

Г. Я. МЯКИШЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Если бы между молекулами не существовало сил притяжения, то вещество при любых условиях находилось бы в газообразном состоянии. Только благодаря силам притяжения молекулы могут удерживаться друг возле друга и образовывать жидкие и твердые тела.

Но одни силы притяжения не могут обеспечить существование стабильных образований из атомов или молекул. На очень малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания.

Существование межмолекулярных сил не вызывает сомнений. Но определить величину этих сил, зависимость их от расстояния между молекулами — очень сложная задача.

Силы Ван-дер-Ваальса

Несмотря на отсутствие прямых методов измерения межмолекулярных сил на любых расстояниях*), в настоящее время мы знаем о них хотя еще и далеко не все, но очень многое.

Впервые в точную науку представления о существенной роли межмолекулярных сил для описания свойств газов ввел голландский физик Ван-дер-Ваальс. Он не пытался

установить точную зависимость сил от расстояния. Он считал, что на малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания, которые с увеличением расстояния сменяются силами притяжения, сравнительно медленно убывающими с расстоянием.

На основе этих простых соображений Ван-дер-Ваальсу удалось установить уравнение состояния реальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса способно приближенно описывать не только свойства газа, но и процесс превращения его в жидкость.

Молекулярные силы часто называют силами Ван-дер-Ваальса.

*) До расстояний 10^{-5} см эти силы были впервые экспериментально измерены членом-корреспондентом АН СССР Б. В. Дерягиным и И. И. Абрикосовой в начале 50-х годов.

Электромагнитная природа межмолекулярных сил

Приступить к теоретическому исследованию межмолекулярных сил до начала 20 века было почти невозможно. Простые и хорошо изученные гравитационные силы при взаимодействии тел столь малой массы как молекулы явно не могли играть заметной роли. Оставалось предположить, что молекулярные силы имеют электромагнитную природу. О каких-либо других силах в то время ничего не знали.

Любой атом и тем более молекула — это сложная система из большого числа заряженных частиц. Как она устроена, было не известно. А ведь от строения молекул, несомненно, зависят силы их взаимодействия. Однако исследования начались и начались, естественно, с самых простых случаев.

Ориентационные силы

У многих молекул, например, у воды, распределение положительных и отрицательных зарядов таково, что в среднем центры этих зарядов не совпадают. Такую молекулу приближенно можно рассматривать как электрический диполь: совокупность двух точечных зарядов $+q$ и $-q$ на небольшом расстоянии l друг от друга (рис. 1). Электрические свойства такой молекулы характеризуются дипольным моментом

$$p = ql.$$

Рассчитывать значения дипольных моментов молекул на первых порах не умели. До появления квантовой механики это вообще было невозможно.

Но, если считать дипольные моменты p_1 и p_2 двух молекул известными, то зависимость силы взаимодей-

ствия между ними от расстояния можно вычислить с помощью обычного закона Кулона. Сила притяжения между двумя диполями максимальна, когда они располагаются так, как показано на рисунке 2, вдоль одной линии. Эта сила возникает из-за того, что расстояние между разноименными зарядами 2 и 3 чуть меньше, чем между одноименными 1, 3 и 2, 4.

Естественно, сила взаимодействия диполей зависит от их взаимной ориентации. Поэтому она называется ориентационной. Хаотическое тепловое движение непрерывно меняет ориентацию молекул-диполей. Учитывая это, силу взаимодействия между диполями нужно вычислять как среднюю по всевозможным ориентациям. Расчеты привели к следующему результату: сила притяжения пропорциональна произведению дипольных моментов p_1 и p_2 молекул и обратно пропорциональна расстоянию между ними в седьмой степени:

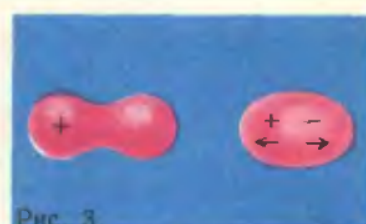
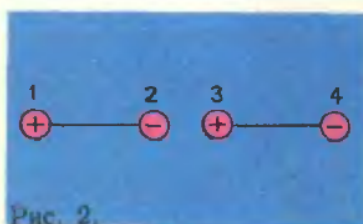
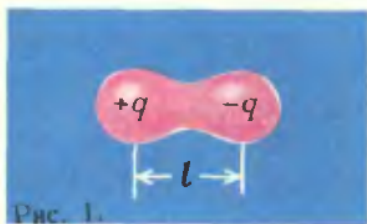
$$F_{\text{ор}} \sim \frac{p_1 p_2}{r^7}.$$

Это очень быстрое убывание по сравнению с кулоновской силой взаимодействия заряженных тел, которая пропорциональна $\frac{1}{r^2}$.

Индукционные (поляризационные) силы

Можно указать еще один достаточно простой тип взаимодействия молекул. Оно возникает между двумя молекулами, одна из которых обладает дипольным моментом, а вторая — нет.

Дипольная молекула создает электрическое поле, которое поляризует молекулу с электрическими зарядами, равномерно распределенными по объ-



ему. Положительные заряды смещаются по направлению электрического поля, а отрицательные — против. В результате неполярная молекула немного растягивается (поляризуется) и у нее возникает дипольный момент (рис. 3).

Силу взаимодействия можно рассчитать и в этом случае. Она пропорциональна дипольному моменту p полярной молекулы, коэффициенту α , характеризующему способность неполярной молекулы поляризоваться и опять-таки обратно пропорциональна седьмой степени расстояния между молекулами:

$$F_{\text{и}} \sim \frac{p\alpha}{r^7}.$$

Данные силы притяжения называются индукционными или поляризационными, так как они возникают благодаря поляризации молекул, вызванной электростатической индукцией.

Дисперсионные силы

Хорошо известно, что силы притяжения существуют и между неполярными молекулами. Например, атомы инертных газов не имеют дипольного момента, но тем не менее взаимодействуют друг с другом. Природа этих сил была выяснена только после создания квантовой механики.

Качественно и грубо приближенно появление этих сил можно объяснить так. В атомах и молекулах электроны каким-то сложным образом движутся вокруг ядер. И в среднем по времени дипольные моменты молекул могут оказаться равными нулю.

Но в каждый момент времени электроны занимают какое-то определенное положение. Поэтому мгновенное значение дипольного момента отлично от нуля. Мгновенный диполь создает поле, поляризующее соседние неполярные атомы. Из-за этого появляется взаимодействие мгновенных диполей. Полная сила взаимодействия между неполярными молекулами есть средний результат взаимодействия всевозможных мгновен-

ных диполей с дипольными моментами, которые они наводят в соседних молекулах благодаря индукции.

Квантовый расчет приводит к выводу, что сила взаимодействия в этом случае пропорциональна произведению поляризуемостей молекул α_1 и α_2 и обратно пропорциональна седьмой степени расстояния:

$$F_{\text{д}} \sim \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^7}.$$

Данные силы называются дисперсионными по той причине, что дисперсия вещества (зависимость показателя преломления света от частоты) определяется теми же свойствами молекул, что и эти силы.

Дисперсионные силы действуют между всеми атомами и молекулами, так как механизм их появления не зависит от того, есть ли у них постоянные дипольные моменты или нет. Обычно эти силы превосходят по величине как ориентационные, так и индукционные силы. Только при взаимодействии молекул с большими дипольными моментами, например, молекул воды, ориентационная сила больше дисперсионной (для молекул воды в три раза). При взаимодействии же полярных молекул (CO , HCl и т. п.) дисперсионные силы в десятки и сотни раз превосходят все остальные.

Но главное, что все три типа сил притяжения одинаковым образом убывают с расстоянием как $\frac{1}{r^7}$. Впрочем, на больших сравнительно с размерами молекул расстояниях начинает сказываться конечность скорости распространения электромагнитных взаимодействий. Из-за этого на расстояниях порядка 10^{-5} см силы притяжения начинают убывать уже как $\frac{1}{r^8}$. Это было обнаружено в опытах Дерягина.

