

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ *

Ф. Лондон, Париж

Со времен ван-дер-Ваальса мы привыкли представлять себе молекулы как центры сил и рассматривать эти так называемые молекулярные силы как общую причину разнообразных явлений: отклонения уравнения состояния газа от уравнения идеального газа, что, как известно, указывает на идентичность молекулярных сил в жидкости и в газе; явления капиллярности и адсорбции теплоты сублимации молекулярных кристаллических решеток, некоторых эффектов расширения спектральных линий и т. д. Оказалось возможным определить эти силы строго последовательно и количественно, используя в качестве основы их измеримые эффекты.

В этих полуэмпирических вычислениях молекулярные силы изображаются ради простоты как постоянные аддитивно складывающиеся центральные силы, в общем случае силы притяжения, подобные тяготению масс. Действительно, такое предположение дает очень простое и к тому же многозначительное объяснение тому параллелизму, который наблюдается в разнообразных проявлениях этих сил. Тем не менее, если попытаться объяснить молекулярные силы, исходя только из общих предпосылок об электрическом строении молекул, то получить столь простой результат, повидимому, невозможно.

§ 1. Ориентационный эффект ¹

Поскольку обычно молекула как целое не заряжена, то самую важную для межмолекулярных сил константу представляет дипольный момент μ . Взаимодействие между двумя диполями μ_I и μ_{II} зависит от их взаимной ориентации. Как хорошо известно, энергия взаимодействия дается в первом приближении следующим уравнением:

$$U = \frac{\mu_I \mu_{II}}{R^3} [2 \cos \theta_I \cos \theta_{II} - \sin \theta_I \sin \theta_{II} \cos (\varphi_I - \varphi_{II})], \quad (1)$$

где θ_I , φ_I ; θ_{II} , φ_{II} представляют полярные координаты, определяющие ориентацию диполей, причем линия, соединяющая оба центра

* Trans. Farad. Soc. 33, 8, 1937, перевод В. Васильева.

и по длине равная R , изображает полярную ось. Смотря по направлению ориентации, получается либо притяжение, либо отталкивание. Если бы все направления встречались одинаково часто, то среднее действие μ равнялось бы нулю.

Однако, согласно статистике Больцмана, ориентации с меньшей энергией встречаются чаще и тем более часто, чем ниже температура. Как результат этого статистического предпочтения, Кеззом получен путем усреднения по всем положениям следующее уравнение:

$$\bar{U} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_I^2 \mu_{II}^2}{R^6} \frac{1}{kT} \left(\text{при } \frac{\mu_I \mu_{II}}{R^3} \ll kT \right). \quad (2)$$

Это выражение не годится для низких температур или малых расстояний ($kT \sim \frac{\mu_I \mu_{II}}{R^3}$). Очевидно, что самая выгодная ориентация молекул получится тогда, когда они станут параллельно друг другу вдоль линии, соединяющей обе молекулы. В этом случае получилась бы такая энергия взаимодействия [см. (1)]:

$$\bar{U} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_I \mu_{II}}{R^3} \left(\text{при } \frac{\mu_I \mu_{II}}{R^3} \gg kT \right), \quad (3)$$

что во всяком случае представляет нижний предел для этой энергии: из уравнений (2) и (3) вытекает, что молекулы притягиваются в результате преимущественной ориентации с меньшей энергией. При помощи этого так называемого ориентационного эффекта Кеззом пытался интерпретировать ван-дер-ваальсово притяжение.

§ 2. Индукционный эффект²

Дебай заметил, что разобранные выше силы не единственны. Согласно уравнению (2), они дают притяжение, которое исчезает с ростом температуры. Но опыт показывает, что эмпирические поправочные члены ван-дер-Ваальса не одинаково быстро исчезают с повышением температуры. Поэтому Дебай сделал заключение, что должна существовать другая энергия взаимодействия, не зависящая от температуры. Детальное рассмотрение действительного распределения заряда в молекуле, т. е. введение квадруполь и мультиполей, ничем не помогло бы в этом отношении. Среднее значение этих взаимодействий также исчезло бы при высоких температурах.

Но одним только распределением заряда молекула, конечно, характеризуется еще очень приблизительно. Действительно, распределение заряда будет меняться под действием другой молекулы. Это свойство молекулы можно очень просто описать, введя другую константу, поляризуемость α . Во внешнем электрическом поле напряженности F молекула с поляризуемостью α приобретает индуцированный момент

$$M = \alpha F \quad (4)$$

(прибавляющийся к возможному перманентному дипольному моменту), а ее энергия в поле F выражается уравнением

$$U = -\frac{1}{2} \alpha F^2. \quad (5)$$

Молекула I может создавать вблизи молекулы II электрическое поле напряженности

$$F = \frac{\mu_I}{R^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_I}. \quad (6)$$

Это поле поляризует молекулу II и приводит к добавочной энергии взаимодействия по уравнению (5)

$$U = -\frac{1}{2} \alpha_{II} F^2 = -\frac{\alpha_{II} \mu_I^2}{2 R^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_I), \quad (7)$$

которая всегда отрицательна (притяжение), и поэтому ее среднее значение, даже при бесконечно высоких температурах, также отрицательно. Поскольку $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$, получается

$$\bar{U}_{I \rightarrow II} = -\alpha_{II} \frac{\mu_I^2}{R^6}.$$

Аналогичное выражение получилось бы и для $\bar{U}_{II \rightarrow I}$, т. е. для действия μ_{II} на α_I . Для полного взаимодействия обеих молекул получается:

$$\bar{U} = -\frac{1}{R^6} (\alpha_I \mu_{II}^2 + \alpha_{II} \mu_I^2). \quad (8)$$

Если обе молекулы одинаковы

$$(\mu_{II} = \mu_I = \mu \text{ и } \alpha_{II} = \alpha_I = \alpha),$$

то

$$\bar{U} = -\frac{2\alpha\mu^2}{R^6}. \quad (8')$$

Это так называемый индукционный эффект.

Таким способом Дебай и Фалькенгаген считают возможным объяснить уравнение ван-дер-Ваальса. Но многие молекулы не имеют перманентного дипольного момента (редкие газы, H_2 , N_2 , CH_4 и т. д.). В этом случае Дебай и Фалькенгаген принимают, что молекулы обладают квадрупольным моментом τ , который вызвал бы, конечно, подобное же взаимодействие путем взаимного индуцирования диполей. Вместо (8) получилось бы

$$\bar{U} = -\frac{2}{3} \frac{\alpha \tau^2}{R^8}. \quad (9)$$

Так как нет никакого другого метода измерения этих квадрупольных моментов, то поправочные члены ван-дер-Ваальса (второй вириальный коэффициент) используются для обратного определения τ , который, после μ и α , считается одной из самых основных молекулярных констант.

§ 3. КРИТИКА СТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

Очевидное возражение, которое можно сделать против этой трактовки ван-дер-ваальсовых сил, состоит в том, что она не объясняет упомянутого параллелизма в различных проявлениях молекулярных сил. Непонятно, почему, например, в жидком и твердом состояниях между всеми соседними молекулами одновременно должны действовать фактически те же самые силы, что и между партнерами случайной пары молекул в газовом состоянии. Все эти модели весьма далеки от того, чтобы с их помощью можно было просто объяснить возникновение общего аддитивного притяжения.

Пусть две молекулы I и II ориентированы своими диполями так, что они притягиваются третьей молекулой; тогда между двумя первыми молекулами действуют в общем случае самые различные силы, главным образом, силы отталкивания. Или же, если силы вызваны поляризацией, действующее поле будет, в общем случае, сильно уменьшено, когда множество молекул со всех сторон будут налагать свои поляризующие поля. Поэтому следует ожидать, что в жидком и в твердом состояниях силы, вызванные индуцированными или перманентными диполями или мультиполями, должны, по крайней мере, быть значительно снижены, если и не вовсе уничтожаться по соображениям симметрии.

Положение стало еще более трудным, когда волновая механика показала, что инертные газы в точности сферически симметричны и что они не имеют ни перманентных диполей, ни квадрупольей, ни каких-либо других мультиполей. Они не обнаруживают ни одного из упомянутых взаимодействий. Правда, H_2 , N_2 и т. д. по волновой механике представляют по меньшей мере квадруполь. Но для H_2 можно вычислить величину квадрупольного момента с помощью волновой механики. Получается только $1/100$ тех самых ван-дер-ваальсовых сил, которые приписывались прежде надлежаще выбранным квадрупольям.

С другой стороны, из волновой механики вытекает совершенно новое представление о взаимодействии между нейтральными атомными системами.

§ 4. ДИСПЕРСИОННЫЙ ЭФФЕКТ; УПРОЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ³

Возьмем две сферически симметричные системы, каждая с поляризуемостью α , например, два трехмерных изотропных гармониче-

ских осциллятора, не имеющих дипольного момента в положении покоя. Если заряды e этих осцилляторов искусственно смещены из их равновесных положений на величины

$$\vec{r}_I = (x_I, y_I, z_I) \text{ и } r_{II} = (x_{II}, y_{II}, z_{II})$$

соответственно, то для потенциальной энергии получится

$$V = \underbrace{\frac{e^2 r_I^2}{2\alpha} + \frac{e^2 r_{II}^2}{2\alpha}}_{\text{энергия упругого сдвига зарядов}} + \underbrace{\frac{e^2}{R^3}(x_I x_{II} + y_I y_{II} - 2z_I z_{II})}_{\text{энергия взаимодействия диполей [см. (1)]}}. \quad (10)$$

Классически две системы в положении равновесия

$$(x_I = x_{II} = \dots = z_{II} = 0)$$

не действовали бы друг на друга и, будучи помещены на конечном расстоянии ($R > \sqrt[3]{2\alpha}$), оставались бы в положении равновесия. Они не смогли бы индуцировать момент друг в друге.

Однако, как хорошо известно по квантовой механике, частица не может находиться в абсолютном покое в определенной точке. Это противоречило бы соотношению неопределенностей. Согласно квантовой механике, наши изотропные осцилляторы, даже на самом низком энергетическом уровне, совершают так называемое нулевое движение, которое можно описать только статистически. Это можно сделать, например, с помощью некоторой функции распределения, определяющей вероятность того, как часто встречается какая-либо конфигурация. Однако последовательность различных конфигураций описать нельзя. Для изотропных осцилляторов эти функции распределения дают сферически симметричное распределение конфигураций вокруг положения равновесия (инертные газы также обладают сферически симметричным распределением электронов вокруг ядер).

Для обсуждения этой простой модели не потребуются глубокого знания квантовой механики. Достаточно знать, что по квантовой механике гармонический осциллятор с собственной частотой ν обладает на самом низком уровне энергией

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu \quad (11)$$

или так называемой нулевой энергией. Если ввести следующие „нормальные“ координаты:

$$\vec{r}_+ \equiv \begin{cases} x_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_I + x_{II}) \\ y_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_I + y_{II}) \\ z_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_I + z_{II}) \end{cases}; \quad \vec{r}_- \equiv \begin{cases} x_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_I - x_{II}) \\ y_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_I - y_{II}) \\ z_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_I - z_{II}) \end{cases}$$

то потенциальную энергию (10) можно представить в виде суммы квадратов, подобно потенциальной энергии шести независимых осцилляторов (в то время как кинетическая энергия не изменяет своего вида):

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{e^2}{2x} (r_+^2 + r_-^2) + \frac{e^2}{2R^3} (x_+^2 + y_+^2 - 2z_+^2 - x_-^2 - y_-^2 + 2z_-^2) = \\
 &= \frac{e^2}{2\alpha} \left[\left(1 + \frac{\alpha}{R^3} \right) (x_+^2 + y_+^2) + \left(1 - \frac{\alpha}{R^3} \right) (x_-^2 + y_-^2) + \right. \\
 &\quad \left. + \left(1 - 2 \frac{\alpha}{R^3} \right) z_+^2 + \left(1 + 2 \frac{\alpha}{R^3} \right) z_-^2 \right]. \quad (10')
 \end{aligned}$$

Частоты этих шести осцилляторов определяются уравнениями:

$$\left. \begin{aligned}
 \nu_x^\pm &= \nu_y^\pm = \nu_0 \sqrt{1 \pm \frac{\alpha}{R^3}} \approx \nu_0 \left(1 \pm \frac{1}{2} \frac{\alpha}{R^3} - \frac{\alpha^2}{8R^6} \pm \dots \right) \\
 \nu_z^\pm &= \nu_0 \sqrt{1 \mp \frac{2\alpha}{R^3}} \approx \nu_0 \left(1 \mp \frac{\alpha}{R^3} - \frac{\alpha^2}{2R^6} \mp \dots \right).
 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Здесь $\nu_0 = \frac{e}{\sqrt{m\alpha}}$ представляет собственную частоту наших двух систем, изолированных друг от друга (при $R \rightarrow \infty$), а m — приведенную массу систем. Предполагая, что $\alpha \ll R$, можно разложить квадратный корень в (12) по степеням $\frac{\alpha}{R^3}$.

Нулевая энергия этой системы шести осцилляторов будет поэтому выражаться [согласно уравнению (11)] следующим образом:

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \frac{h}{2} (\nu_x^+ + \nu_y^+ + \nu_z^+ + \nu_x^- + \nu_y^- + \nu_z^-) = \\
 &= \frac{h\nu_0}{2} \left[6 + \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1 \right) \frac{\alpha}{R^3} - \left(\frac{4}{8} + \frac{2}{2} \right) \frac{\alpha^2}{R^6} + \dots \right] = \\
 &= 3h\nu_0 - \frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha^2}{R^6}.
 \end{aligned}$$

Первое слагаемое $3h\nu_0$ представляет просто внутреннюю нулевую энергию двух изолированных упругих систем. Однако второе слагаемое

$$U = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha^2}{R^6} \quad (13)$$

зависит от расстояния R . Его следует рассматривать как энергию взаимодействия, а поскольку эта энергия отрицательна, то силы оказываются силами притяжения. Мы предположим, что этот род

сил *, не обусловленный существованием перманентного диполя или какого-либо высшего мультиполя, является причиной ван-дер-ваальсова притяжения инертных газов, а также простых молекул H_2 , N_2 и т. д. По причинам, изложенным ниже, эти силы носят название дисперсионного эффекта.

§ 5. Дисперсионный эффект; общая формула ⁵

Хотя механизм этого взаимодействия, разумеется, невозможно описать, оставаясь в рамках обычной классической механики, но мы все же можем пояснить его на своего рода полуклассическом языке.

Если бы можно было снять мгновенную фотографию с молекулы в какой-либо момент времени, то обнаружались бы различные конфигурации ядер и электронов, в общем случае обладающие дипольными моментами. Как в сферически симметричной молекуле инертного газа, так и в наших изотропных осцилляторах взятие среднего из большого числа таких моментальных снимков, конечно, не дало бы преимущества какому-либо направлению. Эти очень быстро меняющиеся диполи, созданные нулевым движением в молекуле, возбуждают в пространстве поле и, действуя на поляризуемость других молекул, индуцируют в них дипольные моменты. Эти последние находятся в фазе и во взаимодействии с мгновенными диполями, послужившими причиной их возникновения. Нулевое движение сопровождается, так сказать, синхронизованным электрическим полем, однако без излучения. Нулевая энергия не может рассеяться путем излучения.

Эту модель можно использовать при интерпретации обобщения нашей формулы (13) на случай произвольной молекулы. Точный вывод этого обобщения потребовал бы, конечно, некоторых квантовомеханических вычислений.

Представим себе молекулу в состоянии k как совокупность периодических диполей μ_{kl} , периоды которых соответствуют частотам

$$\nu_{kl} = \frac{E_l - E_k}{h}$$

(не запрещенных) переходов из состояния k в состояние l . Эти „силы осцилляторов“ μ_{kl} представляют те же самые величины, которые появляются в „дисперсионной формуле“, изображающей поляризуемость $\alpha_k(\nu)$ молекулы в состоянии k при действии переменного поля частоты ν

$$\alpha_k(\nu) = \frac{2}{3h} \sum_l \frac{\mu_{kl}^2 \nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2}. \quad (14)$$

* Этот вид сил впервые появляется в работе Ванга ⁴.

Если действующее поле частоты ν_0 имеет амплитуду F_0 , то индуцированный момент M выражается формулой

$$M = \alpha_k(\nu_0) \cdot F_0 = \frac{2}{3h} F_0 \sum_l \frac{\mu_{kl}^2 - \nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu_0^2}, \quad (4')$$

а энергия взаимодействия между полем и молекулой равна

$$U = -\frac{1}{2} \alpha(\nu_0) F_0^2 = -\frac{F_0^2}{3h} \sum_l \frac{\mu_{kl}^2 \nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu_0^2}. \quad (5')$$

Это действующее поле может производиться другой молекулой посредством одного из ее периодических диполей $\mu_{\rho\sigma}$ с частотой $\nu_{\rho\sigma}$ и под углом $\theta_{\rho\sigma}$ к линии, соединяющей обе молекулы. Вблизи первой молекулы (назовем ее „латинской“ молекулой по индексам, обозначающим ее состояние, в отличие от греческих индексов другой молекулы) диполь $\mu_{\rho\sigma}$ возбуждает электрическое поле напряженности [ср. формулу (6)]

$$F_{\rho\sigma} = \frac{\mu_{\rho\sigma}}{R^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_{\rho\sigma}}. \quad (6')$$

Это поле индуцирует в латинской молекуле периодический диполь величины

$$M_{\rho\sigma}^k = \alpha_k(\nu_{\rho\sigma}) F_{\rho\sigma},$$

а энергия взаимодействия [ср. (5')] оказывается равной

$$-\frac{\alpha_k(\nu_{\rho\sigma})}{2} F_{\rho\sigma}^2 = -\frac{\mu_{\rho\sigma}}{3hR^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_{\rho\sigma}) \cdot \sum_l \frac{\mu_{kl} \nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu_{\rho\sigma}^2}.$$

Если теперь рассмотреть всю совокупность „греческих“ молекул в состоянии ρ , то придется суммировать по всем состояниям σ и усреднять по всем направлениям $\theta_{\rho\sigma}$ ($\cos^2 \theta = \frac{1}{3}$). Это даст нам действие греческого атома на поляризованный латинский атом:

$$U_{\rho \rightarrow k} = -\frac{2}{3hR^6} \sum_{l\sigma} \frac{\mu_{kl}^2 \mu_{\rho\sigma}^2 \nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu_{\rho\sigma}^2}.$$

Если прибавить соответствующее выражение $U_{k \rightarrow \rho}$ для действия латинской молекулы на греческую, то получится полное взаимодействие, вызванное „периодическими“ диполями молекулы в состоя-

нии k на другую молекулу в состоянии ρ :

$$\begin{aligned}
 U_{\rho k} &= U_{\rho \rightarrow k} + U_{k \rightarrow \rho} = -\frac{2}{3hR^6} \sum_{l\sigma} \mu_{kl}^2 \mu_{\rho\sigma}^2 \left(\frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu_{\rho\sigma}^2} + \frac{\nu_{\rho\sigma}}{\nu_{\rho\sigma}^2 - \nu_{kl}^2} \right) = \\
 &= -\frac{2}{3hR^6} \sum_{l\sigma} \frac{\mu_{kl}^2 \mu_{\rho\sigma}^2}{\nu_{kl} + \nu_{\rho\sigma}}. \quad (15)
 \end{aligned}$$

§ 6. Аддитивность дисперсионного эффекта

Эти рассуждения не претендуют, разумеется, на то, чтобы служить строгим доказательством уравнения (15), но они могут служить иллюстрацией механизма действия дисперсионных сил. Можно показать, что формула (15) имеет свойство аддитивности³. Это значит, что если три молекулы одновременно действуют друг на друга, то надо просто сложить три потенциала взаимодействия вида (15) между тремя парами. Влияние третьей молекулы на взаимодействие между первыми двумя представляет собой лишь небольшое возмущение меньшего порядка величины, чем само взаимодействие. Поэтому эти силы притяжения могут просто налагаться по правилу параллелограмма сил. Следовательно, они вполне могут объяснить факт общего притяжения.

Если несколько молекул взаимодействуют друг с другом, то следует это себе представлять так, что каждая молекула индуцирует в каждой из остальных молекул целую группу координированных периодических диполей. Эти диполи находятся в постоянном соотношении фаз с соответствующими индуцирующими начальными диполями. Каждая молекула является, таким образом, носителем очень многих независимо налагающихся групп индуцированных периодических диполей, вызванных действием различных молекул. Каждый из таких индуцированных диполей всегда имеет такое направление, что он притягивается к соответствующему производящему диполю. В то же время другие диполи, не связанные с ним каким-либо фазовым соотношением, приводят только к периодическому взаимодействию и после усреднения по всем возможным фазам ничего не привносят в энергию взаимодействия. Таким образом можно себе представить, что одновременное взаимодействие многих молекул создается попросту в результате аддитивного наложения сил притяжения между отдельными парами.

§ 7. Упрощенная формула; некоторые численные величины

Для многих простых газовых молекул (например, для инертных газов, H_2 , N_2 , O_2 , CH_4) оказалось, что эмпирическая дисперсионная кривая в большом интервале частот может быть представлена дисперсионной формулой типа (14), содержащей только один член.

Это значит, что для этих молекул сила осциллятора μ_{kl} для узкого интервала частот настолько превосходит прочие, что последними можно пренебречь. Для этого случая, а также для предельного случая $\nu \rightarrow 0$ (поляризуемость в статическом поле) формулу (14) можно упростить так:

$$\alpha_k = \alpha_k(0) = \frac{2}{3h} \frac{\mu_k^2}{\nu_k}$$

(μ_k означает силу диполя только главной частоты ν_k), а формула (15) для взаимодействия двух систем переходит в следующую

$$U_{pk} = -\frac{2}{3hR^6} \cdot \frac{\mu_k^2}{\nu_k} \cdot \frac{\mu_p^2}{\nu_p} \cdot \frac{\nu_k \nu_p}{\nu_k + \nu_p} = -\frac{3h}{2R^6} \alpha_k \alpha_p \frac{\nu_k \nu_p}{\nu_k + \nu_p}. \quad (13')$$

Эта формула совпадает с (13) в случае двух молекул одного сорта. Ее можно, конечно, применять только тогда, когда известно, что дисперсионная формула имеет особый вышеприведенный вид [см. (14)]. Но во всяком случае, если дисперсионная формула для данного рода молекул эмпирически установлена, то этого достаточно для построения выражения для сил притяжения (15). Никаких других деталей молекулярного строения знать не требуется.

