

### Статистическая термодинамика.

Рождение статистической термодинамики отмечено точными датами: 1901 г. работа Планка по распределению энергии теплового движения послужила основой квантовой теории, 1902 г. - книга Гиббса, содержащая основные идеи статистической физики: метод ансамблей. Предшествовали работы Клаузиуса (1857), показавшего, что тепловая энергия - кинетическая энергия движения молекул, Максвелла (1859), сформулировавшего закон распределения молекул газа по скоростям движения и Больцмана в конце XIX века сформулировавшего закон равномерного распределения кинетической энергии по степеням свободы.

1913 г. Бор ввел понятие стационарного квантового состояния: вероятность обнаружить частицу элементе объема на зависит от времени.

Классическая (феноменологическая) термодинамика для расчета термодинамических функций, различных равновесий требует надежно измеренных данных по теплоемкостям веществ, теплотам различных превращений, задания уравнения состояния. Феноменологическая термодинамика дает уравнения связи изменений термодинамических параметров в дифференциальной форме, но для их интегрирования нужно термическое или калорическое уравнения состояния:  $f(p, V, T, m_1, m_2 \dots m_k) = 0$  и  $U = f(T, V, m_1, m_2 \dots m_k)$ , где  $m_i$  - молярная доля или моли вещества  $i$ . Из  $dU = (dU/dv)_T dv + C_v dv$ . Вывести эти уравнения феноменологическая термодинамика не может. Феноменологическая термодинамика не дает ответа и на ряд вопросов: почему система стремится к равновесию и остается в равновесии при неизменности макроскопических параметров, как объяснить направленность процессов, что такое температура, энтропия, химический потенциал. Почему  $C_v$  2-х атомного газа равна при низких температурах  $3R/2$ , а при высоких  $5R/2$ ?

Для глубокого понимания требуется статистическая физика (правильнее молекулярная статистика) или ее раздел: статистическая термодинамика. Статистическая термодинамика позволяет обосновать и ряд основных формул и законов феноменологической термодинамики. Статистическая термодинамика позволяет связать термодинамические (макро) свойства системы, одинаковые по всему объему равновесной системы, со свойствами составляющих ее частиц, молекул на основе законов движения и взаимодействия микрообъектов, представлениями о вероятности микросостояний. Интуитивно уже в классической термодинамике просматривается такая связь. Второй закон термодинамики дает нам новую функцию - энтропию и мы знаем, что эта функция связана с теплообменом и направлением процесса. Если рассмотреть изменение энтропии от абсолютного нуля, то известно, что при 0K для идеального кристалла она равна 0 и растет с ростом температуры. При этом уменьшается степень молекулярной упорядоченности системы. Изменение энтропии при плавления много меньше изменения при испарении. Очевидно, что энтропия связана с упорядоченностью системы, со свойствами молекул, составляющих систему.

Учебники: О.М.Полторах, Термодинамика в физической химии

Н.А.Смирнова, Методы статистической термодинамики в физической химии

Ч.Киттель, Статистическая термодинамика

Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика

### Основные понятия.

Определенному набору термодинамических параметров отвечает определенное состояние системы - макросостояние. Но термодинамическая система состоит из большого числа отдельных частиц (молекул), каждая из которых в классической механике характеризуется значениями трех координат в пространстве и тремя значениями импульса (*Импульс* частицы:  $p = mv$ , импульс системы - векторная сумма импульсов частиц.) по координате - микросостояния. Очевидно, что макросостояние может быть реализовано большим числом различных микросостояний. Для рассмотрения вводят понятие фазового пространства системы:  $\Gamma$  - пространство. Значения динамических переменных молекулы образует фазовое пространство  $\mu$ . В классической механике на атомном уровне, если частица состоит из  $m$  атомов, то для описания ее свойств надо задать  $3m$  координат и  $3m$  импульсов. Для атома получаем три степени свободы поступательного движения:  $m = 1$ . Для системы из  $N$  молекул будет  $3Nm$  координат и  $3Nm$  импульсов. В общем виде число степеней свободы системы (число независимых параметров, определяющих положение

механической системы в пространстве)  $F = Nf$  (одинаковые частицы), или  $F = \sum_{i=1}^K N_i f_i$ , если частицы раз-

ные. Микросостояние системы характеризуется определенным набором переменных молекулы и в  $\Gamma$ -пространстве получим точку. Можно ввести понятие элемента объема  $\Gamma$ -пространства (ячейки):

$\Delta\Gamma = \Delta p_1 \Delta q_1 \dots \Delta p_{Nm} \Delta q_{Nm}$ . Изменение импульсов и координат во времени переводит систему в другую точку фазового пространства. Совокупность таких точек образует фазовую траекторию. Движение по фазовой траектории соответствует изменению состояния во времени.

В квантовой механике свойства рассматриваемого объекта определяются набором квантовых чисел для каждой формы движения. Каждая молекула  $m$  атомов имеет некоторое число степеней свободы поступательного, вращательного и колебательного движений:

$f = 3m$ . Каждая степень свободы  $f$  имеет свое квантовое число, т.е. для описания состояния молекулы надо задать  $3m$  квантовых чисел. Тогда для системы будет  $3Nm$  квантовых чисел. Понятно, что одно и то же энергетическое состояние может быть реализовано различными наборами квантовых чисел. Тогда можно ввести вырожденность энергетического уровня  $g_i$  - число состояний с одним значением энергии и  $g_i \gg N_i$ . По принципу неопределенности

в квантовой механике  $\Delta p \Delta q \geq h$ . Понятно, что размерность (число измерений) квантовых пространств в 2 раза меньше. Одному квантовому состоянию будет отвечать площадь  $h$ . Пространство квантовых чисел  $\Omega$ . Если имеем  $\Delta\Omega$  квантовых состояний и  $f$  степеней свободы, то в фазовом объеме  $\mu$  пространства занимаемая ими площадь (фазовый объем)

$$\Delta\gamma = \Delta\Omega_{\mu} hf. \text{ Для } N \text{ частиц } \Delta\Gamma = \prod_{i=1}^N \Delta\gamma_i. \text{ Т.е. элементу объема } \Delta\Gamma, \text{ содержащему частицы с энергией от } \varepsilon_i \text{ до}$$

$$\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i, \text{ соответствует число микросостояний: } \Delta\Omega_{\Gamma} = \frac{\Delta\Gamma}{N! h^{Nf}}. \text{ Здесь используем факториал } N, \text{ т.к. в отличие от}$$

классического рассмотрения, где каждая частица имеет свой набор координат и импульсов (различимые, пронумерованные частицы), в квантовой механике перестановка молекул (всего таких перестановок  $N!$ ) не создает нового микросостояния системы (частицы неразличимы), а параметры  $p_i$  и  $q_i$  не могут быть определены бесконечно точно.  $Nf$  - число степеней свободы системы, состоящей из  $N$  частиц, каждая из которых имеет  $f$  степеней свободы. Для фазового  $\mu$  пространства в квантовой механике можно разбить на элементарные ячейки объемом  $\Delta p_1 \Delta q_1 \dots \Delta p_f \Delta q_f$ . В ячейке энергетическое состояние молекулы определено достаточно точно.

#### Фазовые траектории.

Фазовая траектория 2-мерной системы в пространстве координат: твердое (а) - будет сетка частиц, колеблющихся около заданной точки, жидкость (б) - ломаная с колебаниями в определенном положении, газ (в) - беспорядочная ломаная. Объем системы задается определенными значениями координат  $q$ .

Для импульсов при постоянной кинетической энергии  $T$  для трехмерного движения будет сфера радиуса  $(2mT)^{1/2}$ , т.к.  $T = \sum p_i^2 / 2m = \text{const}$ . Двумерное движение - окружность.

Ротатор в пространстве задается в сферических координатах значениям двух углов. Энергия вращения  $E = I\omega^2 / 2 = M^2 / 2I$ , где  $M = r.mv = r.p = I\omega$  - угловой момент,  $\omega$  - круговая частота. Фазовая траектория - сфера. Для осциллятора  $E = h\nu(v + 1/2)$ , где  $v$  - квантовое число. Энергия осциллятора состоит из кинетической и потенциальной составляющей и для гармонического осциллятора  $p^2/2mE + q^2/(2E/m\omega^2) = \text{const}$ ,  $\omega = 2\pi\nu$  - циклическая частота. Фазовая траектория - эллипс с осями  $\sqrt{2mE}$  и  $\sqrt{2E / m\omega^2}$ .

В молекулярной динамике, зная в каждый момент времени импульсы и координаты всех частиц, любое термодинамическое свойство системы можно представить как среднее во времени от мгновенных значений данной

$$\int_0^{\tau} F(p, q) dt(p, q)$$

функции  $F$  для каждой фазы:  $\langle F \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{0}{\tau}$ . Здесь  $dt(p, q)$  - время нахождения системы в окрест-

ностях точки  $(p, q)$   $\Gamma$  пространства. Но частиц много и не знаем начальные условия, поэтому расчеты по нахождению среднего по времени невозможны. При этом предполагается интегрирование по всему объему для координат и от  $-\infty$  до  $+\infty$  для импульса (последнее не строго, т.к. предел скорости скорость света).

Идея метода статистической физики - усреднение не по времени, т.е. по фазовой траектории, а по всему  $\Gamma$  пространству. Среднее по совокупности  $\langle F \rangle = \int_{\Gamma} F(p, q) dW(p, q)$ . Здесь  $dW$  - вероятность попадания любой системы

в бесконечно малую область  $\Gamma$ - пространства в окрестности выбранной точки  $p, q$ . Способ задания этой функции - суть статистики.

#### Задание функции вероятности.

Суть предыдущей формулы - усреднение мгновенных значений некоторой функции  $F$  для всех (бесконечно большое число) макроскопических объектов, находящихся в одних внешних условиях. Но достаточно просто большого набора наугад выбранных одинаковых объектов - ансамбль Гиббса. 1 моль =  $6,022 \cdot 10^{23}$  частиц. В зависимости от условия контакта с окружающей средой возможно различное определение ансамбля Гиббса. Наиболее важны:

Микроканонический - соответствует изолированной системе в классической термодинамике: значения  $U, v$  и  $T$  постоянны. Обозначение  $\{U, v, N\}$ .

Канонический - закрытая система: может быть обмен энергией при термодинамическом равновесии, постоянны  $v, T, N$ . Обозначение  $\{v, T, N\}$ . Система в термостате.

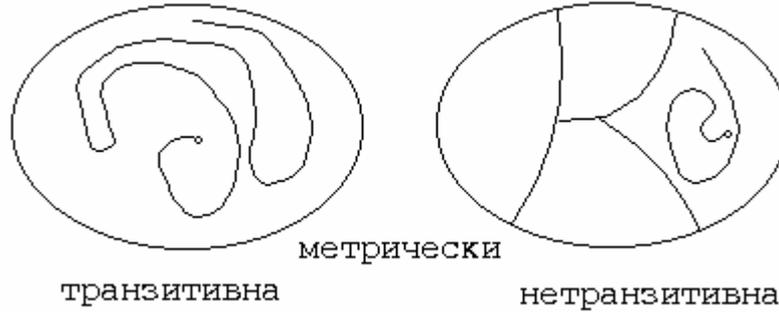
Большой канонический - возможен обмен энергией и веществом, постоянны  $v, T, \mu$ :  $\{v, T, \mu\}$ .

При усреднении вводят три постулата:

I. Постулат эргодичности, квазиэргодичности. Суть постулата - показать совпадение усреднения по времени и по пространству при прохождении фазовой траекторией всех точек фазового пространства. В классической механике это невозможно: фазовая траектория бесконечно тонкая линия и будут касания (пересечения). Но реальна ситуация, что проходит на малом расстоянии от заданной точки (квазиэргодичность). Тогда приблизительно  $\langle F \rangle_t \approx \langle F \rangle$ . Такая система метрически транзитивна. Метрическая транзитивность означает, что энергетическую поверхность нельзя

разделить на конечные области так, что траектория, исходящая из начальной точки укладывается в этой области и не переходит в другую. При этом усреднение по времени отвечает усреднению только по выбранной области, а не по всему пространству. Метрически транзитивная система эргодична, обратное не обязательно. Области, между которыми переход запрещен, могут быть близки и в любом конечном элементе пространства плотность точек каждой области достаточно велика.

Строго эргодичность физических систем не доказана, поэтому рассматриваем как постулат.



В правой, нетранзитивной системе каждая область эргодична.

Эргодичная гипотеза предложена Больцманом и Максвеллом и ее формулировка: изображающая точка (точка фазового пространства отвечающая определенному заданному состоянию системы с набором значений координат и импульсов) изолированной системы  $\{U, v, N\}$ , двигаясь из некоторого начального состояния, до возвращения в исходное положение, проходит через все возможные, т.е. совместимые с заданными условиями, точки фазового пространства. Максвелл эргодичную гипотезу называл принципом непрерывности пути. Постулат эргодичности нужен для обоснования статистического метода расчета средних значений с использованием понятия вероятности различных состояний в  $\Gamma$  пространстве.

Теорема Лиувилля. Движение изображающих точек в фазовом пространстве подчиняется законам механики, т.е. уравнениями движения Гамильтона:

$$\frac{dq}{dt} = \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \frac{dp_i}{dt} = \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, Nf.$$

Здесь  $H \equiv H(p, q) = T(p, q) + U(q)$  - функция Гамильтона, выражающая полную энергию состоящую из поступательной ( $T$ ) и потенциальной ( $U$ ) частей,  $f$  - число обобщенных координат для частицы (число степеней свободы). В отсутствие внешних полей  $H$  не зависит от времени (консервативная система) и энергия системы не меняется во времени, т.е. энергия интеграл движения. Интеграл движения - функция, которая при движении сохраняет постоянное значение. Уравнения Гамильтона имеют непрерывные решения, т.е. соседние точки принадлежат другой фазовой траектории. Элемент объема, содержащий определенное число точек, со временем непрерывно деформируется. Суть теоремы - показать, что величина объема, занимаемая точками, при этом остается постоянной.

Рассмотрим систему с постоянными объемом, числом частиц и энергией  $H$ . При этом получим поверхность постоянной энергии. Около фазовой точки с координатами  $p, q$  выделим объем так, что  $E \leq H(p, q) \leq E + \Delta E$ . Тогда изображающие точки системы находятся в слое толщиной  $\Delta E$ . Общее число фазовых точек  $L$ . В элементе объема  $\Delta \Gamma$  около точки с координатами  $p, q$  число фазовых точек равно  $\Delta L_{(p,q,t)} = \int_{\Delta \Gamma} \rho(p, q, t) d\Gamma$ .  $\rho(p, q)$  плотность

фазовых точек. При движении точки могут покидать этот объем и в него могут входить новые. Скорость изменения числа точек в этом объеме равна  $\frac{\partial \Delta L}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta \Gamma} \rho d\Gamma$ . Теорема доказывает, что  $dP/dt = 0$ .

#### Доказательство.

Введем  $2F$  мерный вектор фазовой скорости  $\mathbf{V} = (\dot{p}_1, \dots, \dot{p}_F, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_F)$ , здесь  $F = nf$ . Компонеты вектора  $\dot{p}_i, \dot{q}_i$  направлены вдоль соответствующих осей  $p, q$  фазового пространства. Величина  $PVdS$  определяет поток фазовых точек через элемент поверхности  $dS$ . Для разбираемой системы очевидно, что число точек постоянно (системы не исчезают и не образуются). Убыль числа точек должна равняться потоку внутрь элемента. Т.е. можем написать равенство  $-\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta \Gamma} \rho d\Gamma = \int_{\Delta S} PVdS = - \int_{\Delta \Gamma} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Gamma = \int_{\Delta \Gamma} \text{div}(PV) d\Gamma$ .

Здесь использовали правило, что порядок дифференцирования и интегрирования не важен (переход от 1-го к 3-му интегралу) и теорему Остроградского - Гаусса, о том, что поток вектора через замкнутую поверхность равен объемному интегралу от дивергенции (расхождения) вектора (от 2-го к 4-му интегралу). Дивергенция трехмерного век-

тора равна по определению:  $\operatorname{div} \mathbf{a} = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z}$  или для n- мерного вектора  $\operatorname{div} \mathbf{a} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial a_i}{\partial x_i}$ . Условием

выполнимости равенства 3-го и 4-го интегралов будет равенство их подинтегральных выражений:  $(dP/dt)_{p,q} = \operatorname{div}(PV)$ . Производная характеризует изменение плотности фазовых точек в единицу времени в окрестности выбранной точки фазового пространства. Последнее уравнение - аналог уравнения неразрывности потока в гидродинамике.

По формулам векторного анализа получим соотношения:

$$\operatorname{div}(PV) = P \operatorname{div} V + V \operatorname{grad} P. \quad \text{Здесь } \operatorname{div} V = \sum_{i=1}^F \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \text{ и } V \operatorname{grad} P = \sum_{i=1}^F \left( \frac{\partial P}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial P}{\partial p_i} \dot{p}_i \right).$$

Из уравнений движения по фазовым траекториям можем записать  $\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} = \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}$  и отсюда

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0, \quad \text{а } \operatorname{div} V = 0. \quad \text{Тогда } \operatorname{div}(PV) = V \operatorname{grad} P \text{ и получим соотношение:}$$

$$\frac{dP}{dt} + \sum_{i=1}^F \left( \frac{\partial P}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial P}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad \text{Из свойств полного дифференциала функции } P(p, q, t)$$

следуют выражения:  $dP = \frac{\partial P}{\partial t} dt + \sum_{i=1}^F \frac{\partial P}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial P}{\partial p_i} dp_i$  и полная производная по вре-

$$\text{мени } \frac{dP}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{i=1}^F \left( \frac{\partial P}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial P}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

Производная  $dP/dt$  характеризует скорость изменения плотности фазовых точек при их движении по фазовым траекториям, т.е. изменение их плотности в небольшом объеме около выбранной фазовой точки. Отсюда следствие:  $dP/dt = 0$ .

Таким образом, мы показали, что при движении по фазовым траекториям плотность точек остается постоянной. Это следовало ожидать, т.к. взяли уравнение гидродинамики.

