

WYKŁAD 19
(dla zainteresowanych)

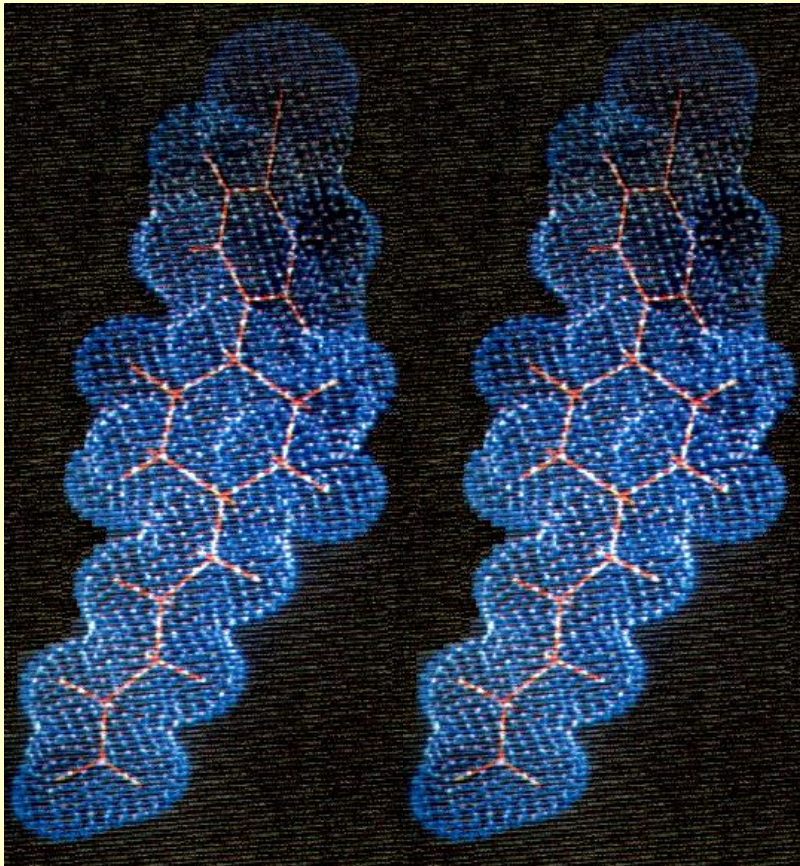
Wewnętrzne stopnie swobody gazu doskonałego cząsteczek



- Wewnętrzne stopnie swobody molekuł złożonych
- przybliżenie nieoddziałujących wewnętrznych stopni swobody
- Składowe funkcji rozdziału: elektronowa, oscylacyjna, rotacyjna oraz spinowa
- Rola statystyk

Układ: N czasteczek o wewnętrznej strukturze

- Przybliżenie Borna-Oppenheimera.
- Przybliżenie 'nieoddziaływujących stopni swobody':



Niech (przynajmniej w przybliżeniu)

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{zewn}} + \hat{H}_{\text{wewn}}, \quad [\hat{H}_{\text{zewn}}, \hat{H}_{\text{wewn}}] = 0$$

$\hat{H}_{\text{zewn}}$: hamiltonian środka masy czasteczek + oddziaływania między czastkami

$$\hat{H}_{\text{wewn}} = \sum_{\alpha} \hat{H}_{\alpha, \text{wewn}};$$

$\hat{H}_{\alpha, \text{wewn}}$: hamiltonian wewnętrznych stopni swobody jednej odizolowanej czasteczki

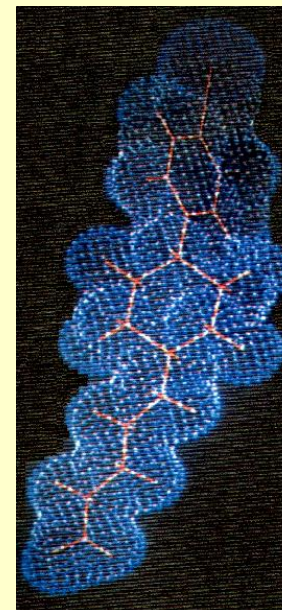
$$Z_N = Z_{\text{zewn}} (Z_{1, \text{wewn}})^N$$

dla jednakowych czastek

$$Z_{1,\text{wewn}} = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

i – numeruje poziomy energetyczne całej cząsteczki;

g_i – degeneracja i – tego poziomu



Jeśli można napisać (na ogół jest to przybliżenie):

$$\epsilon_i = \epsilon_{\text{el}} + \epsilon_{\text{osc}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{spin}}$$

ϵ_{el} : energia poziomów elektronowych

ϵ_{osc} : energia oscylacji (jąderek względem siebie)

ϵ_{rot} : energia rotacji cząstek jako całości lub fragmentów cząsteczki względem siebie

ϵ_{spin} : energia ustawienia jąder (np. w polu zewnętrznym)

to

$$Z_{1,wewn} = Z_{el} Z_{osc} Z_{rot} Z_{spin}$$

Uwaga: pokażemy również przypadki, gdzie te dwa przyczynki nie faktoryzują się

Część spinowa (bez pola zewnętrznego) powoduje nadsubtelne rozszczepienie poziomów atomowych. Ponieważ różnice energii poziomów rozszczepionych są zaniedbywalne:

$$Z_{spin,s} = \sum_{m=-s}^s e^{-\beta(E_0 + \delta E_{s,m})} \stackrel{\delta E_{s,m} \approx 0}{\approx} (2s + 1) e^{-\beta E_0}$$

$Z_{spin,s} \neq 1 \Rightarrow$ niezerowa entropia w $T = 0$!

Efekty od stałej E_0 są nieistotne $\leftrightarrow$ pojemności i inne wielkości mierzalne od tej stałej nie zależą.

Uwaga 1: jeśli globalny spin jądra może przyjmować kilka wartości ich przyczynków do Z_{spin} trzeba wysumować

Uwaga 2: pokażemy przypadki, gdy część jądrowa daje mniej trywialny wkład

$$Z_{1,\text{wewn}} = Z_{\text{el}} Z_{\text{osc}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{spin}}$$

Część elektronowa:

Z_{el} ze względu na (na ogół) bardzo duże – w porównaniu z $k_{\text{B}}T$ – energie stanów wzbudzonych, część elektronowa jest (na ogół) kompletnie zanedbywalna ($Z_{\text{el}} = 1$ lub =degeneracji stanu podstawowego. W innych przypadkach wystarczy uwzględnić kilka pierwszych poziomów wzbudzonych (np. wyznaczonych spektroskopowo).

Np. dla O_2 stan podstawowy elektronowy jest 3- krotnie zdegenerowany a pierwszy elektronowy stan wzbudzony jest podwójnie zdegenerowany i oddalony o 0.97 eV od stanu podstawowego. Stąd

$$\frac{\hbar \omega}{k_B} = 11256 \text{ Kelvinów}$$

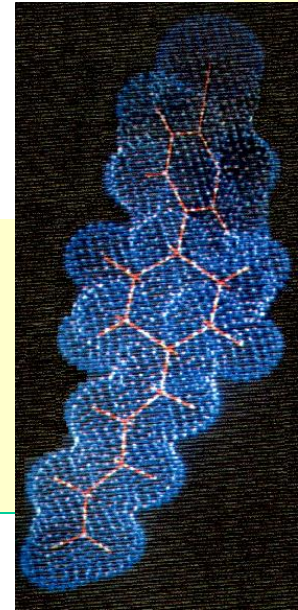
$$Z_{1,wewn} = Z_{el} Z_{osc} Z_{rot} Z_{spin}$$

Część oscylacyjna:

n - atomowa cząsteczka. Drgania jąder względem siebie można rozłożyć na α drgań normalnych :

- $\alpha = 3n - 3 - 2$ dla cząsteczki liniowej
- $\alpha = 3n - 3 - 3$ dla cząsteczki nieliniowej, bez wewnętrznych rotacji.

Każde z drgań normalnych można rozpatrywać oddzielnie :



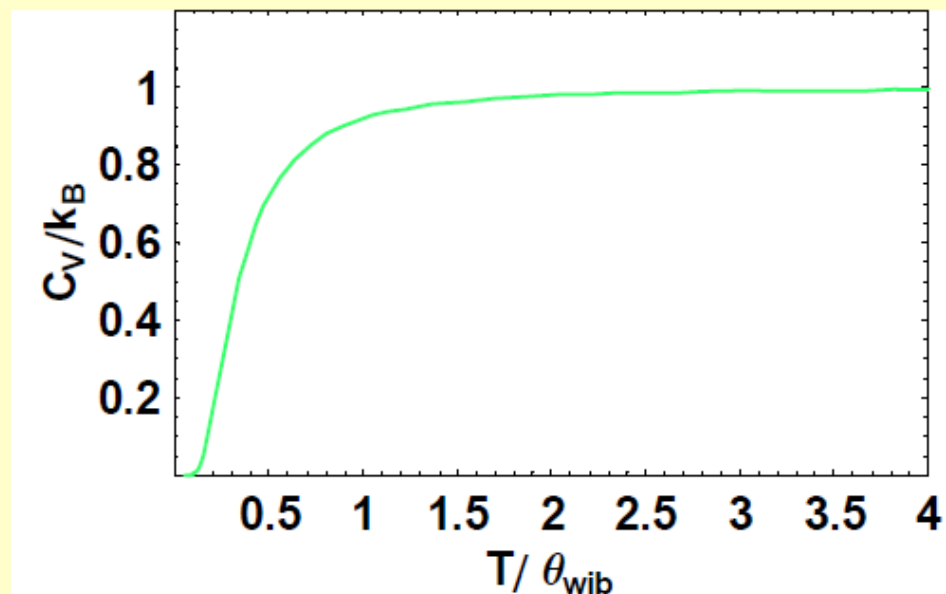
Każde z drgań normalnych można rozpatrywać oddzielnie.
W przybliżeniu harmonicznym otrzymamy:

$$Z_{\text{osc}} = \prod_{i=1}^{\alpha} Z_{\text{osc},i} \quad Z_{\text{osc},i} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h \nu_i}{k_B T} (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\theta_i}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}}$$

gaz	$\theta_i[\text{K}]$
H ₂	6215
HCl	4227
N ₂	3374

$$E = k_B \sum_{i=1}^{\alpha} \left(\frac{\theta_i}{2} + \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} \right)$$

$$C_{\text{osc}} = k_B \sum_{i=1}^{\alpha} \left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1 \right)^2}$$



Większość molekuł jest w swoim podstawowym stanie wibracyjnym:

$$\frac{N_{n>0}}{N} \equiv P(n > 0) = \frac{1}{Z_{\text{osc},i}} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_i}{T} (n+\frac{1}{2})} = 1 - f_0 = e^{-\frac{\theta_i}{T}}$$



-Dla cząstek asymetrycznych (np. HCl, NO, CO) dozwolone są wszystkie wartości $J=0,1,2,\dots$

$$\epsilon_{\text{rot},J} = J(J+1)\hbar^2 / 2I, \quad g_{\text{rot},J} = 2J + 1$$

$$J = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)} \quad \theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$$

Z_{rot} można systematycznie oszacować korzystając z wzoru sumacyjnego Eulera – MacLaurina :

$$\sum_{n=a}^b f(n) = \int_a^b f(n) dn + \frac{1}{2}[f(b) + f(a)]$$

$$- \sum_{j=1}^{\infty} \frac{B_{2j}}{(2j)!} [f^{(2j-1)}(a) - f^{(2j-1)}(b)]$$

$$\frac{t}{(e^t - 1)} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{t^n}{n!}$$

$$B_2 = \frac{1}{6}, \quad B_4 = -\frac{1}{30}, \quad B_6 = \frac{1}{42}$$

Część rotacyjna

(dla prostoty tylko cz. 2-atomowe):