ТАБЛИЦА 1

Дисперсионный эффект между простыми молекулами

Газ	$h\nu_J$ в eV	$h\nu_D$ в eV	$\alpha \cdot 10^{24}$ в см ³	$c \cdot 10^{48} = \frac{3}{4} \alpha h \nu \cdot 10^{48}$ в eV·см ⁶
He	24,5	25,5	0,20	0,77
Ne	21,5	25,7	0,39	2,93
Ar	15,4	17,5	1,63	34,7
Kr	13,3	14,7	2,46	69
Xe	11,5	12,2	4,00	146
H ₂	16,4		0,81	8,3
N ₂	17	17,2	1,74	38,6
O ₂	13	14,7	1,57	27,2
CO	14,3		1,99	42,4
CH ₄	14,5		2,58	73
CO ₂		15,45	2,86	94,7
Cl ₂	18,2		4,60	288
HCl	13,7		2,63	71
HBr	13,3		3,58	128
HJ	12,7		5,4	278
Na		2,1	29,7	960

В табл. 1 приведен ряд теоретически вычисленных величин константы притяжения c (т. е. коэффициента при $-\frac{1}{R^6}$ вышеприве-

денном выражении) для инертных газов и некоторых других простых газов, показатели преломления которых могут быть хорошо представлены дисперсионной формулой с одним единственным членом. Собственная частота ν_D , умноженная на h , во всех случаях очень близка к энергии ионизации $h\nu_I$. Это может в первом приближении оправдать использование энергии ионизации в тех случаях, где дисперсионная формула еще не установлена. Как легко видеть, величины c изменяются в отношении 1 к 1000, и этот большой интервал порядка величины делает поучительной даже ту весьма грубую экспериментальную проверку, которая приведена в § 11.

Майер ⁶ показал, что для отрицательных ионов, обладающих строением инертного газа, будет неверно упрощать формулу дисперсии в непрерывной области спектра, взяв только одну частоту. Он применяет простое аналитическое выражение для описания эмпирических данных по поглощению в непрерывной области. Заменяя суммы в выражении (15) интегралами по непрерывной области, он получает следующую таблицу величин c для 29 возможных пар ионов (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2
Дисперсионный эффект между ионами
($c \cdot 10^{48}$ в $eV \cdot cm^6$)

Ион	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	
+	$c_{-+} = 0,13$	3,2	4,0	5,4	$c_{++} = 0,11$
Na ⁺	7,14	17,8	22,2	30,3	2,68
K ⁺	31,0	76,3	95,3	130	38,6
Rb ⁺	49,2	125	157	214	94,3
Cs ⁺	82,5	205	259	356	247
	$c_{--} = 23-30$	176-206	294-332	600-676	

Пользуясь другим методом (вариационным) и делая некоторые упрощающие предположения, касающиеся волновых функций атомов (произведение волновых функций отдельных электронов), Слэтер и Кирквуд ^{6a} также вычислили дисперсионные силы. Они вывели следующую формулу:

$$U = - \frac{1}{R^6} \frac{3eh}{8\pi} \sqrt{\frac{Na^3}{m}} \quad (13'')$$

(N — число электронов на внешней оболочке.)

Это выражение дает обычно несколько большие величины, чем (13), но может применяться в тех случаях, когда собственные частоты в (13) неизвестны. В настоящее время все же трудно сказать, насколько можно полагаться на формулу (13'').

§ 8. СИСТЕМАТИКА СИЛ, ПРОЯВЛЯЮЩИХСЯ НА БОЛЬШОМ РАССТОЯНИИ⁷

Формула (15) применима ко всем свободно двигающимся молекулам постольку, поскольку энергия взаимодействия мала по сравнению с разностью энергетических уровней рассматриваемых молекул, т. е. при условии, что

$$\frac{\mu_{kl} \mu_{\rho\sigma}}{R^3} < |E_k - E_l + E_\rho - E_\sigma|. \quad (16)$$

С этим ограничением формула (15) справедлива как для свободно двигающихся дипольных молекул, так и для молекул редких газов. Следовательно, всегда имеется некоторая минимальная величина расстояния R , вплоть до которого мы можем полагаться на формулу (15).

Различие между молекулой, обладающей перманентным диполем, и молекулой инертного газа состоит в следующем: молекула инертного газа имеет такую высокую величину энергии возбуждения (электронного перескока), что можно считать, что при обычных температурах все молекулы находятся в основном состоянии. Поэтому здесь силы не зависят от температуры. В случае же дипольных молекул нужно по меньшей мере рассматривать болцмановское распределение различных вращательных состояний, так как разница в энергиях этих состояний обычно очень малы по сравнению с kT .

Рассмотрим сначала абсолютно жесткий диполь (в виде гантели), т. е. молекулу без электронных или колебательных состояний. Тогда вероятность $p_{\rho k}$ того, что греческая молекула находится в чисто вращательном состоянии ρ , а латинская — в чисто вращательном состоянии k , равна

$$p_{\rho k} = A e^{-\frac{1}{kT}(E_k + E_\rho)},$$

где

$$A^{-1} = \sum_{k\rho} e^{-\frac{1}{kT}(E_k + E_\rho)}.$$

Вследствие этого средняя энергия взаимодействия между двумя такими молекулами оказывается равной

$$\bar{U} = \sum_{\rho k} p_{\rho k} U_{\rho k} = -\frac{2A}{3R^6} \sum_{\substack{\sigma l \\ \rho k}} \frac{\mu_{kl}^2 \mu_{\rho\sigma}^2}{E_l - E_k + E_\sigma - E_\rho} e^{-\frac{E_k + E_\rho}{kT}}. \quad (17)$$

Если в этом выражении заменить обозначения индексов суммирования ρ и k на σ и l , то величина суммы, конечно, не изме-

дится. Поэтому, беря среднее из этих двух эквивалентных выражений, можно написать (поскольку $\mu_{kl} = \mu_{lk}$):

$$\bar{U} = -\frac{A}{3R^6} \sum_{\substack{\sigma l \\ \rho k}} \mu_{kl}^2 \mu_{\rho\sigma}^2 e^{-\frac{E_k + E_\rho}{kT}} \frac{e^{-\frac{E_l + E_\sigma}{kT}}}{E_l + E_\sigma - E_k - E_\rho}. \quad (17')$$

Разлагая экспоненциальные члены в ряд по степеням $\frac{1}{kT}$, мы замечаем, что постоянные слагаемые взаимно уничтожаются (нет никакого взаимодействия при высоких температурах, как в § 1). Первый и единственный значительный член разложения выражения (17) дает

$$\bar{U} = -\frac{A}{3R^6} \frac{1}{kT} \sum_{\substack{kl \\ \rho\sigma}} \mu_{kl}^2 \mu_{\rho\sigma}^2 + \dots = -\frac{2\mu_I^2 \mu_{II}^2}{3kTR^6}. \quad (18)$$

Здесь μ_I и μ_{II} означают перманентные моменты дипольных молекул, которые в случае абсолютно жесткой молекулы, конечно, не зависят от ее состояния. Таким образом получается в точности тот же самый результат, который Кеезом получил, исходя из классической механики.

Отметим, кстати, что, в то время как применимость уравнения (15) основывается на условии (16), формула (18) связана с более слабым условием

$$\frac{\mu_I \mu_{II}}{R^3} < kT,$$

которое одновременно указывает предел применимости классических вычислений.

Конечно, в действительности дипольная молекула не может рассматриваться как жесткая гантель. Она обладает электронными и вибрационными переходами. В целях упрощения предположим, что kT велико по сравнению с разностями энергетических уровней для чисто ротационных перескоков, но мало по сравнению с другими разностями.

В этом общем случае следует снова применить формулу (17), но здесь достаточно распространить больцманову сумму $\sum_{\rho k}$ только на те состояния, которые предполагают чисто ротационные перескоки из основного состояния, ибо термодинамической вероятностью того, что другие состояния заняты, можно пренебречь. Теперь разделим сумму по σ и l в (17) на четыре части

$$\bar{U} = U_{rr} + U_{r\sigma} + U_{\sigma r} + U_{\sigma\sigma}$$

следующим образом:

1. В U_{rr} войдут только те σ - и l -слагаемые, которые получаются из основного состояния чисто ротационным переходом. Для этой суммы (с некоторыми несущественными оговорками) остается справедливым вышеприведенное вычисление для жестких диполей. Поэтому мы получаем формулу (18)

$$U_{rr} = -\frac{2}{3R^6} \cdot \frac{\mu_I^2 \mu_{II}^2}{kT},$$

т. е. ориентационный эффект Кеезома.

2. В U_{rg} суммирование по σ , как и в первом случае, распространится только на те слагаемые, которые получаются из основного состояния путем чисто ротационного перехода; но l будет обозначать некоторый больший (не чисто ротационный) перескок. Тогда можно пренебречь $E_\sigma - E_\rho$ по сравнению с $E_l - E_k$ в знаменателе формулы (17) и написать

$$U_{rg} = -\frac{2A}{3R^6} \left(\sum_{kl} \mu_{kl}^2 e^{-\frac{E_k}{kT}} \right) \cdot \left(\sum_{\rho\sigma} \frac{\mu_{\rho\sigma}^2}{E_\sigma - E_\rho} e^{-\frac{E_\rho}{kT}} \right).$$

Сравнение с (14) показывает, что члены второй суммы правой части уравнения можно выразить через статическую поляризуемость $\alpha_\rho = \alpha_\rho(0)$ второй молекулы, которая очень мало зависит от вращательного состояния ρ молекулы, так что ее можно просто обозначать α_{II} . В то же время первая сумма снова оказывается квадратом перманентного дипольного момента первой молекулы, относительно которого можно предпринять приближительную независимость от вращательного состояния. Получается

$$U_{rg} = -\frac{2}{3R^6} \mu_I^2 \frac{3}{2} \alpha_{II}(0) = -\frac{\mu_I^2 \alpha_{II}}{R^6}.$$

3. Аналогично

$$U_{gr} = -\frac{\mu_{II}^2 \alpha_I}{R^6}.$$

Пункты 2 и 3 в точности соответствуют индукционному эффекту Дебая.

4. Наконец, в U_{gg} как σ -, так и l -состояния получаются из основного состояния путем некоторого большего (не чисто вращательного) перескока. Если предположить, что вероятности такого перескока не зависят сколько-нибудь заметным образом от вращательного состояния, то можно попросту взять основное состояние для ρ и k . Тогда получится:

$$U_{gg} = -\frac{2}{3hR^6} \sum_{l\sigma} \frac{\mu_{0l}^2 \mu_{0\sigma}^2}{\nu_{0l} + \nu_{0\sigma}},$$

т. е. дисперсионный эффект. Если выполняется условие для (13'), то можно объединить все три эффекта в следующей форме

$$\bar{U} = \frac{1}{R^6} \left(\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} + \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 + \frac{3h}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right). \quad (19)$$

В табл. 3 вкратце перечислены все три эффекта для некоторых дипольных молекул.

ТАБЛИЦА 3
Три составляющие ван-дер-ваальсовых сил

Газ	$\mu \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{24}$	$h\nu_0$ в V	Ориента- ционный эффект	Индукцион- ный эффект	Дисперсион- ный эффект
				$\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{k \cdot 293} \cdot 10^{60}$ в эрг·см ⁶	$2\mu^2\alpha \cdot 10^{60}$ в эрг·см ⁶	$\frac{3}{4} \alpha^2 h\nu \cdot 10^{60}$ в эрг·см ⁶
CO	0,12	1,99	14,3	0,0034	0,057	67,5
NJ	0,38	5,4	12	0,35	1,68	382
NBr	0,78	3,58	13,3	6,2	4,05	176
HCl	1,03	2,63	13,7	18,6	5,4	105
NH ₃	1,5	2,21	16	84	10	93
H ₂ O	1,84	1,48	18	190	10	47

Очевидно, что во всех случаях можно практически пренебречь индукционным эффектом и что даже в таких сильно дипольных молекулах, как HCl, перманентный дипольный момент не вносит особо заметной доли в ван-дер-ваальсово протяжение. Ориентационный эффект становится сравнимым с дисперсионным только у NH₃ и H₂O. Дисперсионным же эффектом, повидимому, нельзя пренебречь ни в одном из приведенных случаев.

§ 9. Пределы применимости

Нам осталось обсудить физический смысл условия (16).

Характерным отличием квантовой механики от классической является то, что с точки зрения первой свободно двигающаяся полиатомная молекула обладает центрально симметричной и (в особенности на самом низком энергетическом уровне) сферически симметричной структурой, т. е. сферически симметричной функцией распределения. Это означает, что, даже находясь на самом низком уровне, свободная молекула не принимает предпочтительно какого-либо одного направления, но она непрерывно меняет свою ориентацию благодаря нулевому движению. Если другая молекула стремится ориентировать рассматриваемую молекулу, то возникает компромисс между нулевым движением и направляющей силой. Однако

только в том случае, если

$$\frac{\mu_I \mu_{II}}{R^3} > |E_0 - E_1|, \quad (20a)$$

направляющие силы перевешивают нулевое вращение. Поэтому в этом случае движение диполей становится более сходным с колебаниями вокруг равновесной ориентации диполей (параллельно друг другу вдоль линии, соединяющей обе молекулы). Тогда взаимодействие приобретает характер, свойственный ориентированным диполям, т. е. обладает порядком величины

$$\frac{2\mu_I \mu_{II}}{R^3}.$$

Как известно, по квантовой механике условие

$$\frac{\mu_I \mu_{II}}{R^3} > kT \quad (20b)$$

недостаточно для ориентации молекул, в притивоположность формуле (3). Ориентационным силам нужно преодолеть не только тепловое движение, но, кроме того, и нулевое движение. Пусть θ обозначает момент инерции молекулы. Тогда правая часть условия равна $\frac{\hbar^2}{4\pi\theta}$. Используя это соображение, можно показать, что например, в молекулах HJ при тех расстояниях, какие HJ имеет в твердом состоянии, направляющие силы диполей оказываются все же слишком слабыми, чтобы преодолеть нулевое вращение. Следует представлять себе это так, что эти молекулы в твердом состоянии вращаются даже при абсолютном нуле. Однако HJ является, несомненно, скорее исключением.

Очевидно, что для случая больших молекул и для малых межмолекулярных расстояний, как это имеет место в твердом и жидком состояниях, величина дипольного взаимодействия совершенно недостаточна для объяснения направляющих сил. Для уяснения этого следует подставить вместо левой части (20) просто классическое выражение для ориентационной энергии, чтобы приблизительно оценить разумную величину предела свободного движения.

До тех пор, пока выполняется условие (16), наши доводы в пользу аддитивности (§ 6) остаются совершенно справедливыми во всех случаях для всех трех эффектов, входящих в формулу (19). Только в том случае, если вследствие условия (20) свободное движение молекулы тормозится, следует привлечь критические соображения § 3. Это относится к неаддитивности как ориентационного, так и индукционного эффекта.

Однако на внутреннее электронное движение молекулы не будет влиять ощутимым образом то обстоятельство, что вращение молекулы, как целое, остановилось. Таким образом будет законным применять формулу для дисперсионного эффекта также и к невращающимся молекулам.

Однако очевидно, что только особенно компактные молекулы, как те, что перечислены в табл. 1 и 2, разумно рассматривать просто как центры сил. В случае длинных органических молекул, повидимому, нужно стремиться изобразить ван-дер-ваальсово притяжение в виде суммы действий отдельных частей молекулы. Поскольку приписывание отдельным частям молекул частот, входящих в формулы (15) или (13), является довольно произвольным, была сделана попытка⁸ элиминировать их тем, что используется приближительная аддитивность атомных рефракций и диамагнитной восприимчивости.

Если имеется только один „сильный“ осциллятор μ_k [ср. формулу (14')], то диамагнитная восприимчивость имеет следующую простую форму:

$$\chi_k = \frac{\mu_k^2 N_L}{6mc^2} (< 0) \quad (N_L \text{ — число Лоренца}).$$

Поэтому, вследствие (14')

$$v_k = \frac{2 \mu_k^2}{3h \alpha_k} = \frac{4mc^2 \chi_k}{hN_L \alpha_k}.$$

Вместо (13') можно, следовательно, написать:

$$U_{kp} = \frac{3}{2} \frac{h}{R^6} \alpha_k \alpha_p \frac{4mc^2 \frac{\chi_k}{\alpha_k} \cdot \frac{\chi_p}{\alpha_p}}{hN_L \left(\frac{\chi_k}{\alpha_k} + \frac{\chi_p}{\alpha_p} \right)} = \frac{1}{R^6} \frac{6mc^2}{N_L} \frac{\alpha_k \alpha_p}{\frac{\chi_k}{\alpha_k} + \frac{\chi_p}{\alpha_p}}. \quad (13'')$$

В этой формуле энергия взаимодействия выражается через приблизительно аддитивные атомные константы, и, повидимому, возможно составить таким способом ван-дер-ваальсово притяжение полиатомных молекул из взаимодействий отдельных атомов. Однако сопоставление величин в табл. 4 показывает, что точность этого метода явно невелика.

Для дисперсионного эффекта условие (16) также указывает на характеристический для него предел. Величина $\frac{\mu_{kl}^2}{E_k - E_l}$ практически идентична с поляризуемостью α , если $E_k \rightarrow E_l$ представляет собой „главный“ электронный перескок [ср. (14')]. Следовательно, вместо (16) можно с грубым приближением написать

$$\alpha < R^3, \quad (16')$$

как условие применимости наших формул для дисперсионного эффекта. Легко вывести, что означало бы $\alpha > R^3$, путем рассмо-

ТАБЛИЦА 4

Газ	$\frac{3mc^2}{N_L} \alpha \chi \cdot 10^{48}$	$c \cdot 10^{48}$ (из табл. 1)
He	0,84	0,77
Ne	4,94	2,93
Ar	69,0	34,7
Kr	180	69
Xe	448	146

трения простой модели из § 4. Некоторые из собственных частот в (12) стали бы мнимыми, и это показывает, что для коротких расстояний положения покоя более не являются для электронов положениями устойчивого равновесия.

Некоторое время тому назад Герцифельд⁹ высказал замечание, что если через R_0 обозначить кратчайшее возможное межатомное расстояние (атомный диаметр), то альтернатива „ $\alpha > R_0^3$ или $\alpha < R_0^3$ “ почти совпадает с альтернативой „металл или изолятор“. Следовательно, для неметаллических атомов и молекул, приведенных в табл. 1, условие (16) всегда выполняется.

§ 10. БОЛЕЕ ВЫСОКИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ. СИЛЫ ОТТАЛКИВАНИЯ

Формула (15) весьма далека от того, чтобы полностью представить молекулярные силы, даже редких газов, на всех расстояниях. Она может рассматриваться как первый шаг вычисления с последовательным приближением. Состояние молекулы, конечно, лишь весьма грубо характеризуется совокупностью периодических диполей. Существуют, очевидно, также периодические квадрупольные и высшие мультиполи, вызывающие подобное же взаимодействие, пропорциональное R^{-8} , R^{-10} и т. д. Для больших расстояний эти члены во всяком случае меньше сил R^{-6} , и тогда можно полагаться на формулу (15). Для атомов He и H оказалось возможным¹⁰ рассчитать член R^{-8} и показать, что на малых расстояниях доля общего эффекта, приходящаяся на член R^{-8} , сравнима с членом R^{-6} . Однако членом R^{-10} , повидимому, всегда нужно пренебрегать. Тем не менее, для таких малых расстояний следует также принять во внимание эффект совершенно другого рода. Даже если молекула не обладает каким-либо перманентным мультиполем, но имеет в среднем абсолютно сферически симметричную структуру, например, структуру инертного газа, то, не говоря уж о всех эффектах, вызванных внутренним электронным движением, само среднее распределение заряда приводит к сильному, так сказать, „статическому“ взаимодействию. Оно вызвано попросту тем фактом, что при взаимном проникновении электронные облака обеих молекул более не экранируют полностью заряды ядер, и ядра отталкивают друг друга кулоновскими электростатическими силами.

В добавление и одновременно с этим следует рассмотреть еще одно воздействие. Проникновению двух электронных облаков препятствует принцип Паули: два электрона могут находиться в одном и том же элементе объема только тогда, когда они обладают существенно различными скоростями. Это значит, что при взаимном проникновении двух электронных облаков скорости, а следовательно, и кинетическая энергия внутреннего электронного движения должны увеличиться; энергия должна доставляться со сто-

роны по мере приближения молекул, т. е. имеет место отталкивание.

В случае ненасыщенных молекул этому отталкиванию соответствует гомеополлярное притяжение. В ненасыщенной молекуле имеются электроны с ненасыщенными спинами, и при проникновении в облако другой молекулы принцип Паули не требует от таких электронов существенно различной скорости, но требует лишь различной ориентации спинов. Следовательно, в этом случае отталкивание получается только на гораздо меньших расстояниях.

Осуществление вычисления отталкивательных сил требует, разумеется, очень точного знания распределения заряда по поверхности молекул и представляет поэтому значительные трудности. До сих пор подробный расчет можно было провести¹¹ только в очень простом случае He. В наиболее удачных попытках¹² в этом направлении применялся остроумный метод Томаса-Ферми. В этом методе принцип Паули прямо кладется в основу, и поэтому этот метод трактовки способен объяснить (за исключением несущественных деталей) эффект отталкивания, характерный для механизма проникновения.

Здесь невозможно привести результаты этих численных методов. До сих пор отталкивательные силы были вычислены с успехом только для взаимодействия ионов со структурой инертного газа, но не для самих инертных газов. Это не потому, что отталкивательные силы между нейтральными молекулами инертных газов представляют очень сильно отличающуюся проблему, но потому, что довольно низкая степень точности в величинах отталкивательных сил позволяет достигнуть полезных результатов в их описании только тогда, когда они уравновешены мощными силами притяжения ионов вместо слабых молекулярных сил.

В настоящее время химику приходится удовлетворяться признанием того факта, что отталкивательные силы зависят от довольно тонких деталей распределения заряда в молекуле и что, следовательно, нет никаких оснований надеяться, что их можно было бы связать с другими простыми молекулярными константами, как это можно сделать для проявляющихся на большом расстоянии сил притяжения. Теоретическое определение сил отталкивания в любом специальном случае является чисто вычислительной задачей. Но что действительно заинтересует химика — это тот факт, что можно показать, рассуждая самым общим образом, что эти гомеополлярные отталкивательные силы (с характерным отличием от упоминавшихся гомеополлярных сил притяжения) также обладают свойствами аддитивности в том же смысле, что и аддитивны силы R^{-6} . Таким образом в первом приближении будет вполне законным принять для отталкивательных сил также простое аналитическое выражение, аддитивно налагать их и попытаться определить их таким образом, исходя из эмпирических данных, касающихся жидкого или твердого состояний. В то время как первоначально обычно

принимался для этих сил закон вида $\frac{b}{R^n}$, теперь квантовая механика показывает, что экспоненциальный закон вида

$$be^{-\frac{R}{\rho}}$$

более подходит для отталкивания. Обычно теперь и принимается выражение для отталкивательных сил именно в этой форме, а константы b и ρ определяются эмпирически.

Для притяжения используется выражение (15) или (13), которое можно дополнить членом, пропорциональным R^{-8} . Фактор R^{-8} привносит третью постоянную, которую также следует определить из опыта. Наконец, для ионов со структурой, подобной инертному газу, остается, конечно, прибавить еще кулоновское выражение $+\frac{e_1 e_2}{r}$, где e_1 и e_2 — заряды.

Итак, для простейших молекул теперь обычно применяется выражение вида

$$U = be^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{c}{R^6} - \frac{d}{R^8} + \frac{e_1 e_2}{R} \quad (21)$$

в качестве разумной основы, причем b , ρ , d являются параметрами, подлежащими определению, тогда как c , e_1 и e_2 рассматриваются как теоретически известные. Таким образом во всех приложениях ван-дер-ваальсовых сил остается значительная свобода, и это следует иметь в виду, когда хотят произвести опытную проверку теории.