Получили основной результат теоремы Лиувилля. Отсюда следует, что остается постоянным объем фазового пространства, а не его форма. Вывод был проведен на основании канонических уравнений движения с каноническими переменными (обобщенные координаты и импульсы). Для пространства координат и их производных такой вывод сделать нельзя. Поэтому статистическая физика построена на канонических переменных. Если возьмем постоянное число фазовых точек - L, то плотность фазовых точек P связана с плотностью распределения вероятностей  $\rho$  соотношением:  $P = \rho L$ .

Следствия теоремы Лиувилля:

1. Плотность постоянна во времени:  $dP/dt = 0$ . Объем фазового пространства постоянен.
2. Фазовый объем задан числом точек.
3.  $P = \rho L$ , т.е.  $d\rho/dt = 0$ , т.е. функция распределения постоянна во времени.
4. По соседству с движущейся точкой плотность изображающих точек постоянна.

Из теории вероятностей. Т.к. система состоит из большого числа частиц, имеющих большое число возможных состояний, то предполагаем непрерывность изменения ее свойств (энергии). Для классической механики это не совсем строго. Для непрерывной величины X вероятность иметь значение в интервале  $x \leq X \leq x + dx$  обозначаем  $dW(x)$  и  $dW(x) = f(x)dx$ . Функция f или  $\rho$  - плотность распределения вероятностей. В статистике плотность распределения вероятностей обозначают как функцию распределения, что в теории вероятностей (функция распределения здесь равна интегралу  $\int dx$  от  $-\infty$  до x) не строго. Тогда теорема Лиувилля позволяет определить изменение  $\rho$  для произвольной системы как функцию от интегралов движения.

Доказательство.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^F \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = -\rho, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad \text{В статистическом равновесии } (\delta\rho/\delta t)_{p,q} = 0.$$

Первое равенство можно записать через скобки Пуассона:  $\delta\rho/\delta t = -\{P, \rho\}$ . Равенства выполняются для любого энергетического слоя при разных значениях  $\rho$  и  $H$ . В равновесном ансамбле функция распределения зависит от  $p$  и  $q$  через интегралы движения. Покажем это. Функция  $\rho$  может быть представлена как  $\rho = \rho(\varphi_1, \dots, \varphi_m)$ , где  $\varphi_j$  - некоторая функция обобщенных координат и импульсов ( $j = 1, \dots, m$ ). При независимости  $\varphi_1, \dots, \varphi_m$  получим после подстановки в предыдущее выражение:

$$\sum_{i=1}^F \left[ \left( \sum_{j=1}^m \frac{\partial \rho}{\partial \varphi_j} \frac{\partial \varphi_j}{\partial q_i} \right) \dot{q}_i + \left( \sum_{j=1}^m \frac{\partial \rho}{\partial \varphi_j} \frac{\partial \varphi_j}{\partial p_i} \right) \dot{p}_i \right] = \sum_{j=1}^m \frac{\partial \rho}{\partial \varphi_j} \sum_{i=1}^F \left( \frac{\partial \varphi_j}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \varphi_j}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) =$$

$$\sum_{j=1}^m \frac{\partial \rho}{\partial \varphi_j} \{ \varphi_j, H \} = 0. \quad \text{Т.к. } \frac{\partial \rho}{\partial \varphi_j} \neq 0, \quad \text{то } \{ \varphi_j, H \} = 0.$$

Т.е.  $\varphi_j$  - интеграл движения. Интеграл движения - функция, не зависящая явно от времени и условие этого - равенство скобок Пуассона нулю. Все сказанное выше верно для окрестности фазовой траектории.

**II. Принцип равной вероятности.** Для определения функции распределения нужен еще один принцип. Постулируется, что функция распределения для равновесной системы, содержащей заданное число частиц в заданном объеме имеет вид:  $\rho = \rho[H(p, q)]$ . Т.е. утверждается, что функция распределения непрерывным образом зависит от функции Гамильтона и  $\rho$  будет постоянной во всем энергетическом слое. Отсюда следует, что равновесный ансамбль изолированных систем (теорема Лиувилля) имеет равномерное распределение фазовых точек по всему энергетическому слою. Для любой выбранной точки допускается равная вероятность попасть в любой выбранный элемент энергетического слоя, объем которого задан постоянной величиной  $\Delta\Gamma_1 = \Delta\Gamma_i$ . Для квантовых состояний - объем с постоянной энергией  $\Delta\varepsilon$ .

Этот принцип - важнейший для всех дальнейших рассуждений. Введя его, в последующем можно использовать классическое определение вероятности: вероятность события  $A$ :

$w(A) = m/l$ .  $m$  - число возможных испытаний, способствующих событию  $A$ ,  $l$  - число всех испытаний. Вероятность выбросить определенное число при бросании кости равно  $1/6$ . Совпадение результатов теоретических выводов, полученных с использованием этого принципа, и опытных данных подтверждает обоснованность постулата.

Из теоремы Лиувилля следует, что для равновесных систем при заданных  $N$  и  $V$  функция распределения зависит только от интегралов движения. Ведением постулата равной вероятности допускается зависимость от одного интеграла движения - энергии. Обосновать это можно следующими соображениями. Логарифм функции распределения - аддитивная величина и поэтому она и должна определяться аддитивным интегралом движения, а это только энергия для внутреннего состояния системы. Таким образом имеем всего 7 аддитивных интегралов движения: три импульса, три момента импульса и энергию. Кроме энергии интегралы движения определяют движение системы в целом.

Постулат равной вероятности следует и из того, что двигаясь по фазовой траектории изображающая точка в соответствии с теоремой Лиувилля и эргодичной гипотезой при постоянной плотности  $\rho$  проходит все точки фазового пространства, т.е. для изолированного ансамбля точки равномерно распределены по фазовому пространству.

Следующее важное следствие теоремы Лиувилля и постулата равной вероятности - теорема о средних значениях: среднее по времени значение физической величины для системы равно среднему значению этой величины по ансамблям.

**III.** Теперь можно от функции распределения по значениям координат и импульсов вывести функцию распределения по энергиям:

$\rho_{p,q} = \frac{1}{Z} \rho(\varepsilon)$ . Постоянную  $Z$  определим из условий нормировки:

$$1 = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int \rho(p, q) d\Gamma = \frac{1}{Z N! h^{Nf}} \int \rho(\varepsilon) d\Gamma = \frac{1}{Z} \int \rho(\varepsilon) d\Omega(\varepsilon) \quad \text{или} \quad Z = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int \rho(\varepsilon) d\Gamma = \int \rho(\varepsilon) d\Omega(\varepsilon).$$

$Z$  - статистический интеграл или сумма по состояниям. Введение суммы по состояниям позволяет заменить интегрирование по импульсам и координатам на интегрирование по энергии. Ясно, что  $d\Gamma = \frac{d\varepsilon}{g(\varepsilon)}$   $\varepsilon = g(\varepsilon)d\varepsilon$ ,  $g(\varepsilon)$  - вырожденность уровня энергии. В классической механике - вырожденность: плотность состояний по энергии, в кван-

$$\int d\Gamma$$

тобой: число состояний  $\Omega_k$  с одинаковой энергией  $\epsilon_k$ .  $\Omega_k = \frac{\epsilon=\epsilon_k}{h^{Nf} N!}$ . Тогда

$$dW = \frac{\rho(p, q)d\Gamma}{h^{Nf} N!} = \frac{1}{Z h^{Nf} N!} \rho(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon \text{ и определение } Z: Z = \frac{1}{h^{Nf} N!} \int \rho(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon = \int \rho(\epsilon)d\Omega(\epsilon) \text{ или при}$$

дискретных уровнях энергии  $Z = \sum \rho(\epsilon_k)\Omega_k$ .

Постулируется, что преимущественны распределения, имеющие наибольшее число способов реализации. Равновесная функция распределения - наиболее вероятная.

Найдем теперь вид функции распределения  $\rho(\epsilon)$ .

Для микроканонического распределения (изолированная система) она выражается через  $\delta$ -функцию:  $\rho(p, q) = A \cdot \delta[H(p, q) - E]$ . Для расчетов неудобно, т.к.  $\delta$ -функция равна 0 при  $H \neq E$  и равна  $\infty$  при  $H = E$ . Но из микроканонического распределения следует важный результат

$S = \ln W$  - формула Больцмана. Получим эту формулу двумя более простыми путями.

Из феноменологической термодинамики известно, энтропия растет при приближении к равновесию. Очевидно, что при этом растет вероятность состояний. Пусть  $S = f(W)$ . Но знаем также, что энтропия системы аддитивна, т.е.  $S_{\text{общ}} = S_1 + S_2$ . А для вероятностей справедливо  $W_{\text{общ}} = W_1 W_2$ , т.е.  $f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2)$ . Из математики следует (если провести двойное дифференцирование), что  $f(W) = a \cdot \ln(W) + \text{const}$ , где  $a$  - постоянная. Из третьего закона термодинамики знаем, что при  $0K$   $S = 0$ , т.е.  $S = a \cdot \ln(W)$ .

Другой путь. Имеем  $N$  частиц газа в некотором объеме  $V$  при постоянной температуре. Выделим в объеме  $n$  ячеек. Выделим объем  $V_1 < V$ . Термодинамическая вероятность обнаружить молекулу в малом объеме будет равна доле ячеек в малом объеме равна  $nV_1 / V$ , а для  $N$  молекул  $W_1 = (nV_1 / V)^N$ . Термодинамическая вероятность  $W$  - число микросостояний, соответствующее выбранному числу макросостояний. Если  $V_1 = V$ , вероятность будет равна

$$W_2 = n^N. \text{ Понятно, что } \ln W_2 - \ln W_1 = N \ln \frac{V}{V_1}. \text{ Для изотермического процесса по феноменологической термо}$$

динамике  $S_2 - S_1 = R \ln \frac{V}{V_1}$ . Т.е. при  $N = N_A$  получаем  $S = \ln W$ , если вероятности 1 соответствует  $S = 0$ .

Рассмотрим каноническое распределение по Больцману (система в термостате).

Имеем  $M$  систем и  $M_i$  из них, заполняющие объем  $\Delta\Gamma$ , имеют определенную энергию. Математическая вероятность найти систему с этой энергией  $W_i(\epsilon_i) = M_i / M = g_i \rho(\epsilon_i)$ . Очевидно, что должны выполняться условия постоянства энергии и общего числа систем (замкнутости системы):  $\sum M_i = M$  и  $\sum M_i \epsilon_i = E$ . В классической механике энергия не квантована и прием условный, но в квантовой вполне обоснован. Сначала вычисляем число состояний в области  $\Delta\Gamma_i$ :  $P_i(W_i)$  - число способов заполнения заданного уровня энергии. Полное число способов реализации функции распределения будет произведением по всем  $i$ :  $P = \prod P_i$ . Затем меняем число  $M_i$  - число систем в данном энергетическом состоянии, т.е. надо определить максимум  $P$  (равенство нулю производной), т.к. равновесию отвечает максимум  $P$ . Решается задача методом вариационного анализа - неопределенных множителей Лагранжа.

Сначала рассмотрим возможные различия в свойствах ансамбля. Частицы могут быть различимы или неразличимы по свойствам, ячейки фазового пространства могут быть различимы или неразличимы, могут быть ограничения на заполнение уровня энергии.

В классической механике частицы и ячейки различимы, ограничений на заполнение уровня энергии нет - распределение Максвелла - Больцмана.

В квантовой механике частицы неразличимы. Неразличимы и ячейки фазового пространства. Но могут быть ограничения на заполнение уровней энергии. Так на одном уровне энергии могут быть два электрона с разными спинами (полуцелый спин, антисимметричные волновые функции) - статистическое распределение Ферми - Дирака. В ячейке заданного уровня энергии одна частица.

Если спиновое число целое или равно нулю, то уровни энергии заполняются без ограничения числа частиц. Это соответствует симметричным волновым функциям - распределение Бозе - Эйнштейна. Это три распределения, а не три статистики.

Определим теперь экстремум  $P$  или экстремум  $\ln P$ : это легче. Надо рассмотреть три различных модели.

Классическая механика.

Ансамбль систем Максвелла - Больцмана или Гиббса для макрообъектов.

Рассмотрим группы по  $M_i$  систем в каждой, имеющей определенную энергию. Внутри такой ячейки частицы могут быть расположены  $g_i$  способами. Очевидно, что  $M_i$  и  $g_i \gg 1$ . Полное число способов распределения  $M$  частиц по  $i$  ячейкам по теории вероятностей определяется выражением:  $M! / \prod M_i!$ . Теперь учтем, что на каждом уровне имеем  $g_i$  различимых ячеек. Это дает  $g_i^{M_i}$  способов распределения на каждом энергетическом уровне. Общее число спо-

способов реализации данного распределения будет произведением 2-х членов:  $P = M! \prod_i \frac{g_i^{M_i}}{M_i!}$  или

$\ln P \cong M \ln M + \sum_i M_i \ln g_i - M_i \ln M_i$  (Здесь использовали  $M = \sum_i M_i$  и формулу Стирлинга для больш-

ших чисел:  $\ln x! \cong x \ln x - x + \sqrt{2\pi x}$ . При  $x \approx N_A$  корень не учитывают.

#### Квантовая механика.

Ансамбль систем Бозе - Эйнштейна.

Имеем дело с неразличимыми частицами и ячейками. Для  $M_i$  частиц заполнение уровня  $\epsilon_i$  можно провести между  $g_i$  ячейками  $(M_i + g_i - 1)!$  способами. Для исключения одинаковых расположений делим на  $M_i!(g_i - 1)!$ . Для всех

энергетических уровней получим произведение и окончательно будет  $P = \prod_i \frac{(M_i + g_i - 1)!}{M_i!(g_i - 1)!}$ . Т.к.  $M_i$  и  $g_i \gg 1$

логарифм  $P \cong \sum_i \{(M_i + g_i - 1) \ln(M_i + g_i - 1) - (M_i + g_i - 1) - M_i \ln M_i + M_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) + (g_i - 1)\}$ .

$= \sum_i \{(M_i + g_i - 1) \ln(M_i + g_i - 1) - M_i \ln M_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1)\}$ .

При  $M_i$  и  $g_i \gg 1$  приближенно  $\ln P \cong \sum_i \{(M_i + g_i) \ln(M_i + g_i) - M_i \ln M_i - g_i \ln g_i\}$ .

Ансамбль систем Ферми - Дирака.

При этом в одной ячейке не может быть двух частиц. Имеем  $M_i$  занятых и  $(g_i - M_i)$  свободных ячеек. По принципу Паули  $M_i \leq g_i$ . Получим

$P = \prod_i \frac{g_i!}{M_i!(g_i - M_i)!}$  и  $g_i > M_i$ . Т.е.  $\ln P = \sum_i \{g_i \ln g_i - M_i \ln M_i - (g_i - M_i) \ln(g_i - M_i)\}$ .

Во всех случаях число способов осуществления какой-либо функции распределения зависит от числа систем на  $i$ -уровне ( $M_i$ ). Для задания функции распределения должны быть совместны три уравнения, отвечающие условию наибольшего числа способов ее осуществления, постоянства числа систем и общей энергии ансамбля.

$\partial \ln P = 0$ ,  $\partial M = \sum \partial M_i = 0$  и  $\partial E = \sum \epsilon_i \partial M_i = 0$ .

Для нахождения вида функции используем метод неопределенных множителей Лагранжа. Уножим второе уравнение на некоторую постоянную  $-\alpha$ , а третье на  $-\beta$  и сложим все три. Тогда получаем одно уравнение

$\partial \ln P - \alpha \sum M_i - \beta \sum \epsilon_i M_i = 0$ .

Постоянные должны удовлетворять условию обращения в нуль производных при двух зависимых переменных, т.к. из условия замкнутости ансамбля две переменные  $M_i$  не могут меняться независимо, а для остальных будет выполняться равенство

$\frac{\partial}{\partial M_i} \ln P - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$ . Это равенство должно выполняться для всех  $i$ , т.е. и

$\frac{\partial}{\partial M_i} \ln P - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$ . Теперь подставим уравнение, полученное для классического ансамбля (здесь нахо-

дим максимум для  $\ln P - (\alpha - 1) - \beta \epsilon_i$ , и получим функцию распределения.  $\frac{\partial \ln P}{\partial M_i} = \ln g_i - \ln M_i - 1$  и

$\ln \frac{g_i}{M_i} = \alpha + \beta \epsilon_i$  или  $M_i = g_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)}$ .

Если будем подставлять выражения, полученные для ансамблей Бозе - Эйнштейна и Ферми - Дирака, то вид функций будет следующим:

При  $g_i \gg 1$  и  $M_i \gg 1$  приближенно  $\frac{\partial \ln P}{\partial M_i} = \ln(g_i + M_i) - \ln M_i$  (БЭ).

$\frac{\partial \ln P}{\partial M_i} = \ln(g_i - M_i) - \ln M_i$  (ФД).

$$\text{БЭ: } \ln \frac{M_i + g_i}{M_i} = \alpha + \beta \varepsilon_i \quad \text{или} \quad M_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}.$$

$$\text{Ф. Д: } \ln \frac{g_i - M_i}{M_i} = \alpha + \beta \varepsilon_i \quad \text{или} \quad M_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}.$$

Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  определяются из условий

$$\sum_i \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i)} = M \quad \text{и} \quad \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i)} = E \quad \text{для распределения МБ.}$$

$$\sum_i \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) - 1} = M \quad \text{и} \quad \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) - 1} = E \quad \text{для распределения Б-Э.}$$

$$\sum_i \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) + 1} = M \quad \text{и} \quad \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) + 1} = E \quad \text{для распределения Ф-Д.}$$

Сопоставляя с формулами классической термодинамики можно показать, что параметры определяются равенствами:  $\alpha = -\mu/kT$  и  $\beta = 1/kT$ .

Из приведенных формул, сопоставляя логарифмические записи, очевидно, что все три случая совпадают при выполнении условия  $M_i \ll g_i$ , т.е. число систем на определенном уровне энергии много меньше числа доступных ячеек. Это соответствует и условию  $\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) \gg 1$ , сопоставляя экспоненты.