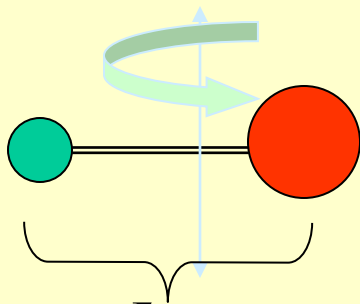
Moment bezwładności: I

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

$$\epsilon_{\text{rot},J} = J(J+1) \hbar^2 / 2I, \quad g_{\text{rot},J} = 2J + 1$$

$$J = 0, 1, 2, \dots, \quad I = \mu r^2 \quad (\mu : \text{masa zredukowana})$$

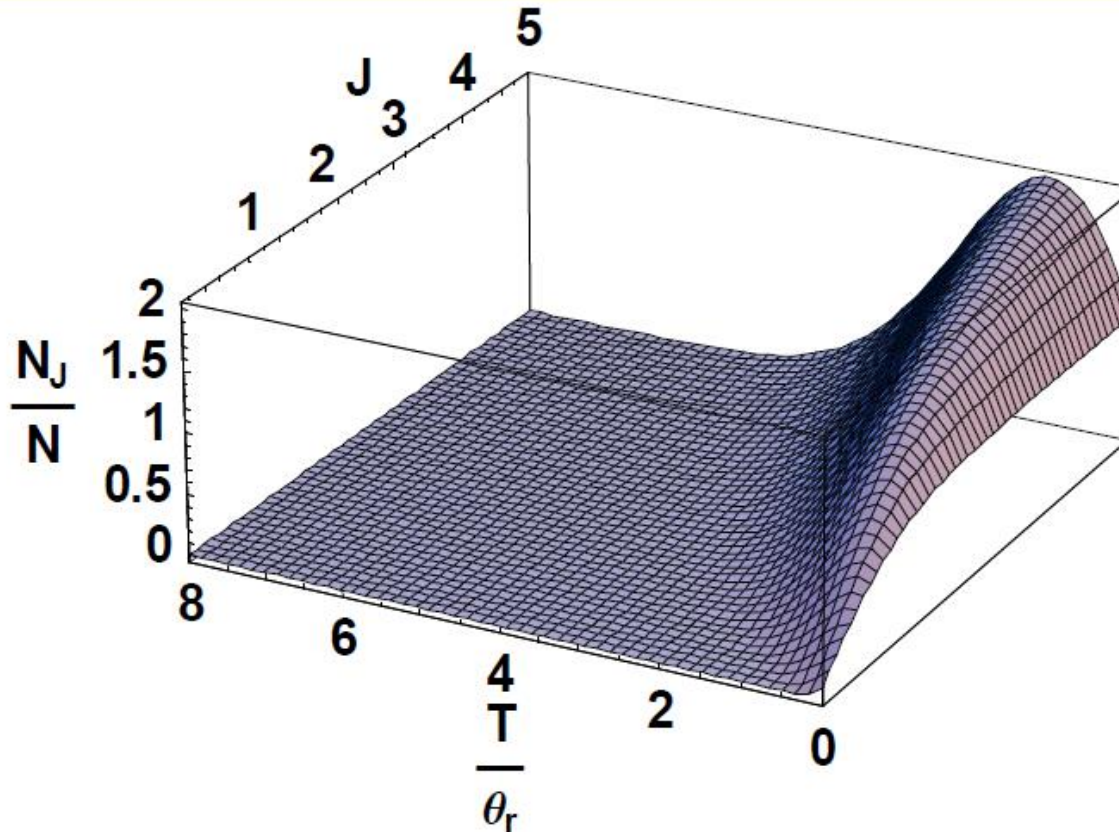
$$\psi = Y_m^J(\Theta, \phi)$$



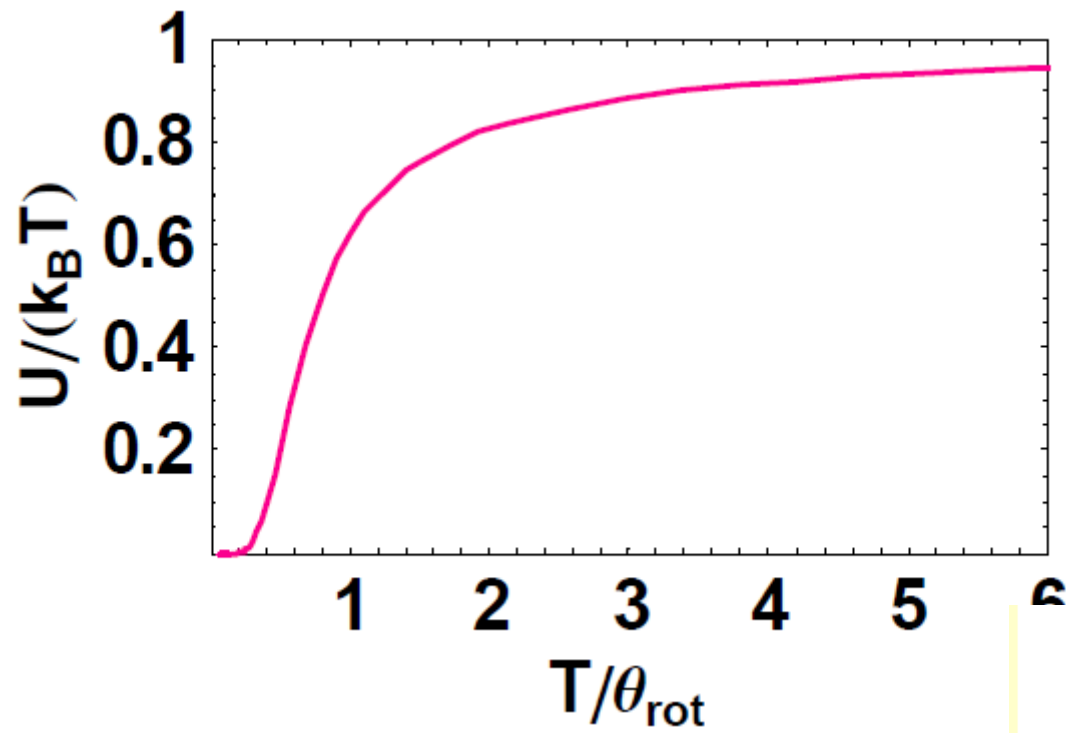
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)} \quad \theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$$

