

инфракрасной части спектра, где точность измерений мала. Чаще всего наблюдаются спектры излучения и поглощения молекул в области видимого спектра. Эти спектры возникают при одновременном изменении электронного, колебательного и вращательного состояний молекулы. Излучаемый (или поглощаемый) при этом спектр имеет характер групп близких спектральных линий, сливающихся в слабом спектроскопе в сплошные полосы (полосатый спектр молекул). Происхождение полос легко понять из рис. 53. Пусть, например, переход происходит с верхних на самый нижний уровень. Основная частота излучается при переходе с уровня $2, \nu = 0, j = 1$. Близкие к ней частоты излучаются при переходе с уровня $2, \nu = 1, j = 0$; $\nu = 2, j = 0$ и т. д. Таким образом, при одновременном изменении колебательного, вращательного и электронного состояний молекулы излучается целый ряд частот, лежащих близко друг к другу (поскольку выполнено неравенство (41,3)). Совокупность спектроскопических данных позволила установить положение энергетических уровней для очень большого числа двухатомных молекул.

§ 42. Термодинамические функции двухатомных газов

Теперь мы можем перейти к рассмотрению теплоемкостей и термодинамических функций двухатомных газов, вычисление которых оказалось непреодолимо трудным для классической статистики. Схема вычисления термодинамических функций двухатомных газов ничем не отличается от рассмотренной уже нами схемы вычисления для одноатомных газов. Поскольку молекулы являются тождественными между собой независимыми частицами, функция состояний всего газа, содержащего N молекул, может быть написана в виде

$$Z = \frac{1}{N!} (z)^N. \quad (42,1)$$

Нам требуется найти функцию состояний одной молекулы. Энергию молекулы можно разбить на энергию движения ее как целого в пространстве и энергию внутреннего движения:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{поступ}} + \epsilon_{\text{внутр}}.$$

Поскольку эти два вида движения являются независимыми, число состояний системы, отвечающих энергии ϵ , распадается на число состояний, отвечающих энергии поступательного и внутреннего движений:

$$\Omega = \Omega(\epsilon_{\text{поступ}}) \Omega(\epsilon_{\text{внутр}}).$$

Соответственно этому функцию состояний можно разбить на произведение двух множителей

$$z = \sum e^{-\frac{\epsilon_{\text{поступ}}}{kT}} \Omega(\epsilon_{\text{поступ}}) \cdot \sum e^{-\frac{\epsilon_{\text{внутр}}}{kT}} \Omega(\epsilon_{\text{внутр}}) = z_{\text{поступ}} \cdot z_{\text{внутр}}, \quad (42,2)$$

где $z_{\text{поступ}}$ — функция состояний, связанная с поступательным движением молекулы как целого, и $z_{\text{внутр}}$ — функция состояний внутреннего движения.

Функция состояний поступательного движения двухатомной молекулы ничем не отличается от функции состояний одноатомной молекулы, поскольку она движется в пространстве как материальная точка с массой $m = m_1 + m_2$, находящейся в центре тяжести молекулы. Поэтому для функции состояний поступательного движения можно написать

$$z_{\text{поступ}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V. \quad (42,3)$$

Более сложным является вычисление $z_{\text{внутр}}$. Внутреннее движение двухатомной молекулы сводится к вращению ее относительно двух взаимноперпендикулярных осей и колебаниям атомов около положения равновесия. В первом приближении можно не учитывать влияния малых колебаний на величину момента инерции молекулы и считать колебательное и вращательное движения независимыми друг от друга (ср. § 41). Электронную энергию, остающуюся все время неизменной, можно совсем не рассматривать. Поэтому согласно (41,2) энергию внутреннего движения молекулы можно написать в виде

$$\epsilon_{\text{внутр}} = \epsilon_{\text{колеб}} + \epsilon_{\text{вращ}}.$$

Соответственно этому функция состояний для внутреннего движения распадается на произведение двух множителей

$$\begin{aligned} z_{\text{внутр}} &= \sum e^{-\frac{\epsilon_{\text{колеб}} + \epsilon_{\text{вращ}}}{kT}} \Omega(\epsilon_{\text{колеб}}) \Omega(\epsilon_{\text{вращ}}) = \\ &= \sum e^{-\frac{\epsilon_{\text{колеб}}}{kT}} \Omega(\epsilon_{\text{колеб}}) \sum e^{-\frac{\epsilon_{\text{вращ}}}{kT}} \Omega(\epsilon_{\text{вращ}}) = z_{\text{колеб}} \cdot z_{\text{вращ}}. \end{aligned} \quad (42,4)$$

Подставляя в (42,1) выражения для z из (42,2) и (42,4), получим

$$Z = \frac{1}{N!} (z_{\text{поступ}})^N (z_{\text{колеб}})^N (z_{\text{вращ}})^N. \quad (42,5)$$

Отсюда можно найти выражения для термодинамических функций:

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = -kT \ln \frac{z_{\text{поступ}}^N}{N!} - kT \ln z_{\text{вращ}}^N - kT \ln z_{\text{колеб}}^N = \\ &= F_{\text{воступ}} + F_{\text{колеб}} + F_{\text{вращ}}, \end{aligned} \quad (42,6)$$

где через $F_{\text{поступ}}$, $F_{\text{колеб}}$ и $F_{\text{вращ}}$ обозначены отдельные слагаемые в свободной энергии, обязанные своим происхождением поступательному, колебательному и вращательному движениям молекул газа. Выражение для $F_{\text{поступ}}$ совпадает со свободной энергией одноатомного газа (формула (37,7)), если заменить в последней массу одного атома на суммарную массу двухатомной молекулы. Аналогично

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = E_{\text{поступ}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{вращ}}, \quad (42,7)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_{\text{поступ}} + S_{\text{колеб}} + S_{\text{вращ}}, \quad (42,8)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_{V_{\text{поступ}}} + C_{V_{\text{колеб}}} + C_{V_{\text{вращ}}}. \quad (42,9)$$

Таким образом, все термодинамические функции распадаются на отдельные слагаемые. Каждое слагаемое соответствует одному из не зависящих друг от друга видов движения двухатомной молекулы: поступательному, колебательному или вращательному. Для вычисления термодинамических функций атомного газа необходимо найти соответствующие функции состояний внутреннего движения. В следующих параграфах мы рассмотрим функции состояний колебательного и вращательного движений.

§ 43. Колебательная функция состояний и вклад колебаний в энергию и теплоемкость

В первом приближении колеблющуюся двухатомную молекулу можно рассматривать как квантовый гармонический осциллятор, энергия которого выражается формулой (1,18). Все уровни энергии осциллятора являются невырожденными, т. е. с весом $\Omega=1$. Подставляя выражение для энергии (1,18) в функцию состояний, имеем

$$z_{\text{колеб}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu(n+\frac{1}{2})}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu n}{kT}}. \quad (43,1)$$

Воспользовавшись известной формулой суммирования бесконечно убывающей геометрической прогрессии, получим

$$z_{\text{колеб}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^n = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (43,2)$$

Из формулы (43,2) видим, что функция состояний, а следовательно, и термодинамические величины определяются зна-