Введенные постоянные относятся ко всем уровням энергии ко всему ансамблю, т.к. они параметры единой для данного ансамбля функции распределения. Параметр  $\beta$  связан с энергией, т.е. с температурой ( $\beta E$  должно быть безразмерной величиной). Найдем вид параметров для распределения Максвелла - Больцмана. Из условия замкнутости следует  $M = \sum M_i$  и из полученного выражения для  $M_i$  получим соотношение

$$M = \sum e^{-\alpha} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \text{или} \quad e^{-\alpha} = \frac{M}{\sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}.$$

Тогда вероятность того, что произвольно выбранная система из общего числа  $M$  систем имеет энергию  $\varepsilon_i$ , определяется

$$\text{уравнением} \quad W_i = \frac{M_i}{M} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \equiv \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z}, \quad \text{где будем считать, что } \sum g_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \text{ есть } Z - \text{сумма по}$$

состояниям. Отсюда получаем, что плотность вероятности определяется как  $\rho(\varepsilon) \equiv \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}$ , т.к. раньше было

показано, что  $g_i \rho(\varepsilon_i) = W_i(\varepsilon)$ . Позже покажем тождество  $\beta \equiv \frac{1}{kT}$ . Удобно это будет сделать при выводе связи термодинамических функций и функции распределения.

Совпадают ли два выражения для  $Z$ .  $Z = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int \rho(\varepsilon) d\Gamma = \int \rho(\varepsilon) d\Omega(\varepsilon)$  и  $Z = \sum g_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$ .

Можно показать, что  $Z = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int \exp[-H(p, q) / kT] dp dq = \int g(\varepsilon) \exp(-\varepsilon / kT) d\varepsilon$ . Но для дискретных

уровней энергии выражение переходит в  $Z = \sum g_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$ . Окончательно получаем функцию распределения Максвелла-Больцмана

$$\rho(\varepsilon_i) = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}. \quad \text{И} \quad \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} - \text{сумма по состояниям. Выражение } e^{-\varepsilon_i/kT} \text{ назы-}$$

вают фактором Больцмана. Для такой системы число частиц фиксированно.

Для макроскопических систем с переменным числом частиц Гиббсом, как обобщение распределения микроскопи-

ческих систем, предложено распределение вида  $\rho(\varepsilon) = e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{kT}}$  или  $\rho(\varepsilon) = e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}$ . Экспоненту называют фактором Гиббса. Общность вида формул обоснована тем, что системы обмениваются энергией, но после обмена не влияют друг на друга. Очевидно, что для систем взаимодействующих частиц (например, реальные газы) надо использовать другой подход.

Функции распределения Ф-Д и Б-Э соответственно

$$\rho(\varepsilon) = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} + 1} \quad \text{и} \quad \rho(\varepsilon) = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} - 1}.$$

При  $\varepsilon / kT > 2$  различия трех распределений становятся пренебрежимо малыми.

### Статистические аналоги термодинамических функций

Мы уже получили соотношение статистического среднего для любой функции динамических переменных системы  $F$   $\langle F \rangle = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int_{\Gamma} F(p, q) \rho(p, q) d\Gamma$ . Показали также, что для равновесных систем при рассмотрении методами классической механики можем задать функцию распределения

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon/kT} \quad \text{и} \quad Z = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int_{\Gamma} e^{-\varepsilon/kT} d\Gamma.$$

В общем случае для системы с дискретными уровнями энергии  $Z = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ . Тогда получаем соотношение

$$\langle F \rangle = \frac{\sum F(\varepsilon_i) g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} = \frac{\sum F(\varepsilon_i) g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{Z} = \frac{\int F(\varepsilon_i) e^{-\varepsilon_i/kT} d\Gamma}{\int e^{-\varepsilon_i/kT} d\Gamma}.$$

Расположение уровней энергии зависит от объема и внешних воздействий. Сумма по состояниям также зависит как от объема, температуры, так и от внешних воздействий. Если мы умеем рассчитать  $Z$ , то можем вычислить среднее значение функции. Здесь пользуются следующим приемом. Пусть  $Z$  непрерывная функция некоторого параметра  $x$ . То очевидно

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{1}{Z} \sum g_i \frac{\partial e^{-\varepsilon_i/kT}}{\partial x}.$$

что  $\delta \ln Z / \delta x$  имеет смысл среднего  $\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \langle F \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial x} \left( -\frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right\rangle$ .

Как постулат примем, что определенные таким образом функции тождественны термодинамическим и внутренняя энергия  $U$  тождественна средней энергии системы при постоянном объеме с точностью до  $U_0$  - энергии системы при абсолютном нуле.

$U = U_0 + \langle \varepsilon \rangle$ . Из предыдущего уравнения видно, что можем выразить  $\varepsilon$  через  $\ln Z$ .

$$\langle \varepsilon \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad \text{или} \quad U - U_0 = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

приняли постулат о тождестве статистических средних и термодинамических функций, то все остальные функции получаем из этого фундаментального уравнения связи.

Например  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 2kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + kT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v$ .

Для свободной энергии Гельмгольца  $F$  просто можно получить  $\left( \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right) = - \frac{U}{T^2}$ . Вспомнив выражение для

$U$ , видим  $\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = -k \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$ , т.е.  $F/T$  можно положить равной  $(-k \ln Z)$ , но при этом надо учесть, что

это с точностью до неопределенной функции от объема. Из классической термодинамики на основании третьего закона знаем, что при абсолютном нуле  $U$  и  $F$  равны  $U_0$ . Тогда получаем  $F = U_0 - kT \ln Z$ . Отсюда легко получить энтропию и давление

$$S = \frac{U - F}{T} = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + k \ln Z = \frac{U - U_0}{T} + k \ln Z \quad \text{и} \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T.$$

Теперь получим выражения для  $H$  и  $G$ .

$$H = U + pV = U_0 + kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kTV \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

$$G = F + pV = U_0 - kT \ln Z + kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T, \text{ т.к. } kTV \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T$$

Можно получить и химический потенциал  $\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = -kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}}$ .

Итак, для расчета термодинамических функций надо уметь считать Z. Причем не всегда само значение Z. Так для расчета энергии и теплоемкости достаточно знать Z как f(T), для расчета давления - Z как f(V).

Итак статистическая сумма по состояниям

- безразмерная характеристическая функция,

- значение суммы не зависит от состава ансамбля,  $M \rightarrow \infty$ , а определяется природой системы (модель задает энергию и  $g_i$ , число молекул, T, V, природу внешних сил, влияющих на энергию и  $g_i$ ).

- геометрический образ суммы: объем фазового пространства, определяющий число доступных состояний, задаваемых функцией распределения в  $\Gamma$ -пространстве. Это следует из способа задания суммы

$$Z = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int_{\Gamma} \rho(\epsilon) d\Gamma. \text{ Многомерный интеграл определяет эти свойства суммы, дает объем фазового про-}$$

странства, а объем фазового пространства определяет число микросостояний системы.

- сумма по состояниям введена как нормировочный множитель для  $dW(p, q)$  - вероятности того, что случайно выбранная система попадет в бесконечно малую область  $d\Gamma$  в окрестности точки фазового пространства с координатами p, q при переходе от

$\rho(p, q)$  к  $\rho(\epsilon)$ . Введение этого множителя упрощает вычисление средних для функций ансамбля. Операция сводится в вычислениям  $\ln Z$  и дифференцированию  $\ln Z$ .

Теперь докажем равенство  $\beta = 1/kT$  и определим  $\alpha$ . Обозначим  $\beta = 1/\theta$ . Рассмотрим далее некоторые свойства функции  $\ln P$ , которую мы использовали при выводе распределений. Эта функция аддитивна, при мысленном разбиении объема системы на части число способов распределения всех элементов по энергетическим ящикам равно произведению числа способов для каждой части. Математически это мультипликативная функция и ее логарифм аддитивен. В классической термодинамике такими свойствами обладает энтропия. Она растет в изолированной системе и имеет максимум в равновесии. В статистике в равновесии будет максимум  $\ln P$ . Отсюда следует постулат Больцмана:  $S = k \ln P$ . Для упрощения часто пользуются безразмерной величиной  $S = S/k$ . Рассмотрим для примера бозоны. Для них имели соотношения.

$$P = \prod_i \frac{(M_i + g_i - 1)!}{M_i! (g_i - 1)!} \text{ и при } M_i \gg 1 \quad \ln P \cong \sum_i \{ (M_i + g_i) \ln(M_i + g_i) - M_i \ln M_i - g_i \ln g_i \}.$$

$$\text{Найдем безразмерную энтропию } S/k = \sum_i \{ (M_i + g_i) \ln(M_i + g_i) - M_i \ln M_i - g_i \ln g_i \}.$$

Эта формула общая для равновесного и неравновесного состояний.

Из выведенных ранее соотношений следуют очевидные равенства

$$M_0 \text{ б ш е } \epsilon = \sum_i M_i = \sum_i \frac{g_i}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} - 1} \text{ и } U = \sum_i U_i = \sum_i \frac{g_i \epsilon_i}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} - 1}.$$

Подставим эти соотношения в выражение для энтропии и получим

$$S = \sum_i g_i \left[ \frac{\alpha + \beta \epsilon_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon} - 1} - \ln(1 - e^{-(\alpha + \beta \epsilon)}) \right] \text{ и } S = \alpha M + \beta U - \sum_i g_i \ln(1 - e^{-(\alpha + \beta \epsilon)}).$$

Эта формула относится к равновесному состоянию, поскольку использовали равновесную функцию распределения.

Будем рассматривать систему в отсутствии внешних полей и при постоянном V, т.е. можно считать  $\epsilon_i$ ,  $g_i$  и V постоянными. Тогда продифференцировав по  $\alpha$  и  $\beta$ , получим

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = \alpha \left( \frac{\partial M}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} + U + \beta \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} - \sum_i \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} = \alpha \left( \frac{\partial M}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} + \beta \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V}.$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \alpha \left( \frac{\partial M}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} + M + \beta \left( \frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} - \sum_i \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} = \alpha \left( \frac{\partial M}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} + \beta \left( \frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}.$$

Домножив уравнения на  $d\alpha$  и  $d\beta$  соответственно и сложив, получим  $dS_V = \alpha dM + \beta dU$ . Из феноменологической термодинамики известно:  $dS_V = -\frac{\mu}{T} dM + \frac{1}{T} dU$ . Получаем

$\alpha = -\mu/T$  и  $\beta = 1/T$ , а т.к. использовали  $S/k$ , то в общем случае  $\alpha = -\mu/kT$  и  $\beta = 1/kT$ .

### Энтропия

В классической термодинамике энтропию рассматривают как координату состояния, соответствующую теплообмену. Основание: сохранение энтропии в обратимых процессах  $dS = 0$  и аналогия выражений  $dQ = TdS$  и обобщенной работы  $dA_k = P_k dx_k$ . Но энтропия отличается от таких координат состояния, как объем, масс, заряд. В общем случае для нее не выполняется закон сохранения. В замкнутых системах с постоянными объемом и энергией энтропия только растет  $(dS)_{U,V} \geq 0$  и в равновесии она максимальна; энтропия минимальна при минимуме соответствующей ей обобщенной силы:  $S(T) \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ .

В статистике энтропию вычисляют по уравнению, данному выше, которое можно записать в следующем виде:

$$S = \frac{U - U_0}{T} + k \ln Z = k \ln \sum \Omega_k e^{-\frac{E_k}{kT}} + \frac{U - U_0}{T}$$
 Здесь определения:  $W_k$  - число состояний системы, имеющих энергию  $E_k$ ,  $U - U_0$  - средний избыток энергии системы при температуре  $T$  по сравнению с энергией при  $T = 0$ . Член  $(U - U_0)/T \rightarrow 0$ , а экспонента  $\rightarrow 1$  при  $T \rightarrow 0$ , т.е. при  $T \rightarrow 0$   $S \rightarrow k \ln Z = k \ln(g_0)$  и если основное состояние невырождено (идеальный кристалл) получаем, что при  $T \rightarrow 0$   $S \rightarrow 0$ . III закон термодинамики.

по Васильеву, с.119.

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца  $S = (U - F)/T$ . Но очевидны соотношения

$U = \int \epsilon e^{(F-\epsilon)/kT} d\Gamma$  и  $F = \int F e^{(F-\epsilon)/kT} d\Gamma$ , т.е.  $S = -k \frac{F - \langle \epsilon \rangle}{kT} = -k \int \frac{F - \epsilon}{kT} e^{(F-\epsilon)/kT} d\Gamma$ . Функция

$w = e^{(F-\epsilon)/kT}$  - плотность вероятности распределения Гиббса и  $S = -k \int w \ln w d\Gamma = -k \langle \ln w \rangle$ .

### Отрицательные температуры.

Рассмотрим систему с постоянным числом  $N$  независимых частиц. Каждая частица может находиться в двух состояниях: с безразмерной энергией 0 или  $\epsilon$ . Частицы находятся в тепловом контакте с резервуаром, имеющим температуру  $t = kT$ . Статистическая сумма при двух состояниях будет равна  $Z = 1 + \exp(-\epsilon/t)$ . Средняя энергия одной частицы определяется через связь  $u$  и  $Z$  или по формуле поскольку  $g = 1$ .

$$u = \langle \epsilon \rangle = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} \text{ и } \langle \epsilon \rangle = \frac{0 \cdot 1 + \epsilon \cdot \exp(-\epsilon/\tau)}{Z} = \epsilon \frac{\exp(-\epsilon/\tau)}{1 + \exp(-\epsilon/\tau)} = \frac{\epsilon}{1 + \exp(\epsilon/\tau)}$$

Средняя энергия системы  $U$  получается умножением на  $N$ . Теплоемкость системы равна производной  $U$  по  $T$  при постоянном объеме.

$$C_v = \frac{dU}{dT} = Nk \frac{\epsilon}{\tau^2} \frac{\exp(\epsilon/\tau)}{\exp(\epsilon/\tau) + 1} \quad \text{Здесь } T = \tau/k$$

В пределе высоких температур теплоемкость пропорциональна квадрату отношения

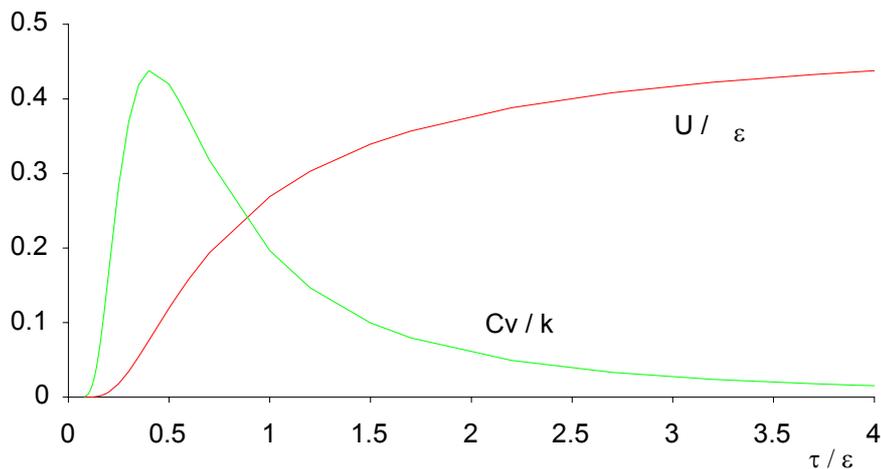
энергия/температура. (значение экспоненты стремится к 1).  $C_v = \frac{1}{4} Nk \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)^2$ . При низких

температурах преобразуем член, содержащий экспоненты, и его величина примерно равна  $\exp(-\epsilon/t)$ , т.е. будет зависимость от квадрата отношения и  $\exp(-\epsilon/t)$ : быстрое падение  $C_v$  с уменьшением температуры. Для преобразования умножим и разделим

на экспоненту со знаком минус, а экспоненту со знаком плюс перенесем в знаменатель.

$$\frac{\exp(\varepsilon / \tau)}{[1 + \exp(\varepsilon / \tau)]^2} = \frac{\exp(-\varepsilon / \tau)}{\exp(-\varepsilon / \tau)[\exp(-\varepsilon / \tau) + 2 + \exp(\varepsilon / \tau)]} = \frac{\exp(-\varepsilon / \tau)}{1 + 2 \exp(-\varepsilon / \tau) + \exp(-2\varepsilon / \tau)}$$
 и при

малых  $t$  знаменатель стремится к 1.  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,T} = Nk \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)^2 \exp(-\varepsilon / \tau)$  при  $\tau \rightarrow 0$ .



Моделирование проведено для одной частицы. Отметим максимум на теплоемкости. Этот эффект используют при изучении распределения уровней энергии твердого тела. Такой эффект - аномалии Шоттки.

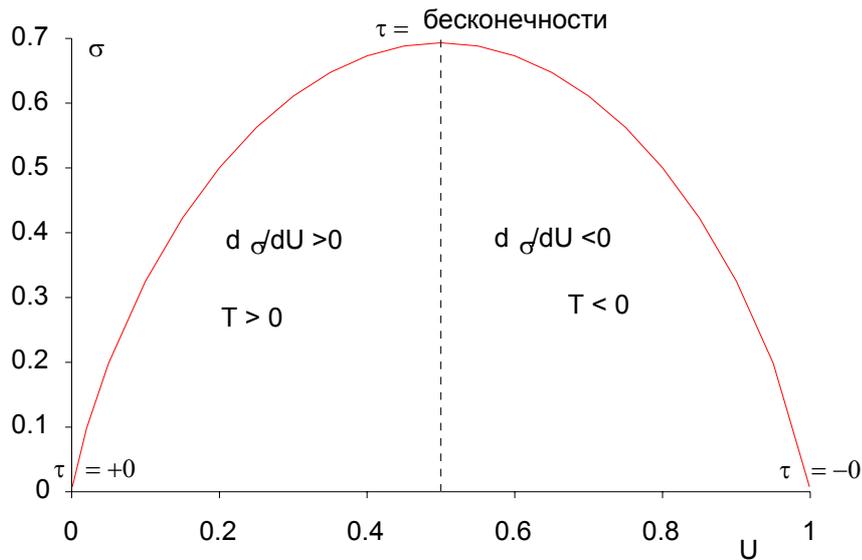
Определим теперь безразмерную энтропию. По определению

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma}{\partial U} \quad \text{и} \quad \sigma = \sum_0^U \frac{U}{\tau}. \quad \text{Используем} \quad \frac{\varepsilon}{\tau} = \ln \frac{N\varepsilon}{U} - 1 \quad \Rightarrow \quad \ln(N\varepsilon - U) - \ln U.$$

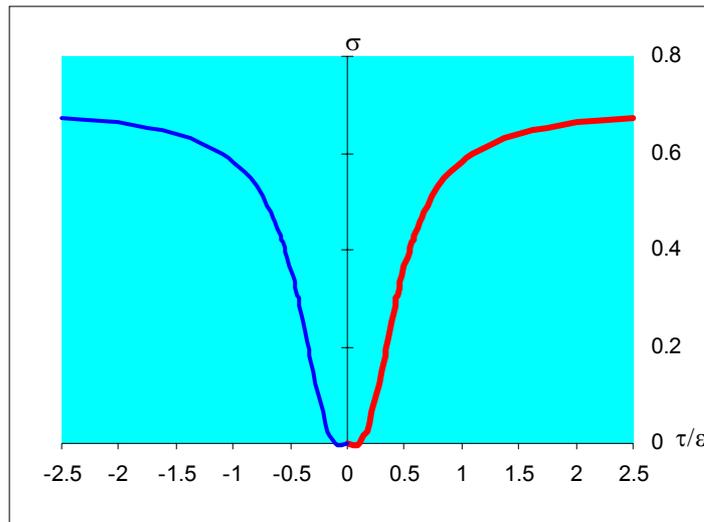
Здесь было использовано полученное ранее выражение  $u = \frac{\varepsilon}{1 + \exp(\varepsilon / \tau)}$ . После интегрирования получим выражение для безразмерной энтропии

$$\sigma = \frac{1}{\varepsilon} [N\varepsilon \ln(N\varepsilon) - U \ln U - (N\varepsilon - U) \ln(N\varepsilon - U)].$$

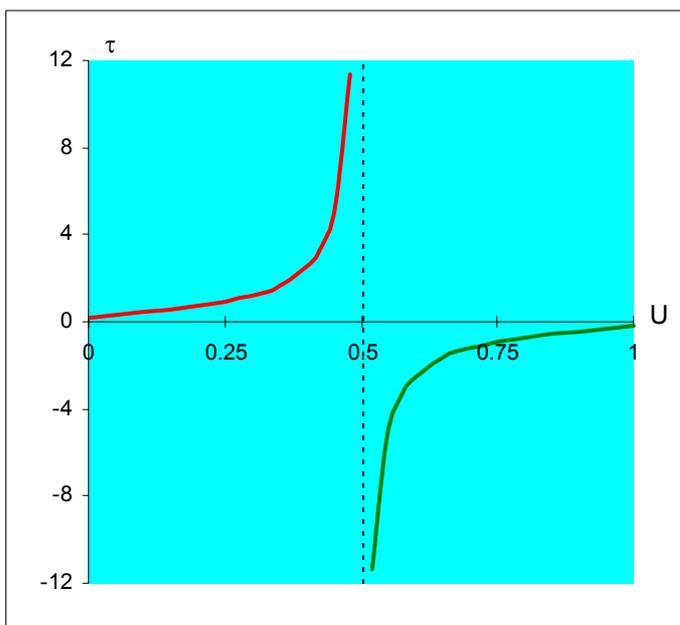
Ниже приведен результат моделирования при  $N = 1$  и  $e = 1$ .



Максимум функции при  $U = 0,5$ . Слева от пунктира производная  $(ds / dU)_N = t$  положительна, т.е. положительна температура. В максимуме температура бесконечна, а справа температура будет отрицательной. Интересно, что от положительной к отрицательной температуре приходим через  $\Gamma$ , т.к.  $t = 1 / \ln[(1-U)/U]$ . Энергия максимальна не при  $t = +\Gamma$ , а при  $t = -0$ .



Рассмотрим зависимость безразмерной энтропии от величины  $t / \epsilon$  в области положительных температур. Точка перегиба лежит в области максимума на кривой теплоемкости, а в пределе больших температур  $s$  стремится к  $N \ln 2$ , т.е. все состояния допустимы.



Смысл отрицательной температуры заключается в том, что в этой области энергий заселенность верхнего уровня энергии выше заселенности нижнего:

$P_{\text{верх}} / P_{\text{нижн}} = \exp(-e/t)$  - инверсная заселенность.

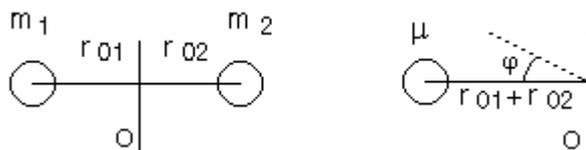
Физически это требует предела верхнего энергетического состояния. Поступательная и колебательная составляющая энергии такого предела не имеют. Чаще такая картина рассматривается для направленности ядерного или электронного спина (например, LiF, Li и F имеют разную температуру). При этом обязательно тепловое равновесие.

Отрицательные температуры соответствуют более высоким энергиям. При контакте с системой, имеющей положительную температуру, энергия будет переходить к ней.

Опыты проводят в установках спинового резонанса. При этом у системы с отрицательной температурой будет резонансное испускание. Используют для усиления слабых сигналов.

#### Вращательная сумма по состояниям.

В классической механике простейшая модель - жесткий ротатор. Энергия вра-



щения кинетическая и равна  $E = m_1 v_1^2 / 2 + m_2 v_2^2 / 2$ . Момент инерции  $I = m_1 r_{01}^2 + m_2 r_{02}^2$ . Здесь  $v$  - линейная скорость движения массы,  $r_{01}$  и  $r_{02}$  - расстояния центров масс до оси вращения. Для упрощения можно ввести приведенную массу  $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ . И  $1/m = 1/m_1 + 1/m_2$ . Можно показать, что  $I = m_1 r_{01}^2 + m_2 r_{02}^2 = m(r_{01} + r_{02})^2$ . При выводе равенства используем равенство сил:  $m_1 r_{01} = m_2 r_{02}$ . Вращению двухатомной молекулы соответствуют две степени свободы, т.к. положение оси вращения характеризуется углом  $\varphi$  и вращательным импульсом  $p_\varphi$ . Решение

уравнения Шредингера дает энергию вращения ( $J$  - момент вращения,  $\frac{h^2}{8\pi^2 I}$  - вращательный квант,  $I$

порядка  $10^{-46}$  в единицах СИ):  $\varepsilon_{\text{вр}}(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ ,  $J$  меняется от 0 до  $\infty$ , но это не строго, т.к. при

больших  $J$  разлетится. Кроме квантового числа  $J$ , связанного с моментом количества движения, вращение характеризуется квантовым числом  $M$  (проекция момента количества движения на фиксированную ось), принимающим значения от  $-J$  до  $+J$ . Энергия при этом не меняется, т.е. каждый уровень энергии имеет вырождение  $2J+1$ . Вращательная сумма по состояниям для двух степеней свободы жесткого ротатора

$$q^2 = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I k T}\right]$$

Вводим характеристическую температуру  $\theta = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$  и тогда  $\varepsilon = k\theta J(J+1)$ . Характеристическая температура вращения:

$H_2$  85 K,  $I_2$  0,5 K,  $O_2$  2,07K,  $D_2$  42K,  $N_2$  2,85K  
 $HCl$  14,5,  $HI$  9,0,  $OCS$  0,3,  $PF_3$  0,33

Для остальных двухатомных молекул  $q$  лежат в промежутке. Чем больше момент инерции (как правило, тяжелее частицы и больше приведенная масса  $m$ ), тем меньше  $q$ . По сравнению с колебательной характеристической температуры вращательная много ниже комнатной. При  $q = 30$  и  $T = 360$   $J = 3$ , но при  $q = 0,1$   $T = 360$   $J = 40$ .

#### Гетероядерные молекулы.

При температурах меньше характеристической ( $q/T > 1$ ) заменять сумму интегралом нельзя, т.к. квант вращательной энергии  $k\theta$  соизмерим с  $kT$ . Но ряд для вычисления быстро сходится и можно достаточно точно использовать формулу

$$q = 1 + 3 \exp\left(-\frac{2\theta}{T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{6\theta}{T}\right) + 7 \exp\left(-\frac{12\theta}{T}\right).$$

Отношение каждого члена ряда к предыдущему быстро стремится к нулю: так для 3-го члена ко 2-му равно  $5 \exp(-4q/T)/3$ , т.е.

3-й член  $\ll 2$ -го. Вычисления при разных  $q/T$  дают значения суммы

$$q/T \quad 1, \quad 2, \quad 4, \quad 6, \quad 10$$

$$q \quad 1,42, \quad 1,06, \quad 1,001, \quad 1,00002, \quad 1.$$

Т.е. при низких температурах квантовое число вращения  $J = 0$ .

