

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

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

Благодаря большой величине моментов инерции многоатомных молекул (и соответственно малости их вращательных квантов) их вращение можно всегда рассматривать классически¹⁾. Многоатомная молекула обладает тремя вращательными степенями свободы и тремя в общем случае различными главными моментами инерции I_1, I_2, I_3 ; поэтому ее кинетическая энергия вращения есть

$$\epsilon_{\text{вр}} = \frac{M_{\xi}^2}{2I_1} + \frac{M_{\eta}^2}{2I_2} + \frac{M_{\zeta}^2}{2I_3}, \quad (51,2)$$

где ξ, η, ζ — координаты вращающейся системы, оси которой совпадают с главными осями инерции молекулы (мы оставляем пока в стороне особый случай молекул, составленных из атомов, расположенных на одной прямой). Это выражение должно быть представлено в статистический интеграл

$$Z_{\text{вр}} = \int' e^{-\epsilon_{\text{вр}}/T} d\tau_{\text{вр}}, \quad (51,3)$$

где

$$d\tau_{\text{вр}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} dM_{\xi} dM_{\eta} dM_{\zeta} d\varphi_{\xi} d\varphi_{\eta} d\varphi_{\zeta},$$

а штрих у интеграла означает, как обычно, что интегрирование должно производиться лишь по тем ориентациям молекулы, которые физически отличны друг от друга.

Если молекула обладает какими-либо осями симметрии, то повороты вокруг этих осей совмещают молекулу саму с собой и сводятся к перестановке одинаковых атомов. Ясно, что число физически неразличимых ориентаций молекулы равно числу допускаемых ею различных поворотов вокруг осей симметрии (включая тождественное преобразование — поворот на 360°). Обозначив это число посредством σ^2 , можно производить интегрирование в (51,3) просто по всем ориентациям, одновременно разделив все выражение на σ .

В произведении $d\varphi_{\xi}d\varphi_{\eta}d\varphi_{\zeta}$ трех бесконечно малых углов поворота можно рассматривать $d\varphi_{\xi}d\varphi_{\eta}$ как элемент do_{ζ} телесного угла для направлений оси ζ . Интегрирование по do_{ζ} производится независимо от интегрирования по поворотам $d\varphi_{\zeta}$ вокруг самой оси ζ и дает 4π . После этого интегрирование по $d\varphi_{\zeta}$ дает еще 2π . Интегрируя также и по $dM_{\xi}dM_{\eta}dM_{\zeta}$ (в пределах от $-\infty$ до $+\infty$),

¹⁾ Эффекты квантования вращения могли бы наблюдаться лишь у метана CH_4 , где они должны появиться при температурах около 50°K (см. задачу к этому параграфу).

²⁾ Так, у H_2O (равнобедренный треугольник) $\sigma=2$; у NH_3 (треугольная правильная пирамида) $\sigma=3$; у CH_4 (тетраэдр) $\sigma=12$; у C_6H_6 (правильный шестиугольник) $\sigma=12$.

найдем в результате

$$Z_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma (2\pi\hbar)^3} (2\pi T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} = \frac{(2T)^{3/2} (\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}.$$

Отсюда свободная энергия

$$F = -\frac{3}{2} NT \ln T - NT \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}. \quad (51,4)$$

Таким образом, для вращательной теплоемкости имеем в соответствии с § 44

$$c_{\text{вр}} = \frac{3}{2}, \quad (51,5)$$

а химическая постоянная

$$\zeta_{\text{вр}} = \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}. \quad (51,6)$$

Если все атомы в молекуле расположены на одной прямой (линейная молекула), то она обладает, как и двухатомная молекула, всего двумя вращательными степенями свободы и одним моментом инерции I . Вращательные теплоемкость и химическая постоянная равны, как и у двухатомного газа,

$$c_{\text{вр}} = 1, \quad \zeta_{\text{вр}} = \ln \frac{2I}{\sigma \hbar^2}, \quad (51,7)$$

где $\sigma = 1$ для несимметричной молекулы (например, NNO) и $\sigma = 2$ для молекулы, симметричной относительно своей середины (например, ОСО).

Колебательная часть свободной энергии многоатомного газа вычисляется аналогично тому, как это было сделано нами для двухатомного газа. Разница заключается в том, что многоатомная молекула обладает не одной, а несколькими колебательными степенями свободы. Именно, n -атомная (нелинейная) молекула обладает, очевидно, $r_{\text{кол}} = 3n - 6$ колебательными степенями свободы; для линейной же n -атомной молекулы $r_{\text{кол}} = 3n - 5$ (см. § 44). Число колебательных степеней свободы определяет число так называемых нормальных колебаний молекулы, каждому из которых соответствует своя частота ω_α (индекс α нумерует нормальные колебания). Надо иметь в виду, что некоторые из частот ω_α могут совпадать друг с другом; в таких случаях говорят о кратной частоте.

В гармоническом приближении, когда мы считаем колебания малыми (только такие температуры мы и рассматриваем), все нормальные колебания независимы, и колебательная энергия есть сумма энергий каждого колебания в отдельности. Поэтому колебательная статистическая сумма распадается на произведение статистических сумм отдельных колебаний, а для свободной

энергии $F_{\text{кол}}$ получается сумма выражений типа (49,1)

$$F_{\text{кол}} = NT \sum_{\alpha} \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\alpha}/T}). \quad (51,8)$$

В эту сумму каждая частота входит в числе раз, равном ее кратности. Такого же рода суммы получаются соответственно для колебательных частей других термодинамических величин.

