# 7 Внутренние степени свободы

## 7.1 Спин частицы

Необходимо сделать одно уточнение, связанное с существованием такой характеристики частицы, как спин. Плотность состояний поступательных степеней свободы была нами записана для бесспиновых частиц. При отсутствии электромагнитного поля энергия частицы не зависит от спина, т.е. состояние вырождено по проекции спина, причем кратность вырождения для частиц с $m \neq 0$ есть $g_s = 2s + 1$, где $s$ – спиновое квантовое число, принимающее целые или полуцелые значения. С учетом этого типа внутренних степеней свободы число состояний частицы с импульсами $p' < p$ есть

$$\gamma(\varepsilon) = \sum_{\sigma} \int \frac{d^3r d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{g_s V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} p^3(\varepsilon),$$

т. е. отличается множителем $g_s$ от случая, рассмотренного в лекции 6, и плотность состояний равна:

$$D(\varepsilon) = \frac{g_s V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2(\varepsilon) \frac{dp}{d\varepsilon}.$$

Если система помещена во внешнее поле $u(\vec{r})$, не снимающее спинового вырождения, и $u(\vec{r})$ достаточно слабо зависит от $r$, так что $|\nabla\lambda| \ll 1$ (здесь $\lambda = h/\sqrt{2m\left[\varepsilon - u(\vec{r})\right]}$), то справедливо квазиклассическое приближение и

$$D(\varepsilon) = \frac{g_s}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r d^3p \delta\left(\varepsilon - \varepsilon(\vec{r}, \vec{p})\right),$$

где $\varepsilon(\vec{r}, \vec{p}) = \varepsilon_p + u(\vec{r})$ – одночастичная функция Гамильтона; или

$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi g_s}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r d\varepsilon \frac{\partial p(\varepsilon, \vec{r})}{\partial \varepsilon} p^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{r}, \vec{p})) = \frac{4\pi g_s}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r \left(\frac{p^2}{v}\right)_{p = p(\varepsilon, \vec{r})},$$

где $v = \partial\varepsilon/\partial p$ – скорость частицы. Для $\varepsilon_p = p^2/2m$

$$D(\varepsilon) = \frac{2\pi g_s (2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r \sqrt{\varepsilon - u(\vec{r})}.$$

Нетрудно увидеть, что появление множителя $g_s$ в $D(\varepsilon)$ не скажется на уравнениях состояния газа, но изменит энтропийную константу $S_0$.

## 7.2 Температурная зависимость теплоемкости газа многоатомных молекул (качественный взгляд)

Рассмотрим теперь свойства газа, частицами которого являются молекулы, и, следовательно, необходимо учесть вклад, обусловленный вращением молекул в пространстве и колебаниями атомов в молекуле. В первом приближении можно считать, что колебательные и вращательные степени свободы являются независимыми: $\varepsilon_{\{i=j\oplus v\}} = \varepsilon_j + \varepsilon_v$, ($\varepsilon_j, \varepsilon_v$, – вращательный и колебательный спектры молекул соответственно). Тогда можно продолжить факторизацию статсуммы: $Z_1^{in} = Z_1^r \cdot Z_1^v$. Следовательно, вклады вращений и колебаний в свободную энергию (в энтропию, внутреннюю энергию и т.п.) аддитивны:

$$F^{(\text{вн})} = -NkT\left(\ln Z_1^r + \ln Z_1^v\right) = F^{(r)} + F^{(v)} \tag{1}$$

Спектры $\varepsilon_j$, $\varepsilon_v$ в этом приближении зависят только от молекулярных параметров, таких, как тензор момента инерции, характеристические частоты, и следует ожидать, что $F^{(r)}$ и $F^{(v)}$ в (1) являются функциями только температуры и не зависят от объема, занимаемого газом. Поэтому термическое уравнение состояния $P = nkT$ остается без изменения, но теплоемкость становится, вообще говоря, зависящей от температуры в силу того, что $F^{(r)} = F^{(r)}(T)$ и $F^{(v)} = F^{(v)}(T)$. Причиной появления температурной зависимости является дискретный характер энергетического спектра молекулы.

Если температура такова, что $kT \ll \Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_{i-1}$, то переходы молекулы в возбужденное состояние происходят крайне редко и соответствующие степени свободы не дают вклада в свободную энергию и теплоемкость $C_V$. В этом случае говорят о "замороженных" степенях свободы. По мере увеличения температуры все большее число степеней свободы "размораживается" и дает все более заметный вклад в $C_V$. При $kT \gg \Delta\varepsilon_i$ соударения молекул со стенками или друг с другом вызывают интенсивные переходы в возбужденное состояние, а спектр возбуждений можно считать квазинепрерывным в силу малости энергетического "зазора" , и $C_V$ будет стремиться к некоторому постоянному значению (классическому пределу), если при этом не появится вклад других, размораживающихся, степеней свободы.

Удобно ввести характеристическую "температуру" $\theta_\alpha = \Delta\varepsilon_\alpha/k$ для каждого типа $\alpha$ внутренних степеней свободы; сравнение $T$ с этим параметром и позволяет судить о степени замороженности соответствующих переходов: $T \ll \theta_\alpha$ – переходы заморожены; $T \gg \theta_\alpha$ – классический режим.

### 7.3 Вращательные степени свободы

Вклад вращательных степеней свободы рассмотрим на примере плоского жесткого ротатора – модели двухатомной гетероядерной молекулы с жесткой связью.

Решение уравнения Шредингера

$$\hat{H}\,|j, j_z\rangle = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}\,|j, j_z\rangle$$

дает вращательный спектр молекулы:

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1),$$

где $I$ – момент инерции ротатора; $j = 0, 1, 2, ...$ – квантовое число, отвечающее оператору квадрата углового момента $\hat{j}^2$ : $\hat{j}^2\,|j, j_z\rangle = j(j+1)\,|j, j_z\rangle$. Состояние с определенным $j$ является вырожденным по $z$-проекции $j_z$ углового момента с кратностью вырождения $g_j = 2j+1$. Поэтому статистическая сумма запишется как

$$Z_1^r = \sum_{j=0}^{\infty}\sum_{j_z=-j}^{j} \exp\left(-\beta\varepsilon_j\right) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)\exp\left[-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)\right], \qquad (2)$$

где $\theta_r = \hbar^2/2Ik$ – характеристическая температура вращательных степеней свободы.

Вычислим $Z_1^r$ в двух предельных случаях: $T \ll \theta_r$ и $T \gg \theta_r$. При низких температурах ($T \ll \theta_r$) основной вклад в статсумму дают первые два члена, так как экспонента в этом случае мала:

$$Z_1^r \simeq 1 + 3\exp\left(-2\frac{\theta_r}{T}\right).$$

Средняя энергия вращательного движения молекулы есть

$$\langle \varepsilon^r \rangle \simeq kT^2 \frac{\partial \ln Z_1^r}{\partial T} \simeq 6k\theta_r \exp\left(-2\frac{\theta_r}{T}\right),$$

а вклад в теплоемкость в пересчете на одну молекулу равен:

$$\tilde{C}_V^r = \frac{d\langle \varepsilon^r \rangle}{dT} \simeq 12k\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 \exp\left(-2\frac{\theta_r}{T}\right).$$

(При $T \to 0$ $\tilde{C}_V^r \to 0$, т. е. выполняется закон Нернста.)

При высоких температурах ($T \gg \theta_r$) суммирование в (2) выполним с помощью формулы Эйлера – Маклорена

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} f(j)\, dj + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) + \cdots, \tag{3}$$

которая дает хорошее приближение для ряда, если $f(j)$ мало изменяется на одном шаге $j \to j+1$ :

$$\begin{aligned} Z_1^r \ &\simeq \ \int_0^{\infty} (2j+1) \exp\left[-2\frac{\theta_r}{T} j(j+1)\right] dj + \\ &+ \ \frac{1}{2} - \frac{1}{12}\left(2 - \frac{\theta_r}{T}\right) + \frac{12}{720}\left(-\frac{\theta_r}{T}\right) + o\left(\frac{\theta_r}{T}\right) \simeq \frac{T}{\theta_r}\left[1 + \frac{1}{3}\frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2\right]. \end{aligned}$$

Таким образом, вклад вращательных степеней во внутреннюю энергию газа $N$ двухатомных молекул при высоких температурах равен:

$$\langle \varepsilon^r \rangle \simeq kT\left[1 - \frac{1}{3}\frac{\theta_r}{T} - \frac{1}{45}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2\right], \ U^r \simeq NkT\left[1 - \frac{1}{3}\frac{\theta_r}{T} - \frac{1}{45}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2\right], \tag{4}$$

и в пределе $T \to \infty$

$$U^r \simeq NkT - \frac{1}{3} Nk\theta_r.$$

Постоянная $U_0^r = -\frac{1}{3} Nk\theta_r$ отличает этот результат от расчета в рамках классического статистического описания, в котором $U_{\text{кл}}^{\text{вр}} = NkT$ при любых $T$. Для теплоемкости $C_V^r$ из (4) найдем

$$C_V^r \simeq Nk\left[1 + \frac{1}{45}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2\right],$$

т. е. в пределе $T \to \infty$ получим результат классической теории $C_V^r = Nk$. Этот результат можно сразу получить на основе теоремы о равнораспределении энергии: две вращательные (квадратичные) степени свободы дают вклад в среднюю энергию, равный $2kT/2 = kT$.

## 7.4 Колебания молекул

Колебания в многоатомных молекулах в гармоническом приближении можно представить как суперпозицию нормальных колебаний с характеристическими частотами $\omega_\alpha$. Число колебательных степеней свободы d молекулы, состоящей из $\ell$ атомов, равно полному числу степеней свободы $3\ell$ за вычетом поступательных и вращательных степеней свободы:

$$d = \begin{cases} 3\ell - 6, & \text{произвольная конфигурация атомов;} \\ 3\ell - 5, & \text{линейная цепочка атомов.} \end{cases}$$

Во втором случае подразумевается, что вращательных степеней свободы только две: вращение вокруг оси, проходящей через центры атомов, дает пренебрежимо малый вклад, так как масса атома сосредоточена в области $\sim 10^{-13}$ см, что в $\sim 10^5$ раз меньше характерных молекулярных размеров.

Собственные значения энергии гармонического осциллятора, представляющего вклад нормального колебания с частотой $\omega_\alpha$, даются формулой $\varepsilon_v^\alpha = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\alpha$, где $v = 0, 1, 2, \ldots$ Статистическая сумма для такого осциллятора равна:

$$Z_1^\alpha = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\varepsilon_v\right),$$

а колебательная статсумма молекулы есть

$$Z_1^v = \prod_{\alpha=1}^{d} Z_1^\alpha = \prod_{\alpha=1}^{d} \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\theta_\alpha}{T}(v + \frac{1}{2})\right],$$

где $\theta_\alpha = \hbar\omega_\alpha/k$ – характеристическая температура для $\alpha$-моды колебаний. Найдем теперь вклад колебательных степеней в теплоемкость. Так как

$$Z_1^\alpha = \frac{\exp\left(-\theta_\alpha/2T\right)}{1 - \exp\left(-\theta_\alpha/T\right)} = \frac{1}{2\mathrm{sh}\left(\theta_\alpha/2T\right)},$$

то

$$\langle \varepsilon^v \rangle = \sum_{\alpha=1}^{d} \langle \varepsilon_\alpha^v \rangle = -kT^2 \sum_{\alpha=1}^{d} \frac{\partial}{\partial T} \ln\left(2\mathrm{sh}\frac{\theta_\alpha}{2T}\right) = \sum_{\alpha=1}^{d} \frac{k\theta_\alpha}{2}\mathrm{cth}\frac{\theta_\alpha}{2T}.$$

Среднюю энергию одного осциллятора можно записать и в другом виде:

$$\langle \varepsilon_\alpha^v \rangle = \frac{1}{2}k\theta_\alpha + \frac{k\theta_\alpha}{\exp\left(\theta_\alpha/T\right) - 1},$$

и

$$\tilde{C}_\alpha = k\left(\frac{\theta_\alpha}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\theta_\alpha/T\right)}{\left[\exp\left(\theta_\alpha/T\right) - 1\right]^2} = k\mathcal{E}\left(\frac{\theta_\alpha}{2T}\right), \tag{5}$$

где $\mathcal{E}\left(x\right) \equiv x^2/\mathrm{sh}^2 x$ – функция Эйнштейна.

При низких температурах ($T \ll \theta_\alpha$) из (5) находим

$$\tilde{C}_\alpha \simeq k\left(\frac{\theta_\alpha}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_\alpha}{T}\right) \underset{T\to 0}{\longrightarrow} 0.$$

При высоких температурах воспользуемся разложением $\mathrm{cth}x \simeq 1/x + x/3$ для $x \ll 1$:

$$\langle \varepsilon_\alpha^v \rangle \simeq kT\left[1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\theta_\alpha}{T}\right)^2\right] \underset{T\to\infty}{\longrightarrow} kT.$$

Тогда

$$\tilde{C}_\alpha \simeq k\left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\theta_\alpha}{T}\right)^2\right] \underset{T\to\infty}{\longrightarrow} k,$$

т. е. теплоемкость стремится к своему классическому значению $k$, так как одной осцилляторной моде отвечают два квадратичных слагаемых

$$\varepsilon(p,q) = p^2/2m + \kappa q^2/2.$$

Измеренные на опыте значения $\theta_\alpha \sim 10^3 K$. Например, $\theta_\alpha^{CCl_4} = 1116K$, $\theta_\alpha^{H_2} = 6100K$, т. е. колебательные степени при комнатных температурах практически заморожены. Для вращательных же степеней $\theta_r \leq 100K$, и они при нормальных условиях уже находятся в классической области ($\theta_r^{H_2} = 85,4K$, $\theta_r^{N_2} = 2,86K$). Это и объясняет загадку "$5R/2$" теплоемкости $C_V$ газа двухатомных молекул, которую не могли понять в рамках классического статистического описания.