gaz	$\theta_r[\text{K}]$
HCl	15.02
CO	2.77
NO	2.45

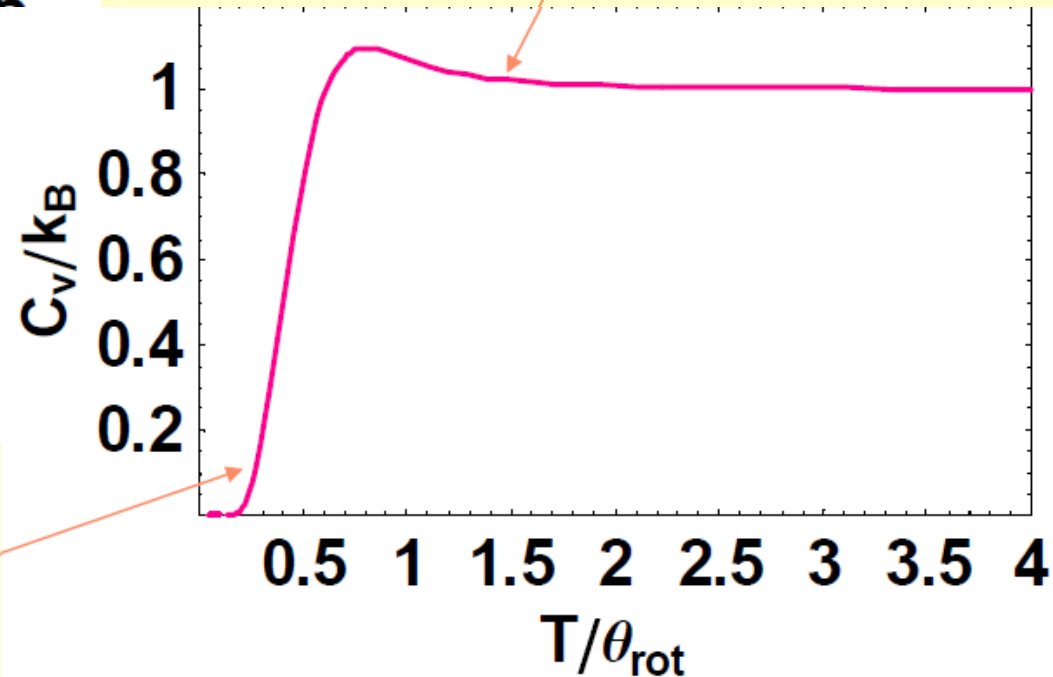


$$\frac{N_J}{N} \equiv P(J) = \frac{1}{Z_{\text{rot}}} (2J + 1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)}$$



$$C_{\text{rot}} \approx k_B \left[1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 \right]$$

$$C_{\text{rot}} \approx 3k_B \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-\theta_r/T}$$



-Dla cząstek symetrycznych (H_2 , O_2 , N_2) sytuacja jest bardziej skomplikowana (i ciekawsza). Funkcja falowa musi mieć odpowiednią symetrię wobec zamiany jąder

gaz	θ_r [K]
H_2	85.3
O_2	2.07
J_2	0.054

$$\psi_{\text{całkowita,mol}} = \psi' \psi_{\text{spin}}$$

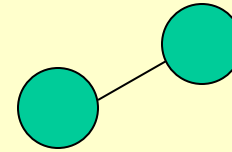
$$\psi' = \psi_{\text{transl}} \psi_{\text{wibr}} \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{el}}$$

— ψ' musi być albo symetryczna
albo antysymetryczna ze względu na zamianę
jąder – w zależności od całkowitego spinu jąder
(zamiana 2 jąder:

- (1) inwersja względem początku układu wszystkich cząstek (jądra + elektrony)
- (2) powrotna inwersja elektronów)

$$\psi_{\text{całkowita,mol}} = \psi' \psi_{\text{spin}}$$

$$\psi' = \psi_{\text{transl}} \psi_{\text{wibr}} \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{el}}$$



ψ_{transl} : zależy jedynie od współrzędnych środka masy
(więc nieczuła na inwersję)

ψ_{wibr} : zależy od względnej odległości jąder
(nieczuła na inwersję)

ψ_{el} : zachowanie pod wpływem odbić zależy od symetrii
stanu podstawowego (dla większości molekuł stan ten
jest symetryczny ze względu na (1) (2))

$\Rightarrow \psi_{\text{rot}}$: kontroluje symetrię $\psi_{\text{całkowita,mol}}$

$\Rightarrow \psi_{\text{rot}} : \text{kontroluje symetrię } \psi_{\text{całkowita,mol}}$

$$\psi_{\text{całkowita,mol}} = \psi' \psi_{\text{spin}}$$

$$\psi' = \psi_{\text{transl}} \psi_{\text{wibr}} \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{el}}$$

$$\psi_{\text{rot}} : Y_m^J(\theta, \phi) : Y_m^J(\theta, \phi) \longrightarrow Y_m^J(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^J Y_m^J(\theta, \phi)$$

$\psi' : J$ parzyste – nie zmienia znaku
 J nieparzyste – zmienia znak

$$\psi_{\text{całkowita,mol}} = \psi' \psi_{\text{spin}}$$

$$\psi' = \psi_{\text{transl}} \psi_{\text{wibr}} \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{el}}$$

ψ' : J parzyste – nie zmienia znaku
J nieparzyste – zmienia znak

Przykład: molekuła H_2 (jeden z najważniejszych przyp.)

spin jąder: $\frac{1}{2}$

$$\frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} = \begin{cases} 3 & \text{symetryczne funkcje falowe dla spinu 1 } (\uparrow\uparrow) \\ 1 & \text{antysymetryczna funkcja falowa dla spinu 0 } (\uparrow\downarrow) \end{cases}$$

Dwa jądra są fermionami zatem całkowita funkcja falowa musi być antysymetryczna ze względu na zamianę jąder:

**(3 sym. funkcje spinowe) $\otimes$ (funkcje z nieparzystym J)
(1 antysym. funkcja spinowa) $\otimes$ (funkcje z parzystym J)**

To 'ważenie' stanów rotacyjnych stanami spinowymi jądra ma znaczący wpływ na zachowanie ciepła właściwego w niskich temperaturach.