Каждое из нормальных колебаний дает в своем классическом предельном случае ($T \gg \hbar\omega_{\alpha}$) вклад в теплоемкость, равный $c_{\text{кол}}^{(\alpha)} = 1$; при T , большем наибольшего из $\hbar\omega_{\alpha}$, получилось бы

$$c_{\text{кол}} = r_{\text{кол}}. \quad (51,9)$$

Фактически, однако, этот предел не достигается, так как многоатомные молекулы обычно распадаются при значительно более низких температурах.

Различные частоты ω_{α} многоатомной молекулы разбросаны обычно в очень широком интервале значений. По мере повышения температуры постепенно «включаются» в теплоемкость различные нормальные колебания. Это обстоятельство приводит к тому, что теплоемкость многоатомных газов в довольно широких интервалах температуры часто можно считать примерно постоянной.

Упомянем о возможности своеобразного перехода колебаний во вращение, пример которого представляет молекула этана C_2H_6 . Эта молекула построена из двух групп CH_3 , находящихся на определенном расстоянии друг от друга и определенным образом взаимно ориентированных. Одно из нормальных колебаний молекулы представляет собой «крутильное колебание», при котором одна из групп CH_3 поворачивается относительно другой. При увеличении энергии колебаний их амплитуда растет и в конце концов, при достаточно высоких температурах, колебания переходят в свободное вращение. В результате вклад этой степени свободы в теплоемкость, достигающий при полном возбуждении колебаний примерно величины 1, при дальнейшем повышении температуры начинает падать, асимптотически приближаясь к характерному для вращения значению $1/2$.

Наконец, укажем, что если молекула обладает отличным от нуля спином S (например, молекулы NO_2 , ClO_2), то к химической постоянной добавляется величина

$$\zeta_S = \ln(2S + 1). \quad (51,10)$$

Задача

Определить вращательную статистическую сумму для метана при низких температурах.

Решение. Как уже было указано в примечании на стр. 170, при достаточно низких температурах вычисление $Z_{\text{вр}}$ для метана должно производиться квантовым образом.

Молекула CH_4 имеет форму тетраэдра и относится к типу шарового волчка, так что ее вращательные уровни равны $\frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$, где I —общее значение трех главных моментов инерции, J —вращательное квантовое число. Так как спин ядра Н равен $i=1/2$, а спин ядра атома углерода C^{12} равен нулю, то полный ядерный спин молекулы CH_4 может быть равен 0, 1, 2 (соответствующие ядерные статистические веса: 1, 3, 5; см. III, § 105, задача 5). Для каждого данного значения J существует по определенному числу состояний с различными значениями полного ядерного спина. В следующей таблице даны эти числа для первых пяти значений J :

ядерный спин:	0	1	2
$J=0$	—	—	1
$J=1$	—	1	—
$J=2$	2	1	—
$J=3$	—	2	1
$J=4$	2	2	1

Значение суммы $Z_{\text{вр}}$, получающееся при учете полных кратностей вырождения по направлениям момента вращения и ядерного спина, надо еще разделить на 16, если мы условимся отсчитывать энтропию от значения $\ln(2i+1)^4 = \ln 16$ (ср. примечание на стр. 163). В результате получим

$$Z_{\text{вр}} = \frac{5}{16} + \frac{9}{16} e^{-\frac{\hbar^2}{17T}} + \frac{25}{16} e^{-3\frac{\hbar^2}{17T}} + \frac{77}{16} e^{-6\frac{\hbar^2}{17T}} + \frac{117}{16} e^{-10\frac{\hbar^2}{17T}} + \dots$$

§ 52. Магнетизм газов

Тело, помещенное во внешнее магнитное поле \mathbf{H} , характеризуется еще одной макроскопической величиной—приобретаемым им в поле магнитным моментом \mathfrak{M} . Для идеального газа этот момент $\mathfrak{M} = N\bar{m}$ (где \bar{m} —средний магнитный момент отдельной частицы—атома или молекулы), так что его вычисление требует рассмотрения поведения в магнитном поле лишь отдельных частиц газа. Подчеркнем также, что поскольку намагниченность разреженной среды—газа—мала вместе с ее плотностью, то можно пренебречь влиянием среды на поле, т. е. считать, что действующее на каждую частицу поле совпадает с внешним полем \mathbf{H} .

Изменение гамильтониана газа при малом изменении $\delta\mathbf{H}$ внешнего поля есть $\delta\hat{H} = -\mathfrak{M}\delta\mathbf{H}$, где \mathfrak{M} —оператор магнитного момента газа¹⁾. Согласно формуле (15,11) (ср. также (11,4)), в которой

¹⁾ В классической механике малое изменение функции Лагранжа системы частиц при изменении поля $\delta\mathbf{H}$ есть $\delta L = \mathfrak{M}(q, \dot{q})\delta\mathbf{H}$, где $\mathfrak{M}(q, \dot{q})$ —магнитный момент системы как функция ее динамических переменных—координат и скоростей (см. II, (45,3)). Изменение же функции Гамильтона (при заданных координатах q и импульсах p) отличается от δL лишь знаком (см. I, (40,7)); $\delta H = -\mathfrak{M}(q, p)\delta\mathbf{H}$. Соответственно в квантовой механике аналогичное выражение имеет место для изменения гамильтониана, причем \mathfrak{M} —оператор магнитного момента, выраженный через координаты и операторы импульсов частиц (и их спинов).