Силы отталкивания

Теперь обратим внимание на силы отталкивания, действующие между молекулами на очень малых расстояниях. С одной стороны, здесь поло-

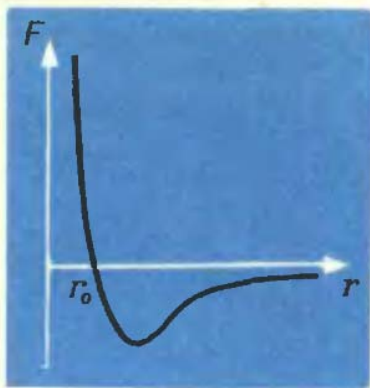


Рис. 4.

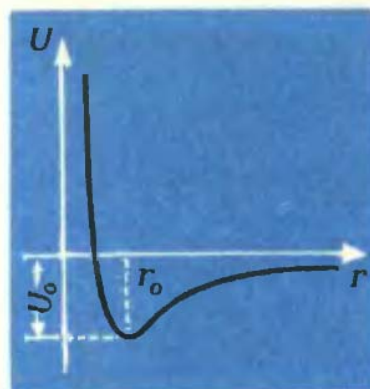


Рис. 5.

жение проще, а с другой, — сложнее. Проще в том смысле, что эти силы очень быстро нарастают при сближении молекул, и поэтому та или иная быстрота изменения силы с расстоянием не оказывает заметного влияния на течение разнообразных процессов.

Сложность состоит в том, что силы отталкивания в значительно большей мере, чем силы притяжения, зависят от индивидуальности молекул. Зная, как молекула *A* отталкивает молекулы *B* и *C*, мы еще не в состоянии судить, какие силы отталкивания будут действовать между молекулами *B* и *C*. При непосредственном сближении молекул индивидуальность их строения сказывается в большей мере, чем при больших расстояниях между ними.

К достаточно хорошим результатам приводит допущение, что силы отталкивания возрастают по закону

$$F_{\text{от}} \sim \frac{1}{r^{13}}.$$

Учитывая, что силы притяжения с уменьшением расстояния увеличиваются пропорционально $\frac{1}{r^7}$, а силы отталкивания растут как $\frac{1}{r^{13}}$, можно нарисовать примерную зависимость силы от расстояния. На рисунке 4 силы отталкивания считаются положительными, а силы притяжения отрицательными. При расстоянии r_0 , равном примерно сумме радиусов молекул, сила равна нулю.

Потенциальная энергия взаимодействия молекул

При изучении поведения большой совокупности молекул удобнее пользоваться не силой взаимодействия молекул, а потенциальной энергией.

Нужно вычислять средние характеристики системы, а понятие средней силы взаимодействия молекул лишено смысла, так как сумма всех сил, действующих между молекулами, согласно третьему закону Ньютона равна нулю. Средняя же потенциальная энергия, как мы скоро увидим, в существенной мере определяет состояние и свойства вещества.

Так как изменение потенциальной энергии равно работе силы, то по известной зависимости силы от расстояния можно найти зависимость от расстояния потенциальной энергии*).

При этом надо учитывать, что если сила меняется с расстоянием как $\frac{1}{r^n}$, где n — некоторое число, то потенциальная энергия будет меняться по закону $U \sim \frac{1}{r^{n-1}}$. Это видно уже из соображений размерности. Энергия имеет размерность работы, то есть произведения силы на расстояние. Поэтому размерность энергии равна размерности силы, умноженной на размерность расстояния.

*) См. статью Р. Г. Минца «Графики потенциальной энергии», «Квант» № 5, 1971, стр. 8—16.

Потенциальная энергия может быть определена с точностью до произвольной постоянной. При условии, что потенциальная энергия $U \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, график потенциальной энергии в зависимости от расстояния между молекулами будет иметь вид, изображенный на рисунке 5. U_0 — глубина потенциальной ямы.

Однако потенциальная кривая (кривая, определяющая зависимость потенциальной энергии от расстояния) будет иметь форму, изображенную на рисунке 5, если молекулы сближаются вдоль линии, соединяющей их центры (например, если молекулы движутся навстречу друг другу в плоскости A на рисунке 6). Если же это не так, то потенциальная кривая будет такой, как показано на рисунках 7 (молекулы сближаются в плоскости B) и 8 (молекулы сближаются в плоскости C).

Главная задача

Многое можно объяснить и понять, исходя из определенных представлений о характере взаимодействия молекул в веществе. Мы остановимся только на одном очень общем вопросе: каким образом знание зависимости потенциальной энергии от расстояния между молекулами позволяет установить количественный критерий различия между газами, жидкостями и

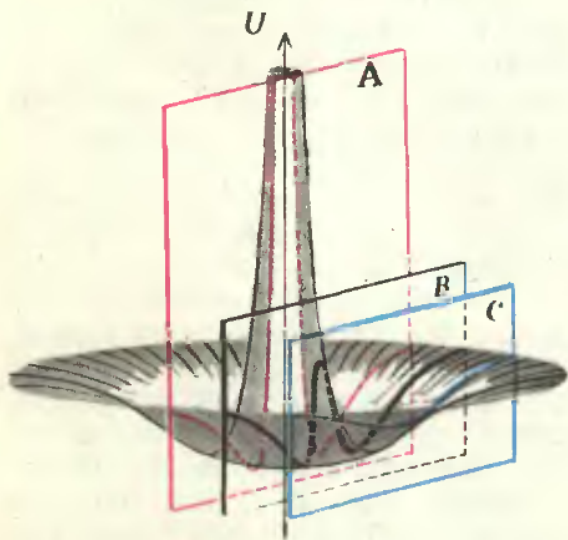


Рис. 6.

твердыми телами с точки зрения молекулярно-кинетической теории.

Предварительно, правда, нужно рассмотреть движение молекул с энергетической точки зрения.

Движение частицы в заданном потенциальном поле

Зная зависимость потенциальной энергии от расстояния, можно установить характер движения тела, используя лишь закон сохранения энергии.

Пусть одна из молекул неподвижна, и мы рассматриваем движение другой молекулы. Характер движения молекулы зависит от ее полной энергии. Согласно закону сохранения энергии полная энергия молекулы остается постоянной:

$$E = E_k + U = \text{const},$$

где E_k — кинетическая энергия, а U — потенциальная.

Рассмотрим вначале случай, когда $E = E_1 > 0$ (рис. 9). Полную энергию можно изобразить прямой, параллельной оси r , так как при любых r она имеет одно и то же значение. При движении молекулы вдоль r ее кинетическая и потенциальная энергии непрерывно изменяются: чем больше потенциальная энергия, тем меньше кинетическая и наоборот. Если частица движется справа налево, то ее кинетическая энергия растет, и в точке $r = r_0$ (минимум потенциальной энергии) достигает максимума. С дальнейшим уменьшением r кинетическая энергия начинает убывать. В точке $r = r_1$ кинетическая энергия равна нулю, так как в этой точке полная энергия равна потенциальной. Попасть в область $r < r_1$ частица не может. При этом ее положительная потенциальная энергия оказалась бы больше полной энергии, и, следовательно, кинетическая энергия сделалась бы отрицательной. Но кинетическая энергия всегда положительна.

В точке $r = r_1$ частица останавливается и начинает двигаться назад, ибо на нее действует сила отталкива-

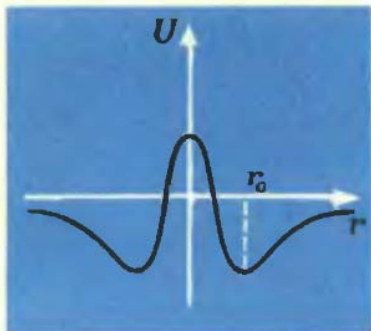


Рис. 7.