§ 11. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА

В нашу задачу не входит описание тех разнообразных приложений, которые получила до сих пор теория молекулярных сил. Мы ограничимся здесь очень приблизительной и, насколько это возможно, простой проверкой этой теории, не касаясь параметров уравнения (21), попрежнему подлежащих определению.

1. Недавно было положено начало прямой проверке асимптотического закона R^{-6} для молекулярных сил при помощи очень интересного метода. Этот метод использует действие сил, проявляющихся на больших расстояниях, на форму спектральной линии или так называемый эффект давления на расширение линий (pressure broadening). Кун¹³ показал, что если асимптотический закон взаимодействия между атомами имеет вид

$$U \approx \frac{c}{R^p},$$

то распределение интенсивности в определенной области спектральной линии передается формулой.

$$I(\nu) = \frac{k}{(\nu_0 - \nu)^{\frac{p+3}{p}}}$$

Таким образом наклон прямой, изображающей $\lg I$ как функцию $\lg \nu$, непосредственно дает показатель p . Миньковский¹⁴ трактует свои измерения расширения D -линий Na аргоном с этой же точки зрения. В его работе приведена следующая диаграмма измеренных им величин $\lg I$ (рис. 1)

Нами дополнительно проведены линии для $p = 5$, $p = 6$ и $p = 7$. Как видно из рисунка, точность измерений недостаточна для безошибочного определения p . Однако во всяком случае можно сказать, что $p = 6$ лучше, чем $p = 5$ или $p = 7$ и что $p = 8$ и $p = 4$ можно исключить с определенностью.

2. При проверке теории с помощью уравнения состояния газа мы ограничимся приближенным исследованием, рассматривая лишь величины a и b ван-дер-Ваальса. В случае благоприятного результата можно использовать температурную зависимость второго вириального коэффициента для обратного определения параметров уравнения (21), оставшихся не определенными. Однако, подгоняя параметры формулы типа (21), можно всегда достичь превосходного совпадения по вторым вириальным коэффициентам. Поэтому полезно упростить положение так, чтобы устранить, если это возможно, все подлежащие определению параметры.

С этой целью заменим уравнение (21) следующим:

$$U = \begin{cases} -\frac{c}{R^6} & \text{при } R \geq R_0 \\ +\infty & \text{при } R < R_0 \end{cases}$$

Это значит, что 1) молекулы идеализируются, как будто они представляют собой непроницаемые сферы, и что 2) пренебрегают двумя членами: $b e^{-R/\rho}$ и $-\frac{d}{R^8}$ при $R > R_0$. На больших расстояниях член $-\frac{c}{R^6}$, конечно, является единственным значитель-

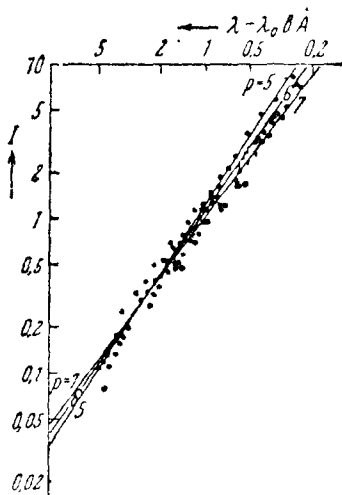


Рис 1. Распределение интенсивности и молекулярные силы

ным слагаемым. На средних расстояниях ($R \gtrsim R_0$) оба непринятых во внимание слагаемых могут в значительной степени взаимно уничтожиться благодаря разным знакам. При $R < R_0$ быстрый рост экспоненциального отталкивания заменен внезапным увеличением к $+\infty$. После таких упрощений минимальная величина энергии U может измениться на некоторый общий фактор, но порядок величины сохранится правильным. Вместо трех подлежащих определению параметров в (21) получается лишь один — расстояние R_0 .

Второй вириальный коэффициент B_2 появляется при разложении уравнения состояния газа по степеням $\frac{1}{V}$:

$$\frac{pV}{N_L kT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots$$

и выражается теоретически следующей формулой

$$B_2 = 2\pi N_L \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{U}{kT}}\right) r^2 dr. \quad (23)$$

При разложении B_2 по степеням $\frac{1}{T}$, первые два члена идентичны с соответствующими членами уравнения ван-дер-Ваальса:

$$\frac{pV}{N_L kT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{VN_L kT} \approx 1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{N_L kT} \right) + \frac{1}{V^2} (\dots) + \dots$$

Сравнение дает

$$B_2 = b - \frac{a}{N_L kT} + \dots$$

Если теперь подставить (22) в (23) и учесть, что для высоких температур $U \gg -kT$ при любом R , то получится

$$\left\{ \begin{aligned} b &= -\frac{2\pi N_L R_0^3}{3} \\ a &= -2\pi N_L^2 \int_{R_0}^{\infty} UR^2 dR = \frac{2\pi N_L^2 c}{3R_0^3}. \end{aligned} \right.$$

Исключая R_0^3 из обоих уравнений, мы получаем:

$$ab = \frac{4\pi^2 N_L}{9} \cdot c = 1,51 \cdot 10^{64} \cdot c. \quad (24)$$

Численный коэффициент определен здесь так, что a , как обычно, измеряется в $\text{ат} \cdot \text{см}^6 \cdot \text{г}^{-2}$, а c — в единицах, указанных в табл. 1.

Если взять b из эмпирического уравнения состояния газа, то можно предсказать величину a , пользуясь уравнением (24). Эти величины приведены в табл. 5 под названием $a_{\text{теор}}$. Для сравнения указаны также экспериментальные величины $a_{\text{эксп}}$.

ТАБЛИЦА 5

Константа a ван-дер-Ваальса и теплота сублимации

Газ	$b_{\text{эксп}}$ (см^3)	$a_{\text{теор}} \cdot 10^{-4}$ ($\text{ат} \cdot \text{см}^6 \cdot \text{г}^{-2}$)	$a_{\text{эксп}} \cdot 10^{-4}$ ($\text{ат} \cdot \text{см}^6 \cdot \text{г}^{-2}$)	ρ	$L_{\text{теор}} \cdot 10^{-3}$ ($\frac{\text{кг кал}}{\text{моль}}$)	$L_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3}$ ($\frac{\text{кг кал}}{\text{моль}}$)
He	24	4,8	3,5			
Ne	17	26	21	1,46	0,47	0,59
Ar	32,3	163	135	1,70	1,92	2,03
Kr	39,8	253	240	3,2	3,17	2,80
Xe	51,5	430	410			
H ₂	26,5	46	24,5			
N ₂	39,6	147	135	1,03	1,64	1,86
O ₂	31,9	135	136	1,43	1,69	2,06
CO	38,6	166	144	1,05	1,86	2,09
CH ₄	42,7	256	224	0,53	2,42	2,70
CO ₂	42,8	334	361			
Cl ₂	54,8	680	632	2,00	7,18	7,43
HCl	40,1	283	366	1,56	3,94	5,05
HBr	44,2	510	442	2,73	4,45	5,52
HJ	—	—	—	3,58	6,65	6,21

Не стоит говорить о том, насколько неадекватно использование критических данных для определения предельных значений второго вириального коэффициента при $T \rightarrow \infty$. Эта неадекватность может составить, вероятно, 30% ошибки. Упрощения, сделанные при выводе формулы (22), также могут ввести ошибку того же порядка величины. Однако все эти неточности могут, вероятно, внести лишь общую и систематическую ошибку во всех рассматриваемых примерах. Хотя хорошее совпадение абсолютных величин в таблице можно рассматривать как случайность, но относительное совпадение теоретических и экспериментальных величин a в столь широком диапазоне веществ стоит вне сомнения. Этот факт может оправдать попытки улучшить наши представления о ван-дер-ваальсовых силах путем использования эмпирического второго вириального коэффициента для определения параметров уравнения (21). Это делалось¹⁵ до сих пор только прибавлением выражения вида $\frac{b}{R^2}$ для отталкивания. Но этот способ неизбежно приводит к слишком малым размерам молекул, ибо он приписывает силам R^{-6} то, что вызвано непринятием в расчет сил R^{-8} и внезапного уменьшения экспоненциального отталкивания.