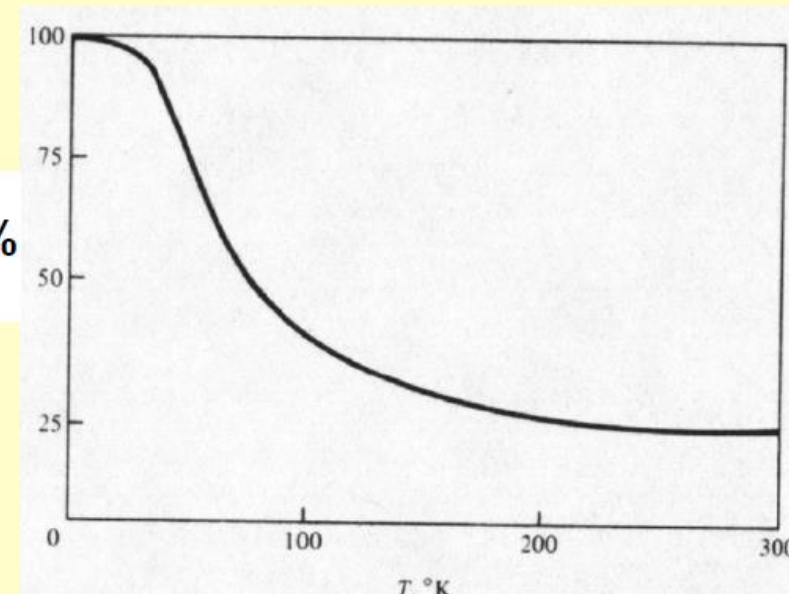
(3 sym. funkcje spinowe) $\otimes$ (funkcje z nieparzystym J)
 (1 antysym. funkcja spinowa) $\otimes$ (funkcje z parzystym J)

$\uparrow \downarrow$

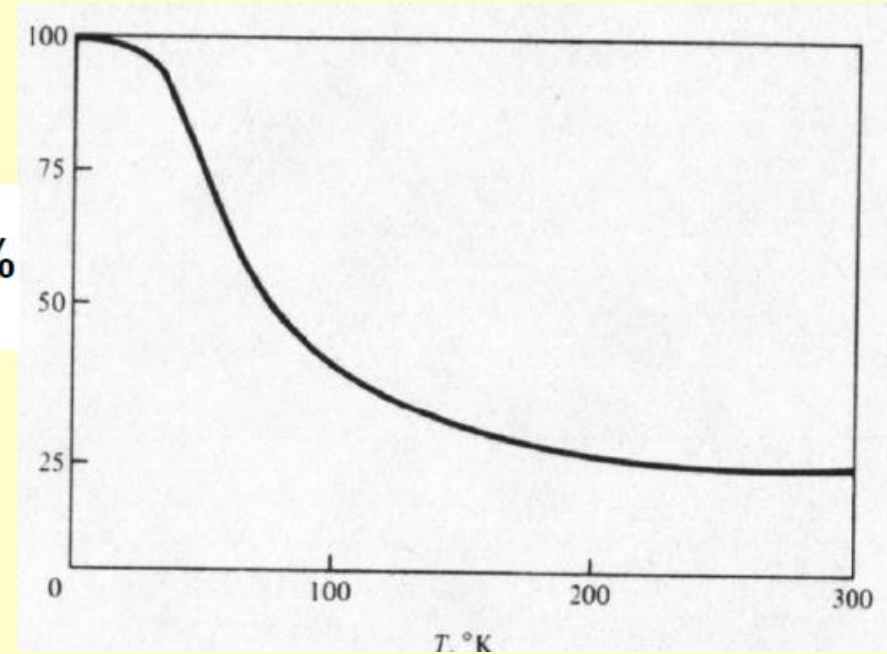
$\uparrow \uparrow$

$$Z_{\text{rot, jądrowy}} = \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)} + 3 \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)}$$

$$\left(\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{N} = \frac{\sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty}}{\sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} + 3 \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty}} \right) \times 100\%$$

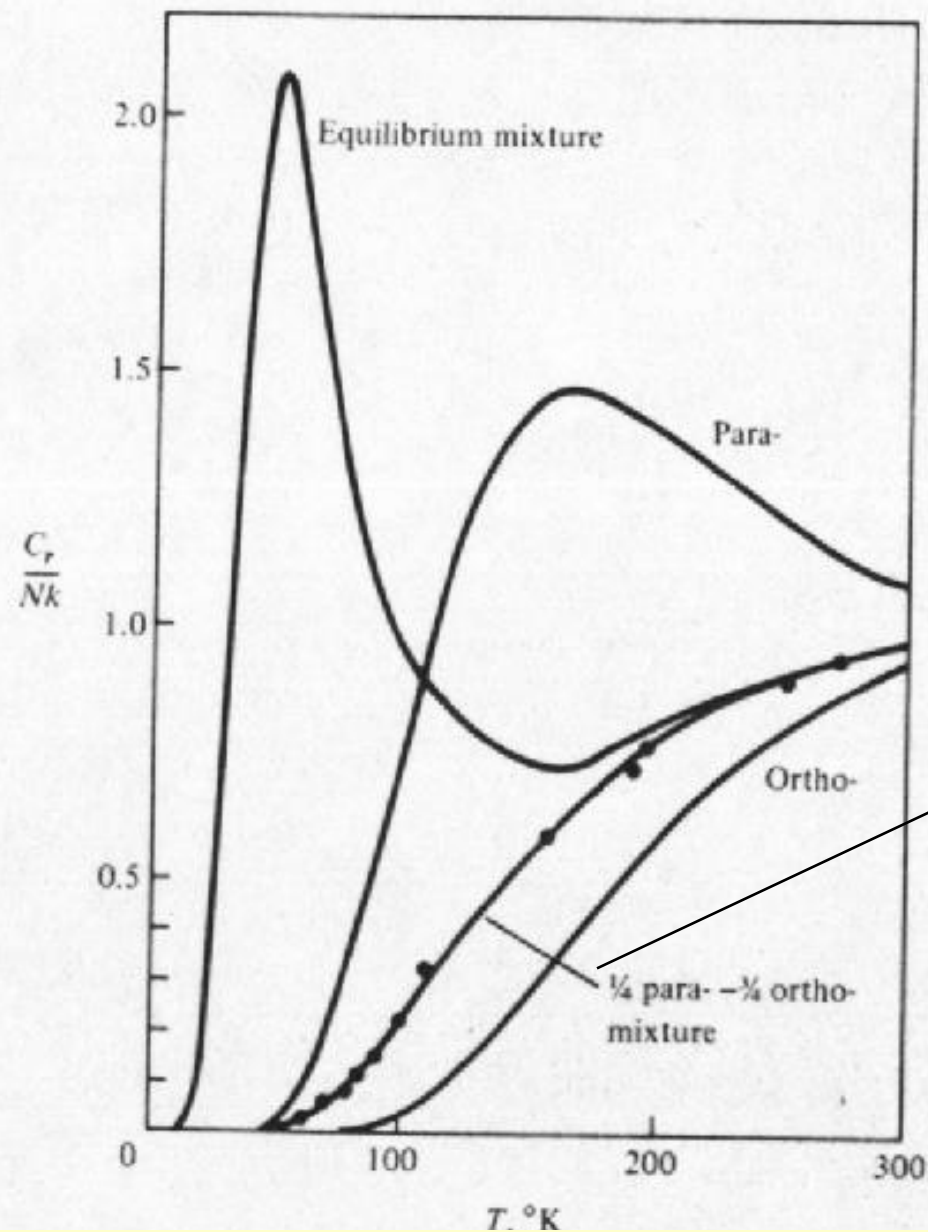


$$\left(\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{N} = \frac{\sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty}}{\sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} + 3 \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty}} \right) \times 100 \%$$



Jeśli przejścia $\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$ są zamrożone przy szybkim ochładzaniu (w nieobecności katalizatorów) można w niskich temperaturach "zamrozić" stosunek orto /para odpowiadający znacznie wyższym temperaturom!

Wtedy w $T \rightarrow 0$, układ N – cząstek będzie miał dodatkową entropię mieszania obu różnych składników.



$$C_V = \frac{3}{4} C_V(\uparrow\uparrow) + \frac{1}{4} C_V(\uparrow\downarrow)$$

Poprzednie wyniki można uogólnić (proszę dowieść, patrz dodatek) na przypadek, gdy spin pojedynczego jądra wynosi S :

$$Z_{\text{rot, jądrowy}}^{\text{spin całkowity}} = (S+1)(2S+1) \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)} +$$

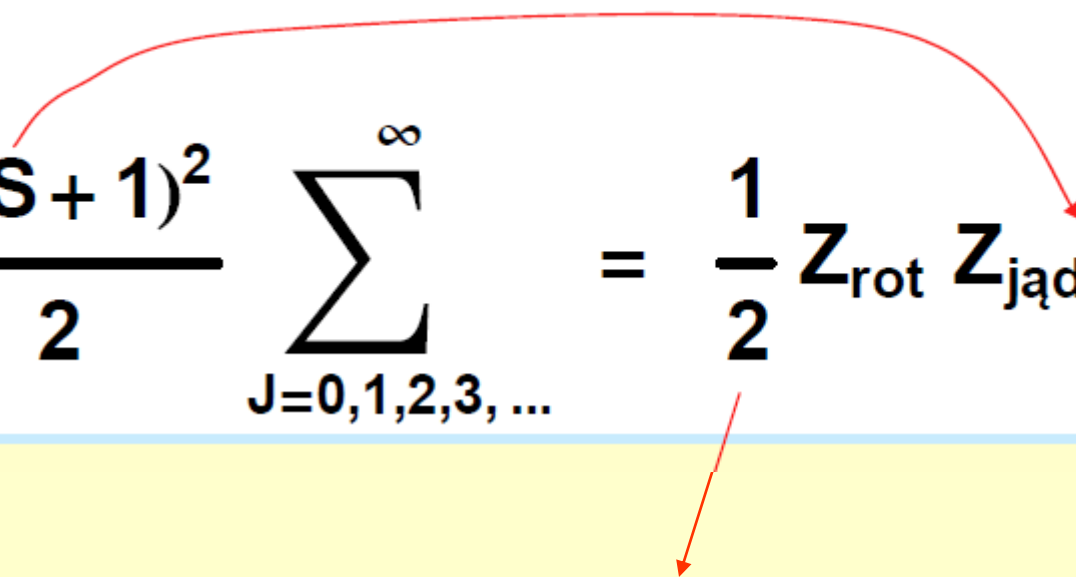
$$S(2S+1) \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)}$$

$$Z_{\text{rot, jądrowy}}^{\text{spin ułamkowy}} = S(2S+1) \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)} +$$

$$(S+1)(2S+1) \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)}$$

Dla $T \gg \theta_r$ (wysokie temperatury) :

$$\sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} \dots \approx \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} \dots \approx \frac{1}{2} \sum_{J=0,1,2,3,\dots}^{\infty}$$

$$\Rightarrow Z_{\text{rot,jądrowy}} = \frac{(2S+1)^2}{2} \sum_{J=0,1,2,3,\dots}^{\infty} = \frac{1}{2} Z_{\text{rot}} Z_{\text{jądrowy}}$$


(ekstra czynnik)

Dodatek (wyprowadzenie poprzedniego wzoru):

Jeśli jądro ma spin S wtedy mamy $(2S + 1)$ stanów spinowych dla każdego z jąder:

$$|S, -S\rangle, |S, -S+1\rangle, \dots, |S, S\rangle$$

Dla obu jąder tych stanów jest więc $(2S + 1)^2$. Antysymetryczne, jądrowe funkcje spinowe mają postać:

$$|S, m_i\rangle_{(1)} |S, m_j\rangle_{(2)} - |S, m_i\rangle_{(2)} |S, m_j\rangle_{(1)}; \quad -S \leq i, j \leq S$$

$$\text{Tych funkcji mamy: } \frac{(2S + 1)^2 - (2S + 1)}{2} = (2S + 1)S$$

Pozostałe $(2S + 1)(S + 1)$ stany muszą być symetryczne.

Stąd:

-- dla całkowitego spinu jądra

$S(2S+1)$ antysymetrycznych stanów spinowych
sprzęga się ze stanami rotacyjnymi o
nieparzystym J

$(S+1)(2S+1)$ symetrycznych stanów jądrowych
sprzęga się ze stanami rotacyjnymi o
parzystym J

-- dla połówkowego spinu jądra

$S(2S+1)$ antysymetrycznych stanów spinowych
sprzęga się ze stanami rotacyjnymi o
parzystym J

$(S+1)(2S+1)$ symetrycznych stanów jądrowych
sprzęga się ze stanami rotacyjnymi o
nieparzystym J

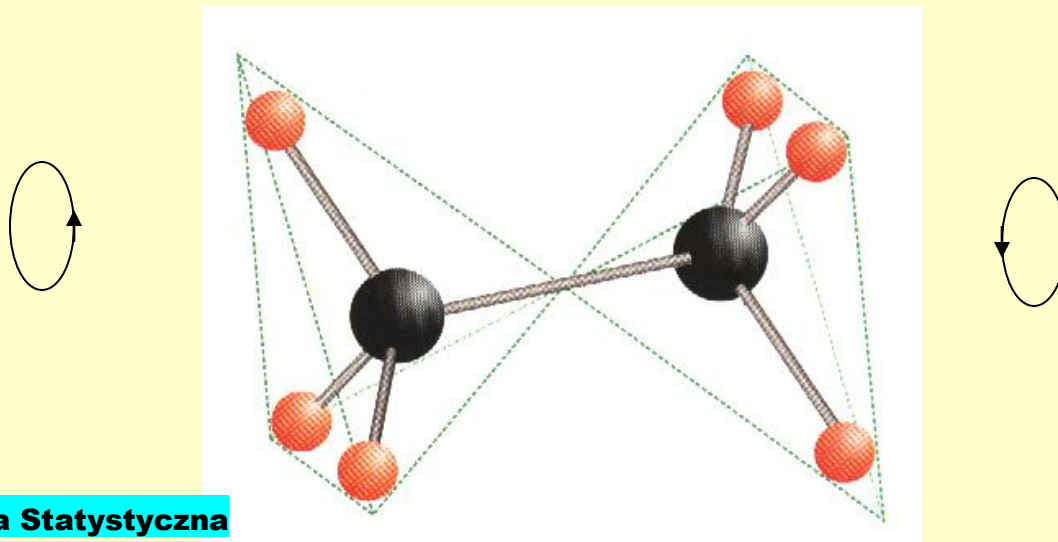
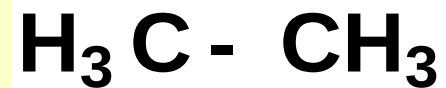
Zadanie: Znaleźć krzywe ze str.19,20 dla cz. Deuteru D_2

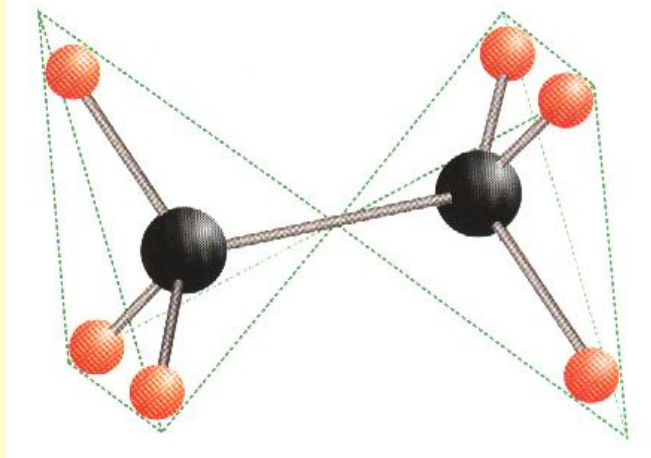
Oddziaływania rotacja-oscylacja:

Sprowadzają się do anharmoniczności oscylacji i do zmian momentu bezwładności. Poprawki – patrz następny wykład.

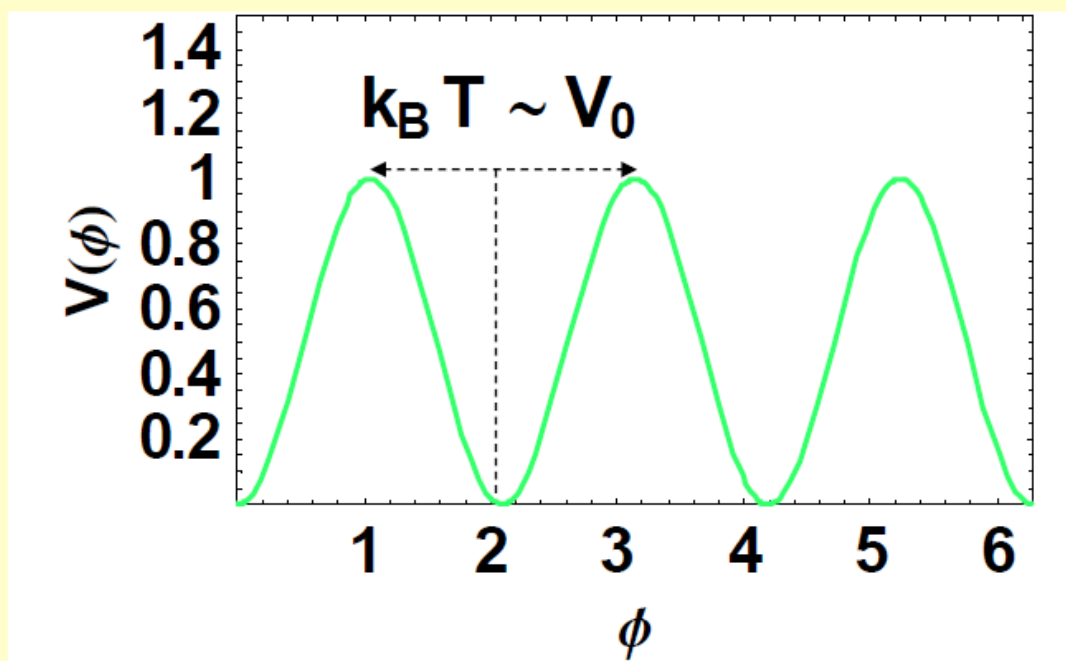
Wewnętrzna rotacja w molekuale:

Np. Molekuła etanu





$$V(\phi) = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos[3\phi])$$



W niskich T : $\sim$ oscylacja
harmoniczna (w kącie ϕ)

w wysokich T : $\sim$ swobodna
rotacja (jednoosiowa),

w pośrednich T : najpierw
oscylacja anharmoniczna,
potem hamowana rotacja.
(dodatkowe komplikacje:
przejścia tunelowe).

Uwaga :

wzbudzenie elektronowe cząsteczki powoduje zmianę położenia równowagowych jąder, a więc i zmianę poziomów rotacyjnych i oscylacyjnych. Należy więc w zasadzie pisać :

$$Z_{1,\text{wewn}} = \sum_{i,\text{elektronowe}} g_i e^{-\beta \epsilon_i} Z_{\text{osc}}^i Z_{\text{rot}}^i Z_{\text{spin}}^i$$

Z^i : odpowiednie funkcje rozdziału dla i -tego poziomu elektronowego

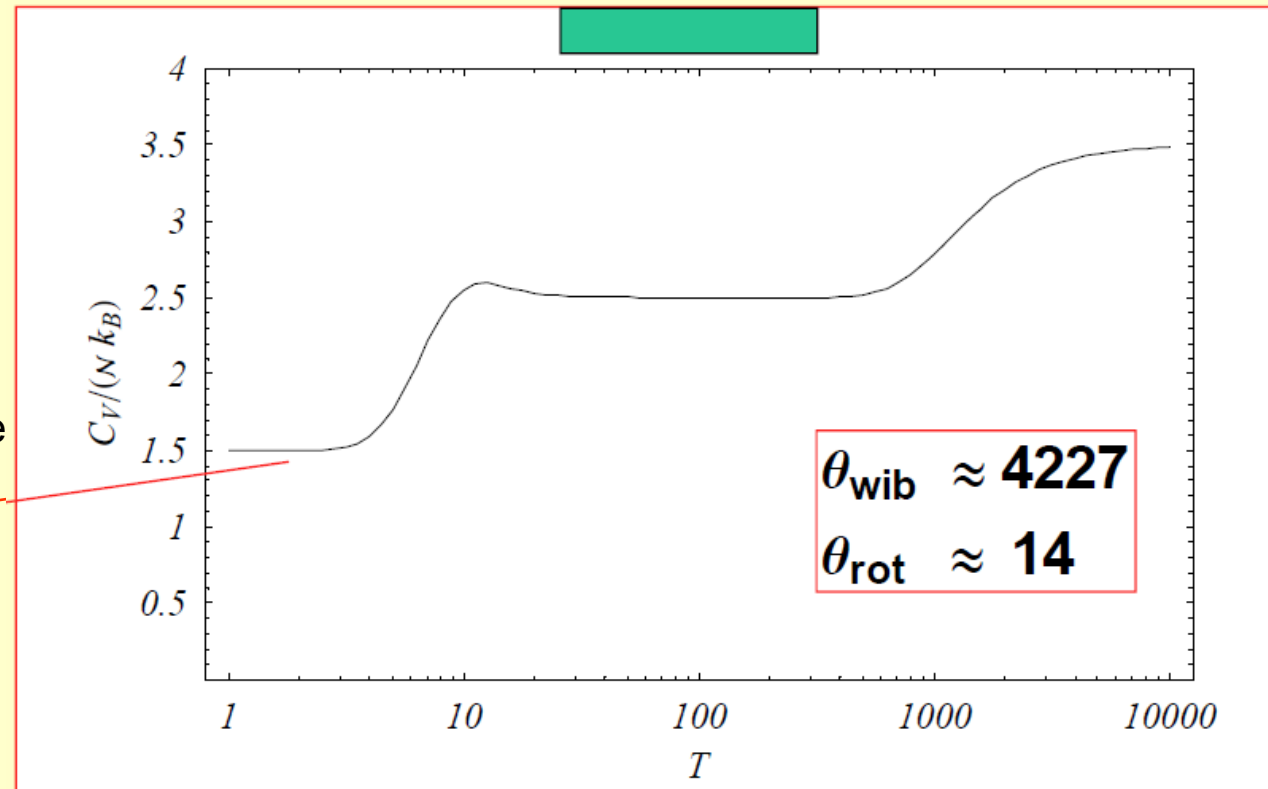
Twierdzenie o ekwipartycji energii

Na każdy niezależny człon kwadratowy w hamiltonianie przypada średnio $\frac{1}{2} k_B T$ energii.

Przetestujemy powyższy wniosek na cieple właściwym HCl

Całkowite ciepło właściwe dla N molekuł HCl

Założone przybliżenie klasyczne dla części translacyjnej



- niskie temperatury: model dwustanowy
- 10-20 K: rotacyjne ciepło przewyższa granicę klasyczną
- 20-500 K: granica klasyczna dla ciepła rotacyjnego i translacyjnego ($5/2$)
- 5000K wibracyjne ciepło zaczyna być istotne

Średnia energia cząstki dwuatomowej w granicy klasycznej składa się z

- energii kinetycznej ruchu postępowego środka
Masy: $\frac{3}{2} kT$

- energii kinetycznej 2-wymiarowego ruchu obrotowego
 $\frac{2}{2} kT$

- energii jednowymiarowego oscylatora $\frac{2}{2} kT$

łącznie $\frac{7}{2} kT$



Koniec