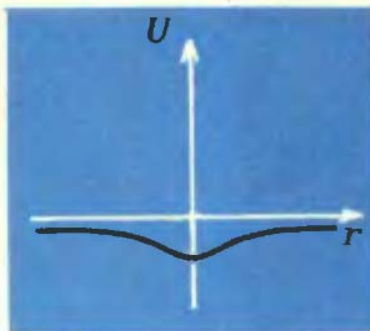


Рис. 8.

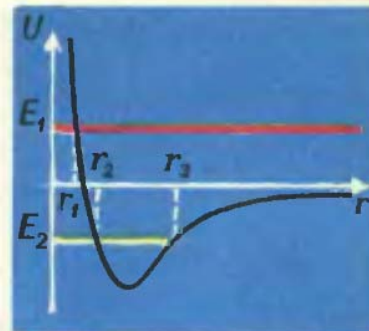


Рис. 9.

ния. Эта точка называется точкой поворота. В дальнейшем молекула движется в положительном направлении r и уходит на бесконечность.

Совершенно иная картина будет наблюдаться при $E = E_2 < 0$ (см. рис. 9). В этом случае молекула находится в потенциальной яме и не может из нее выйти. В точках поворота r_2 и r_3 кинетическая энергия равна нулю. Возникает так называемое связанное состояние. Молекулы совершают колебания друг возле друга. Разделение системы на две независимые частицы невозможно без увеличения полной энергии до $E > 0$.

Энергия взаимодействия молекул в газах, жидкостях и твердых телах

Установим теперь количественный критерий различия между газами, жидкостями и твердыми телами с точки зрения молекулярно-кинетической теории.

Газы

Можно получить более глубокое представление о состоянии вещества, называемом реальным газом, если нарисовать картину зависимости потенциальной энергии одной из молекул от расстояния до ее ближайших соседей (рис. 10). При перемещении молекулы ее потенциальная энергия на большей части пути почти точно равна нулю, так как расстояние между молекулами в газе в среднем гораздо больше их размеров. В точках 1 и 2 расположены ближайшие соседи рассматриваемой молекулы. Данная молекула проходит на довольно зна-

чительном расстоянии от соседа 1 и на более близком от соседа 2.

Средняя потенциальная энергия молекулы отрицательна и очень мала. Ее величина равна площади фигуры, ограниченной потенциальной кривой между точками 1 и 2 и осью r , деленной на длину отрезка 1—2 (среднее значение на отрезке 1—2). Полная средняя энергия обязательно больше нуля (прямая на рис. 10), так как при $E < 0$ мы имели бы связанное состояние молекул. Это возможно лишь при условии, что в газе средняя кинетическая энергия молекулы больше среднего значения ее потенциальной энергии:

$$\bar{E}_k > |\bar{U}|.$$

Ведь

$$\bar{E} = \bar{E}_k + \bar{U},$$

а \bar{U} — отрицательна.

Жидкости

В жидкостях и твердых телах молекулы находятся на малом расстоянии друг от друга. Поэтому каждая молекула взаимодействует сразу с несколькими своими соседями. Ограничимся учетом взаимодействия данной молекулы с двумя ближайшими соседями, находящимися примерно на расстоянии $2r_0$ друг от друга.

Искомую потенциальную кривую можно получить наложением кривой, изображенной на рисунке 7 (парное взаимодействие) на такую же кривую, смещенную относительно первой на расстояние чуть больше $2r_0$. Потенциальные энергии складываются, и поэтому глубина потенциальной ямы увеличивается почти вдвое, а мак-

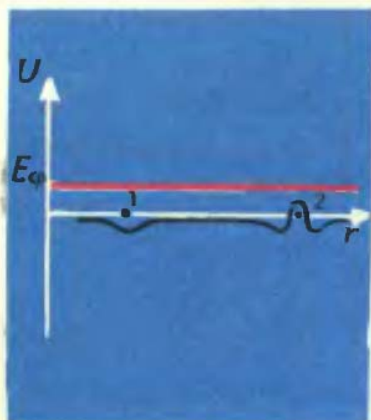


Рис. 10.

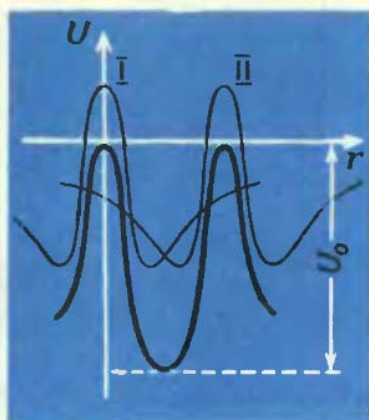


Рис. 11.

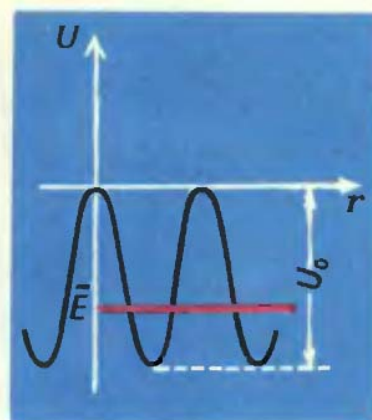


Рис. 12.

симумы энергии уменьшаются (рис. 11). Ход потенциальной кривой с учетом взаимодействия с другими молекулами показан на рисунке 12.

Для того чтобы молекула не могла покинуть жидкость, ее средняя энергия должна быть отрицательна ($\bar{E} < 0$). Только в этом случае молекула останется внутри потенциальной ямы, образованной ее соседями. Если же $\bar{E} > 0$, то молекула не удержится внутри жидкости и покинет ее.

Так как $\bar{E} = \bar{E}_k + \bar{U}$ и $\bar{U} < 0$, то в жидкости средняя кинетическая энергия меньше абсолютного значения средней потенциальной энергии: $\bar{E}_k < |\bar{U}|$, причем лишь незначительно меньше ($\bar{E}_k \approx |\bar{U}|$), так что $|\bar{E}| \approx |\bar{U}_0|$ — минимального (по абсолютной величине) значения потенциальной энергии. Именно поэтому колебания молекулы в яме не продолжаются долго. Из-за хаотичности движения молекул их энергия непрерывно меняется и становится то больше, то меньше энергии \bar{E} .

Как только энергия молекулы превышает высоту потенциального барьера, отделяющего одну яму от другой, молекула перескакивает из одного положения равновесия в другое. Этим как раз и определяется характер теплового движения молекул в жидкости и текучесть жидкостей. Время «оседлой жизни» молекулы — это время нахождения ее внутри определенной потенциальной ямы. С повышением

температуры средняя энергия увеличивается, и перескоки происходят чаще.

Твердые тела

Потенциальная энергия взаимодействия молекулы твердого тела со своими ближайшими соседями похожа на энергию взаимодействия молекул жидкости (рис. 12). Только глубина потенциальной ямы здесь несколько больше, так как молекулы расположены ближе друг к другу. Условие $\bar{E}_k < |\bar{U}|$ выполняется и для твердых тел. Но кинетическая энергия молекул твердого тела значительно меньше, чем у молекул жидкости. Ведь твердые тела образуются при охлаждении жидкостей. Соответственно, в твердых телах средняя кинетическая энергия движения молекул значительно меньше абсолютного значения средней потенциальной энергии:

$$\bar{E}_k \ll |\bar{U}|.$$

На рисунке 12 средняя энергия молекулы внутри потенциальной ямы изображена отрезком прямой. Частица совершает колебания у дна потенциальной ямы. Высота барьеров между соседними ямами велика, и молекулы почти не перемещаются из одного положения равновесия в другое. Для перемещения молекула должна получить энергию, значительно превышающую среднюю. Это событие маловероятно. Вот почему твердые тела, в отличие от жидкостей, сохраняют свою форму.