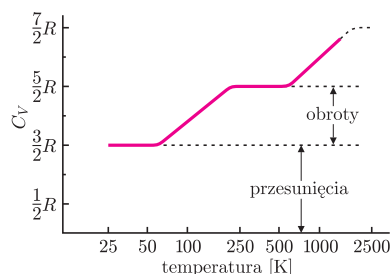


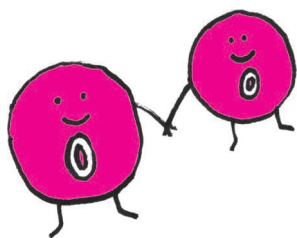
O obrotach cząsteczek, albo jeszcze jedna furtka do mechaniki kwantowej

Andrzej MAJHOFER*



Uproszczony schemat zależności ciepła właściwego dwuatomowego wodoru H_2 od temperatury.

Wyjaśnienie dokładnego przebiegu zależności przedstawionej na rysunku było w latach dwudziestych XX wieku jednym z najważniejszych sprawdzianów nowo powstającej mechaniki kwantowej, a prześledzenie postępu w tej kwestii jest rzeczą niewątpliwie pouczającą. Zagadnienie to badał m.in. Max Planck – gdyby zadał sobie trud naszkicowania wynikającej z jego rachunków zależności, pewnie dziś mówilibyśmy o teorii Plancka ciepła właściwego.



Najniższe wzbudzenia związane z drganiami cząsteczek odpowiadają temperaturom rzędu kilkuset kelwinów. Przejścia elektronowe odpowiadają zaś energiom rzędu elektronowoltów; porównanie z wartością stałej Boltzmann'a wskazuje, że wzbudzenia elektronów „uaktywniają się” w temperaturach rzędu 10^4 K.

W obszarze temperatur bliskich temperaturze pokojowej molowe ciepło właściwe w stałej objętości gazów dwuatomowych jest z dobrym przybliżeniem równe $5R/2$, gdzie R jest tzw. stałą gazową. Można wyjaśniać to na gruncie fizyki klasycznej za pomocą zasady ekwipartycji energii – składająca się z dwóch punktowych atomów cząsteczka ma pięć stopni swobody: trzy związane z przesunięciami całej cząsteczki w przestrzeni oraz dwa związane z ustawieniem osi łączącej atomy. W równowadze termicznej w temperaturze T średnia energia cząsteczki jest równa iloczynowi czynnika $kT/2$, gdzie $k = 8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K jest stałą Boltzmann'a, i liczby stopni swobody, zatem ciepło właściwe w stałej objętości, czyli energia potrzebna do podgrzania jednego mola ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ cząsteczek) o 1 K, jest równa właśnie $5N_A k/2 = 5R/2$, gdzie skorzystaliśmy z relacji $N_A k = R$.

Przedstawione powyżej rozumowanie pozwoliło Rudolfowi Clausiusowi wysunąć w latach osiemdziesiątych XIX wieku przypuszczenie, że tlen i azot składają się właśnie z cząsteczek dwuatomowych, a gazy, których ciepło właściwe wynosi $3R/2$ – z pojedynczych atomów. Tymczasem w temperaturach niższych od pokojowej przewidywanie to nie musi być poprawne – wystarczy spojrzeć choćby na zależność od temperatury ciepła właściwego wodoru przedstawioną na rysunku.

Wyjaśnienie takiej zależności musi odwołać się do mechaniki kwantowej, przewidującej skwantowanie niektórych wielkości charakteryzujących ruch cząsteczki – w tym przypadku związanych z jej obrotem. Moment pędu J jest bowiem zawsze całkowitą wielokrotnością wartości $\hbar = h/2\pi$: $J = j\hbar$, $j = 0, 1, 2, \dots$. Zasadę ekwipartycji energii można zaś stosować jedynie wtedy, gdy temperatura T jest na tyle wysoka, że energia termiczna kT przekracza energię najniższego stanu wzbudzonego związanego z rozważanym stopniem swobody. Jeżeli wartość kT jest mniejsza od energii najniższego stanu wzbudzonego, to odpowiadający mu stopień swobody jest „zamrożony” i nie daje wkładu do ciepła właściwego. Dla stanów rotacyjnych cząsteczki najniższy stan odpowiada $j = 0$, a pierwszy stan wzbudzony $j = 1$. Oszacujmy energię stanu rotacyjnego o momencie pędu J , posługując się mechaniką klasyczną:

$$E_J = \frac{J^2}{2I},$$

gdzie I oznacza moment bezwładności cząsteczki. Stany rotacyjne nie dają wkładu do ciepła właściwego, gdy $kT < E_J$ dla najniższej różnej od zera wartości $J = 1\hbar$. Wśród gazów dwuatomowych najmniejszy moment bezwładności, a więc i najwyższą energię wzbudzeń rotacyjnych ma cząsteczka wodoru H_2 . Jej moment bezwładności to:

$$I = M_p \left(\frac{a}{2}\right)^2 + M_p \left(\frac{a}{2}\right)^2 = M_p \frac{a^2}{2},$$

gdzie $a \approx 10^{-10}$ m jest typową odległością jąder atomów cząsteczek dwuatomowych (długością wiązania), $M_p = 9,38 \cdot 10^{-31}$ kg to zaś masa protonu. Otrzymujemy więc, że dla

$$T < T_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 k M_p a^2}$$

molowe ciepło właściwe gazów dwuatomowych będzie takie jak gazów jednoatomowych. Po podstawieniu danych liczbowych otrzymamy $T_{\text{rot}} = 48,2$ K; dokładniejsze obliczenia uwzględniające długość wiązania H_2 , czyli $a = 7,4 \cdot 10^{-11}$ m, oraz fakt, że zgodnie z mechaniką kwantową wartość kwadratu momentu pędu to $J^2 = j(j+1)\hbar^2$, prowadzą (dla wodoru) do wartości $T_{\text{rot}} = 176$ K. Dla pozostałych cząsteczek dwuatomowych granica ta jest kilka do kilkudziesięciu razy niższa. Niewyjaśnioną zagadką pozostawało, dlaczego w rozumowaniach takich jak rozumowanie Clausiusa dla uzyskania zgodności z doświadczeniem należało rozważać tylko ruch postępowy i obrotowy, a pomijając drgania cząsteczek i wzbudzenia elektronów. Rozwiązanie tej zagadki wykracza poza możliwości fizyki klasycznej.

*Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski