сближении. Такие силы также экспоненциально убывают с расстоянием между взаимодействующими частицами и притом очень быстро. Это позволяет в кинетической теории газов пользоваться упрощенной моделью молекул и атомов, заменяя их твердыми упругими шарами, при столкновении которых развиваются бесконечно большие силы отталкивания.

В-третьих, между нейтральными атомами и молекулами действуют еще силы притяжения. Они убывают с расстоянием не по экспоненциальному, а по степенному закону, т. е. значительно более медленно. В отличие от короткодействующих сил, их можно было бы назвать *дальнодействующими*. Эти силы возникают при взаимодействии электрических дипольных моментов атомов и молекул или вообще при деформации их электронных оболочек. Если молекулы полярные, т. е. обладают постоянными дипольными моментами, то наличие такого взаимодействия понятно. Однако взаимодействие существует, и даже, как правило, превосходит взаимодействие полярных молекул, когда постоянными дипольными моментами молекулы не обладают. В этом случае силы называются *силами Ван-дер-Ваальса* или *дисперсионными силами*.

Откуда же может возникнуть дипольное взаимодействие, если у молекул нет дипольных моментов? Дело в том, что у возбужденных молекул и атомов дипольные моменты появляются, хотя они и меняются во времени. Но если молекула или атом не возбуждены, то с точки зрения классических представлений дипольных моментов у них не должно быть. Не так обстоит дело с точки зрения квантовой механики. Она в согласии с опытом утверждает, что у невозбужденных атома или молекулы есть нулевая энергия, которой соответствуют весьма оживленные нулевые колебания. С наличием нулевых колебаний и связано происхождение сил Ван-дер-Ваальса. Нулевые колебания не связаны с тепловым движением, т. е. не зависят от температуры. Поэтому и силы Ван-дер-Ваальса не должны зависеть от температуры. Опыт показывает, что это действительно так.

2. Роль нулевых колебаний в происхождении сил Ван-дер-Ваальса и квантовую природу этих сил проще всего уяснить не на реальных атомах, а на идеализированных моделях их. Будем моделировать каждый из одинаковых взаимодействующих атомов одномерным гармоническим осциллятором с массой μ и собственной частотой колебаний ω_0 . Будем предполагать, что колебания совершаются вдоль прямой, соединяющей осцилляторы. При отклонении из положений равновесия на x_1 и x_2 осцилляторы получат потенциальные энергии $\frac{1}{2}\mu\omega_0^2x_1^2$ и $\frac{1}{2}\mu\omega_0^2x_2^2$. При этом у них появятся дипольные моменты $p_1 = ex_1$ и $p_2 = ex_2$. Потенциальная энергия взаимодействия этих диполей равна $-p_1p_2/R^3 = -e^2x_1x_2/R^3$, где R — расстояние между осцилляторами. В соответствии с этим гамильтониан системы рассматриваемых двух связанных осцилляторов представится выражением

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\mu\omega_0^2(x_1^2 + x_2^2) - \lambda x_1 x_2, \quad (52.1)$$

где $\lambda = e^2/R^3$, а \hat{T}_1 и \hat{T}_2 — операторы кинетических энергий осцилляторов, т. е.

$$\hat{T}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2}, \quad \hat{T}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}. \quad (52.2)$$

Вместо x_1 и x_2 введем так называемые *нормальные координаты* q_1 и q_2 системы связанных осцилляторов, определяемые формулами

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2). \quad (52.3)$$

Тогда

$$\frac{\partial \psi}{\partial q_1} = \frac{\partial \psi}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial q_1} + \frac{\partial \psi}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial q_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi}{\partial x_2} \right)$$

и далее

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial q_1^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} \right),$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial q_2^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} - 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} \right).$$

Отсюда

$$\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}. \quad (52.4)$$

Для потенциальной энергии получаем

$$\frac{1}{2}\mu\omega_0^2(x_1^2 + x_2^2) = \frac{1}{2}\mu\omega_1^2q_1^2 + \frac{1}{2}\mu\omega_2^2q_2^2.$$

Здесь введены обозначения

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \lambda/\mu, \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 + \lambda/\mu. \quad (52.5)$$

Таким образом, гамильтониан системы связанных осцилляторов может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (52.6)$$

где

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{1}{2} \mu \omega_1^2 q_1^2, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \frac{1}{2} \mu \omega_2^2 q_2^2. \quad (52.7)$$

Это значит, что колебание системы в общем случае получается суперпозицией гармонических колебаний с частотами ω_1 и ω_2 . Понятно, что в точности такое же утверждение получается и в классической механике. Колебания с частотами ω_1 и ω_2 называются *нормальными колебаниями* рассматриваемой системы. Целесообразность введения нормальных координат обусловлена тем, что в этих координатах задача о колебаниях связанной системы сводится к задачам о колебаниях двух *независимых* осцилляторов с разными частотами ω_1 и ω_2 .

