

Таким образом, эффекты ангармоничности колебаний (и их взаимодействия с вращением) приводят к поправке в свободной энергии, пропорциональной квадрату температуры. Соответственно, к теплоемкости прибавляется член, пропорциональный первой степени температуры.

§ 50. Двухатомный газ. Влияние электронного момента

Некоторые (хотя и весьма немногочисленные) молекулы обладают в своем нормальном электронном состоянии отличным от нуля орбитальным моментом или спином.

Существование отличного от нуля орбитального момента Λ приводит, как известно, к двукратному вырождению электронного терма, соответственно двум возможным направлениям этого момента относительно оси молекулы¹⁾. Это обстоятельство отразится на термодинамических величинах газа в том отношении, что благодаря удвоению статистической суммы к химической постоянной добавится величина

$$\zeta_{\Lambda} = \ln 2. \quad (50,1)$$

Наличие не равного нулю спина S приводит к расщеплению на $2S + 1$ термов; интервалы этой тонкой структуры, однако, настолько ничтожны (при $\Lambda = 0$), что при вычислении термодинамических величин ими можно всегда пренебречь. Наличие спина приводит лишь к увеличению кратности вырождения всех уровней в $(2S + 1)$ раз, соответственно чему к химической постоянной добавится величина

$$\zeta_S = \ln (2S + 1). \quad (50,2)$$

Особого рассмотрения требует тонкая структура, возникающая при $S \neq 0$, $\Lambda \neq 0$. Интервалы тонкой структуры при этом могут достигать значений, делающих необходимым их учет при вычислении термодинамических величин. Выведем формулы для случая дублетного электронного терма²⁾. Каждая компонента электронного дублета имеет свою колебательную и вращательную струк-

¹⁾ Строго говоря, происходит расщепление терма на два уровня (так называемое Λ -удвоение), расстояние между которыми, однако, настолько ничтожно, что им можно здесь полностью пренебречь.

²⁾ Такой случай осуществляется у NO; нормальный электронный терм молекулы NO есть дублет $\Pi_{1/2, 3/2}$ с шириной, равной (в градусах) $\Delta = 178^\circ$. Обе компоненты дублета двукратно вырождены.

Своеобразный случай имеет место у кислорода. Нормальный электронный терм молекулы O_2 есть очень узкий триплет ${}^3\Sigma$, шириной которого можно пренебречь. Но по случайным причинам следующий (возбужденный) терм ${}^1\Delta$ (двукратно вырожденный) находится на сравнительно близком расстоянии $\Delta = 11\,300^\circ$ и при высоких температурах может возбуждаться, что оказывает влияние на термодинамические величины.

туру, параметры которой для обеих компонент можно считать одинаковыми. Поэтому в статистической сумме (47,2) появится еще один множитель:

$$Z_{э.л} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T},$$

где g_0 , g_1 — кратности вырождения компонент дублета, Δ — расстояние между ними. К свободной энергии соответственно прибавится «электронная» часть, равная

$$F_{э.л} = -NT \ln(g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}). \quad (50,3)$$

Выпишем также «электронную» теплоемкость, которая должна быть добавлена к остальным частям теплоемкости:

$$c_{э.л} = \frac{(\Delta/T)^2}{\left[1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\Delta/T}\right] \left[1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta/T}\right]}. \quad (50,4)$$

В обоих пределах $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$ $c_{э.л}$, естественно, обращается в нуль, а при некоторой температуре $T \sim \Delta$ имеет максимум.

Задача

Определить поправку к свободной энергии кислорода, обусловленную первым возбужденным электронным термом молекулы O_2 (см. сноску). Температура велика по сравнению с колебательным квантом, но мала по сравнению с расстоянием Δ между нормальным термом $^3\Sigma$ и возбужденным $^1\Delta$.

Решение. Статистическая сумма

$$Z = 3 \frac{T}{\hbar\omega} \frac{Tl}{\hbar^2} + 2e^{-\Delta/T} \frac{T}{\hbar\omega'} \frac{Tl'}{\hbar^2},$$

где первый и второй члены представляют собой статистические суммы для основного и возбужденного термов, каждая из которых есть произведение электронного, колебательного и вращательного множителей. Поэтому искомая поправка к свободной энергии

$$F_{1\Delta} = -NT \ln \left(1 + \frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2} e^{-\Delta/T} \right) \approx -NT \frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2} e^{-\Delta/T},$$

где ω , r_0 и ω' , r_0' — частоты и равновесные расстояния между ядрами в нормальном и возбужденном электронных состояниях.

§ 51. Многоатомный газ

Свободную энергию многоатомного газа, как и двухатомного, можно представить в виде суммы трех частей — поступательной, вращательной и колебательной. Поступательная часть по-прежнему характеризуется теплоемкостью и химической постоянной, равными

$$c_{\text{пос}} = \frac{3}{2}, \quad \zeta_{\text{пос}} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \quad (51,1)$$