3. В табл. 5 приведены также энергии решеток L (теплоты сублимации, экстраполированные к абсолютному нулю, за вычетом нулевой энергии) для некоторых молекулярных решеток. Эти энергии вычислены, исходя из той же самой упрощенной формулы (22). Во всех случаях для строения принята плотная упаковка, так как

эта структура приблизительно осуществляется в рассматриваемых молекулярных решетках. Суммирование формулы (22) по всей решетке дает

$$L = 8,36 N_L^2 \frac{c}{v^2} 10^4 \frac{\text{кг кал}}{\text{моль}} = 3,04 \cdot 10^{52} \frac{\text{ср}^2 \text{ кг кал}}{\text{М}^2 \text{ моль}}. \quad (25)$$

Здесь c взято из табл. 1, v представляет экспериментальную величину молярного объема, ρ — плотность и M — молекулярный вес.

Эта проверка поучительна в том отношении, что ясно показывает аддитивность сил. В особенности рост L от HCl к HJ при уменьшении дипольного момента наглядно демонстрирует преобладание тех сил, которые не вызываются перманентными моментами*.

После определения всех коэффициентов полной формулы (21) можно будет, например, из эмпирического второго вириального коэффициента вычислить все константы этих молекулярных решеток (сжимаемость, модули упругости и т. д.).

Ван-дер-ваальсово притяжение играет большую роль также и в конституции ионных решеток. Для ионов эти силы известны сейчас гораздо лучше, чем для нейтральных молекул. Используя выражение для энергии взаимодействия вида (21), Борн и Майер¹⁶ вычислили энергии решеток всех солей щелочных металлов и галогидо-водородных кислот для решетки типа NaCl , а также для типа CsCl . Сравнивая стабильность обоих типов, они смогли показать, что довольно сильное ван-дер-ваальсово притяжение между тяжелыми ионами Cs^+ , J^- , Br^- , Cl^- (ср. табл. 2) объясняет тот факт, что CsCl , CsBr , CsJ и именно только эти соли обладают структурой решетки, в которой ионы одинакового знака находятся друг от друга на меньшем расстоянии, чем в решетках типа NaCl . Доля ван-дер-ваальсовых сил в полной энергии ионной решетки, конечно, относительно мала, колеблясь от 1% до 5. Однако именно эта малая величина совершенно достаточна для объяснения перехода от типа NaCl к типу CsCl .

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Keesom, Leid. Comm. Supp., 24a, 24b, 25, 26, 1912; 39a, 39b; 1915; Proc. Amst., 15, 240, 256, 417, 643, 1913; 18, 636, 1916; 24, 162, 1922, Physik. Z., 22, 129, 643, 1921; 23, 225, 1922.
2. P. Debye, Physik. Z., 21, 178, 1920; 22, 302, 1921. H. Falkenhagen, Physik. Z., 23, 87, 1922.
3. F. London, Z. physik. Chem., B 11, 222, 1931.
4. S. C. Wang, Physik. Z., 26, 663, 1927.
5. R. Eizenschitz u. F. London, Z. Physik, 60, 491, 1930.
6. J. E. Mayer, J. Chem. Phys., 1, 270, 1933.
- 6a J. C. Slater, J. G. Kirkwood, Phys. Rev., 37, 682, 1931.
7. F. London, Z. Physik. 63, 245, 1930.

* В табл. 5 опущены энергии решеток He и H_2 , так как в этих решетках нулевая энергия движения ядер вносит столь большую долю, что ее нельзя пренебрегать. Поэтому H_2 и He нельзя непосредственно сравнивать с другими веществами¹⁷.

8. J. G. Kirkwood, *Physik. Z.*, **33**, 57, 1932; A. Müller, *Proc. Roy. Soc. A* **154**, 624, 1936.
9. K. F. Herzfeld, *Phys. Rev.*, **29**, 701, 1927.
10. H. Margenau, *Phys. Rev.*, **38**, 747, 1931.
11. J. C. Slater, *J. Phys. Rev.*, **32**, 349, 1928; см. также W. E. Bleand a. J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **2**, 252, 1934.
12. H. Jensen, *Z. Physik*, **101**, 164, 1936; P. Gombas, *Z. Physik*, **93**, 378, 1935.
13. H. Kuhn, *Phil. Mag.*, **18**, 987, 1934; *Proc. Roy. Soc. A* 1936 (в печати); см. также H. Kuhn, F. London, *Phil. Mag.* **18**, 983, 1934.
14. R. Minkowski, *Z. Physik*, **93**, 731, 1935.
15. K. Wolf, *Z. Physik. Chem.*, B **41**, 36, 1931; J. E. Lennard-Jones, *Proc. Phys. Soc.*, **43**, 461, 1931.
16. M. Born и J. E. Mayer, *Z. Physik*, **75**, 1, 1932; J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 270, 1933.
17. F. London, *Proc. Roy. Soc.*, A **153**, 576, 1936.

Примечание к корректуре

В статье Лондона содержится ошибка в вычислении той части постоянной a , которая определяется дипольным притяжением молекул (ориентационный эффект). Ошибка происходит от того, что Лондон пользуется уравнением (23), которое выводится (например, из теории о вирнале) в предположении, что силы взаимодействия не зависят от взаимной ориентировки молекул. Между тем дипольное взаимодействие зависит от ориентировки, и член, выражающий это взаимодействие в уравнении (19), представляет среднее значение энергии, которое нельзя вводить в уравнение (23). Правильный переход от выражения для энергии к уравнению состояния проще всего осуществить следующим образом. Так как предполагается, что $\bar{U} \ll kT$, то для вычисления потенциальной энергии газа можно считать распределение молекул в пространстве равномерным. Так как 1 см³ содержит $\frac{N_L}{V}$ молекул, энергия взаимодействия одной молекулы с окружающими будет равна

$$\int_{R_0}^{\infty} \bar{U} \frac{N_L}{V} 4\pi R^2 dR,$$

а энергия всех молекул моля газа

$$\frac{N_L}{2} \cdot \int_{R_0}^{\infty} \bar{U} \frac{N_L}{V} 4\pi R^2 dR$$

(мы делим на два, чтобы не учитывать каждую пару молекул два раза). Используя уравнения

$$\bar{U} = \frac{c}{R^6} \text{ при } R \geq R_0$$

и

$$b = \frac{2\pi N_L R_0^3}{3},$$

получим для потенциальной энергии моля выражение $-\frac{a'}{V}$, где

$$a' = \frac{4\pi^2 N_L^3}{9b} \cdot c$$

Таким образом внутренняя энергия газа E будет определяться уравнением

$$E = -\frac{a'}{V} + E^0,$$

где E^0 зависит только от T . Далее используем известное термодинамическое соотношение

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T.$$

Интегрирование его дает

$$P = T \left[c(V) + \int \frac{2}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dT \right],$$

где $c(V)$ — некоторая функция V . В нашем случае

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{a'}{V^2}.$$

При этом a' состоит из слагаемых, независимых от T , и слагаемого, обратно пропорционального T (ориентационный эффект). Поэтому мы напишем

$$a' = \alpha + 2\beta T^{-1}.$$

Тогда получаем

$$P = Tc(V) - \frac{\alpha + \beta T^{-1}}{V^2}.$$

Очевидно, что

$$c(V) = \frac{R}{V - b}$$

и

$$\alpha + \beta T^{-1} = a.$$

Мы видим, что ориентационный эффект дает в a слагаемое вдвое меньше, чем при лондоновском расчете, эквивалентном отождествлению a' и a . Поэтому величины в табл. 5, которые относятся к дипольным молекулам, нуждаются в исправлении.

Отмечу, что в старых работах Кеезома вычисление второго вириального коэффициента при дипольном взаимодействии проведено правильно.

М. Темкин