3. Наименьшая или нулевая энергия системы получится тогда, когда каждый из осцилляторов совершает нулевые колебания со своей частотой. Эта нулевая энергия системы равна

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\hbar}{2} (\omega_1 + \omega_2). \quad (52.8)$$

Частоты ω_1 и ω_2 зависят от расстояния R между осцилляторами. Если R достаточно велико, то

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \omega_0 \left(1 - \frac{\lambda}{\mu \omega_0^2}\right)^{1/2} \approx \omega_0 \left(1 - \frac{\lambda}{2\mu \omega_0^2} - \frac{\lambda^2}{8\mu^2 \omega_0^4}\right), \\ \omega_2 &= \omega_0 \left(1 + \frac{\lambda}{\mu \omega_0^2}\right)^{1/2} \approx \omega_0 \left(1 + \frac{\lambda}{2\mu \omega_0^2} - \frac{\lambda^2}{8\mu^2 \omega_0^4}\right). \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\mathcal{E}_0 = \hbar \omega_0 - \frac{\hbar \lambda^2}{8\mu^2 \omega_0^3} = \hbar \omega_0 - \frac{\hbar}{8\mu^2 \omega_0^3} \frac{e^4}{R^6}, \quad (52.9)$$

т. е. нулевая энергия системы связанных осцилляторов является функцией расстояния R между ними, а потому она играет роль потенциальной энергии взаимодействия их. Величина $\hbar \omega_0$ имеет смысл нулевой энергии осцилляторов при отсутствии связи между ними. Отбрасывая эту несущественную аддитивную постоянную, для потенциальной энергии можно написать

$$U(R) = -\frac{\hbar e^4}{8\mu^2 \omega_0^3} \frac{1}{R^6}. \quad (52.10)$$

Она отрицательна, а потому взаимодействие между осцилляторами носит характер притяжения и притом независимо от того, в каких фазах колеблются осцилляторы. Соответствующие силы притяжения и будут силами Ван-дер-Ваальса для наших иде-

лизированных атомов. Квантовая природа этих сил видна уже из того, что в формулу (52.10) в качестве множителя входит постоянная Планка \hbar^1).

Если дипольные моменты осцилляторов взаимно перпендикулярны, то потенциальная энергия дипольного взаимодействия



Рис. 93

равна нулю, и силы притяжения не возникают. Если же они направлены под углом друг к другу, то их можно разложить на составляющие вдоль прямой, соединяющей осцилляторы, и перпендикулярно к ней, так что и в этом случае возникает притяжение.

4. Формулу (52.10) можно преобразовать, введя в нее поляризуемость β атома в постоянном электрическом поле по формуле $p = ex = \beta E$. Так как в случае гармонического осциллятора сила, действующая на заряд e , равна $\mu\omega_0^2 x$, то при равновесии $\mu\omega_0^2 x = eE = ex/\beta$, откуда $e^2/(\mu\omega_0^2) = \beta$. Эта формула получена здесь классически, но она может быть найдена также из дисперсионной формулы квантовой механики. (Поэтому-то силы Ван-дер-Ваальса и называют также дисперсионными.) В результате получается

$$U(R) = -\frac{\epsilon\beta^2}{8} \frac{1}{R^6}, \quad (52.11)$$

где $\epsilon = \hbar\omega$ — разность между соседними энергетическими уровнями гармонического осциллятора.

Результат (52.11) существенно не меняется и для реальных атомов. В этом случае во втором приближении теории возмущений квантовая механика дает

$$U(R) = -k \frac{I\beta^2}{R^6}, \quad (52.12)$$

¹⁾ Притяжение является следствием того, что дипольное взаимодействие осцилляторов уменьшает их общую нулевую энергию. Это можно доказать и не прибегая к разложению частот ω_1 и ω_2 в степенные ряды. Действительно, из (52.5) получаем

$$\omega_1^2 + \omega_2^2 = 2\omega_0^2.$$

Поэтому, рассматривая квадраты частот как стороны прямоугольника и квадрата, на основании известной геометрической теоремы находим $\omega_1^2 \omega_2^2 < \omega_0^4$ или $\omega_1 \omega_2 < \omega_0^2$. Значит,

$$\omega_1^2 + 2\omega_1\omega_2 + \omega_2^2 < 4\omega_0^2, \text{ или } (\omega_1 + \omega_2)^2 < 4\omega_0^2, \\ \omega_1 + \omega_2 < 2\omega_0.$$

А к установлению последнего неравенства и сводится доказываемое утверждение,

где I — энергия ионизации атома, а k — численный коэффициент порядка единицы.

В заключение поясним с другой точки зрения, почему дипольное взаимодействие молекул приводит к притяжению между ними. Притяжение наблюдается тогда, когда молекулы обращены друг к другу разноименными зарядами (рис. 93, *a*), отталкивание — когда одноименными (рис. 93, *б*). В первом положении потенциальная энергия взаимодействия молекул, зависящая от их взаимной ориентации, минимальна, во втором максимальна. Первому положению соответствует устойчивое равновесие, второму — неустойчивое. Согласно формуле Больцмана при термодинамическом равновесии, например газа, первое положение более, а второе менее вероятно. В первом положении молекулы проводят большее время, чем во втором. Результирующим эффектом взаимодействия будет притяжение.