При  $q/T \ll 1$  (квант вращательной энергии меньше  $kT$ ) используют формулу Эйлера - Маклорена

$$\sum_{n=a}^{\infty} f(n) = \int_a^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(a) - \frac{1}{12} f'(a) + \frac{1}{720} f'''(a) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(a),$$

где  $f(n)$  функция от  $n$ , принимающая дискретные значения с единичным интервалом по  $n$ ,  $f(x)$  - непрерывная функция от  $x$ ,  $f'(x)$ ,  $f'''(x)$  и  $f^{(5)}(x)$  - ее первая, третья и пятая производные при  $x = a$ . Формула верна при условии: в бесконечности  $f(x)$  и ее производные равны 0. В нашем случае (переменная  $t = x^2 + x$ ) при  $a = 0$  функция и производные:

$$f(x) = (2x+1) \exp\left\{-\frac{\theta}{T}[x(x+1)]\right\} \quad \text{и} \quad \int_0^{\infty} (2x+1) \exp\left\{-\frac{\theta}{T}[x(x+1)]\right\} dx =$$

$$\int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{\theta}{T}t\right\} dt = -\frac{T}{\theta} \exp\left\{-\frac{\theta}{T}t\right\} \Big|_0^{\infty} = \frac{T}{\theta}.$$

Нетрудно определить производные  $f(x)$  при  $x = a$ .

$$f'(0) = 2 - \frac{\theta}{T}, \quad f'''(0) = -12 \frac{\theta}{T} + 12 \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 - \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 \quad \text{и для пятой производной}$$

$$f^{(5)}(0) = 120 \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 - 180 \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 + 30 \left(\frac{\theta}{T}\right)^4 - \left(\frac{\theta}{T}\right)^5.$$

У нас  $dx = (2J+1)dJ$ . Подстановка полученных выражений функции  $f(x)$  и ее производных дает (пренебрежем членами со степенями больше 3)

$$q_{\text{гетер}} = \frac{T}{\theta} \left[ \frac{\theta}{3T} + \frac{1}{15} \frac{\theta^2}{T^2} + \frac{4}{315} \frac{\theta^3}{T^3} + \dots \right] \quad \text{при } T \gg \theta \quad q_{\text{гетер}} = \frac{T}{\theta} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}.$$

Расчет дает при  $T/q$ : 100, 10, 5 значения  $q = 100,334$ , 10,34 и 5,35.

Или для водорода при 500 K  $q/T = 5,85$ .

Второй член ряда будет равен 0,5(6), 3-й:  $1,927 \cdot 10^{-3}$  и 4-й:  $6,24 \cdot 10^{-5}$ .

Т.е. при не больших  $T/q$  надо учитывать не только первый член ряда.

Менее строго, но можно использовать интегрирование суммы (по Ландау):

$$q^2 = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I k T}\right] = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\theta J(J+1)}{T}\right] = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-bJ(J+1)].$$

При больших  $T \gg \theta$  и для тяжелых молекул ( $I$  велико)  $b = \frac{h^2}{8\pi^2 I k T}$  будет мало. Введем переменную  $Z$

$$= J^2 + J \text{ и } dZ = (2J+1)dJ. \text{ Тогда } q^2 = \int_0^\infty e^{-bZ} dZ = 1/b = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}. \text{ Оценка квантового числа по формуле}$$

$e = kT$  при  $T = 800\text{K}$  дает для  $\text{HCl}$  ( $\theta = 14,5$ )  $J = 7$ , для  $\text{PF}_3$  ( $\theta = 0,33$ )  $J = 49$ , а для гипотетического числа ( $\theta = 0,1$ )  $J = 89$ . Т.е. достаточно строго.

#### Гомоядерные молекулы.

При расчете сумм по состояниям для таких молекул возникает дополнительная ситуация, связанная с ограничениями квантового числа. У таких молекул могут быть только четные или нечетные квантовые уровни. Особенность таких молекул - наличие симметрии. Дополнительно надо использовать принцип Паули: для молекул, содержащих электроны и ядра с полуцелым спином, полная волновая функция должна быть антисимметричной. Т.е. симметрия ядер и электронов обуславливает симметрию волновой функции. Полная волновая функция складывается из поступательной и внутренних. Поступательная всегда симметрична. Для функций внутренних степеней свободы

$$\Psi = \Psi_{\text{к о л}} \Psi_{\text{вращ}} \Psi_{\text{эл}} \Psi_{\text{яд}}.$$

Колебательная симметрична, т.е. все зависит от соотношений ядерной, электронной и вращательной. Например орто -  $\text{H}_2$ . Спин протона  $1/2$ , суммарная функция должна быть антисимметрична. В орто- $\text{H}_2$  спины ядер параллельны и  $q_{\text{яд}} = 3$ , ядерная волновая функция симметрична, электронная тоже. Т.е. должна быть антисимметрична вращательная волновая функция. Поэтому используем только нечетные квантовые числа  $J$ . Для пара- $\text{H}_2$  спины ядер антипараллельны,  $q_{\text{яд}} = 1$ , ядерная функция антисимметрична, вращательная будет симметрична, т.е. будут только четные квантовые числа.

Без вывода: сумма по состояниям будет равна  $1/2$  суммы вычисленной по формулам для гетероядерной молекулы. Т.е. ввели число симметрии  $s$ .

#### Выражения для термодинамических функций.

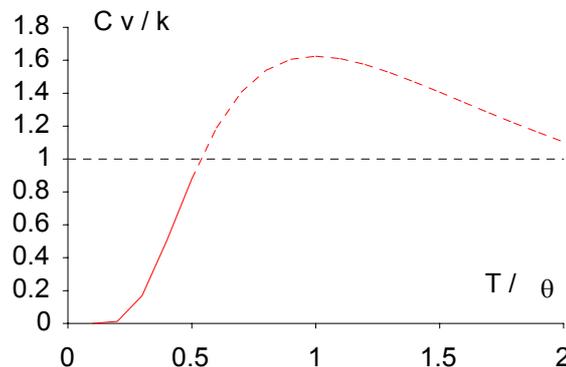
Поскольку характеристическая температура вращения обычно мала, то для химии можно разбирать только случай высоких температур. Тогда получим соотношения

$$F = -kT \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}, \quad U = kT, \quad S = k \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + k \quad \text{и} \quad C_v = k.$$

Более строго теплоемкость зависит от температуры. Рассмотрим область низких температур. Пренебрегая членами, кроме 1 - го, получим  $q \approx 1 + 3 \exp(-2\theta/T)$ , разложим в ряд и  $\ln q \approx 3 \exp(-2\theta/T)$ .

$$\text{Тогда } U = 6k\theta \cdot \exp(-2\theta/T) \text{ и } C_v = 12k \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \exp(-2\theta/T).$$

При  $T \rightarrow 0$  и  $C_v \rightarrow 0$ .



Понятно, что формула не работает при высоких  $T$ : для расчета брали формулу, полученную при условии  $q/T > 1$ . В пределе высоких температур теплоемкость равна  $k$ .

У многатомных молекул имеется три момента инерции ( $I_A, I_B, I_C$ ) и три числа симметрии относительно их осей  $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C$ . Точного решения уравнения Шредингера нет. Применяем классическую механику и получаем сумму по состояниям вводим число симметрии:

$$q^3 = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_A \sigma_B \sigma_C} \left( \frac{8\pi^2 I_A k T}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_B k T}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_C k T}{h^2} \right)^{1/2}.$$

У симметричного волчка два момента равны (аммиак), у сферического - все три равны (метан).  
 Для линейных молекул  $S_{вр, лин} = 19,1444[\lg T - \lg s - \lg q] + 8,3143$  в Дж/моль.  
 для многоатомных  $S_{вр, мн} = 19,1444[1,5 \cdot \lg T - \lg s - 0,5 \lg(q_A q_B q_C)] + 17,230$  в Дж/моль.

Теорема о равном распределении энергии.

В классической статистической термодинамике была сформулирована теорема о равном распределении энергии. Суть ее в том, что при рассмотрении сумм по состояниям в рамках классического подхода оказывается, что на каждую степень свободы поступательного и вращательного движений приходится  $kT/2$  энергии, а на теплоемкость  $k/2$ . На колебательную соответственно вдвое больше, т.к. колебание имеет две степени свободы. В классической механике энергию частицы можно представить в виде суммы двух сумм квадратичных членов через  $p$  - импульсы и  $q$  - координаты:

$$\epsilon_{клас} = \sum a_i p_i^2 + \sum b_i q_i^2. \text{ Так } \epsilon_{пост} = \frac{p^2}{2m}, \epsilon_{вращ} = \frac{p^2 \varphi}{2I}, \epsilon_{юл} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\chi q^2}{2}$$

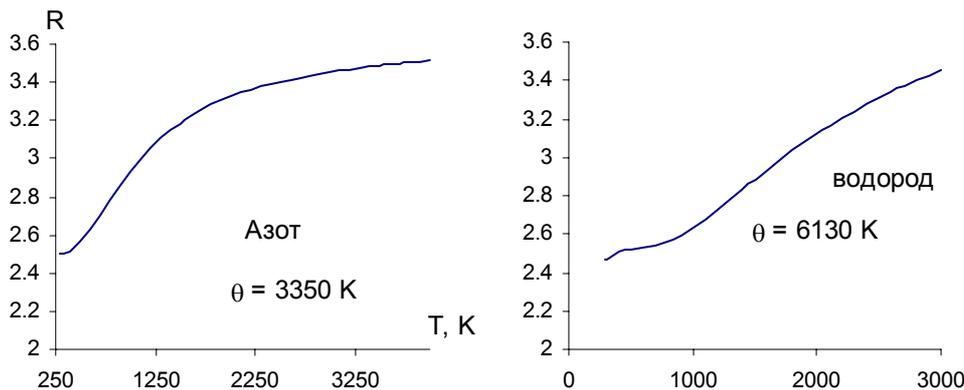
При большом числе уровней энергии сумму можно заменить интегралом

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{a_i p_i^2}{kT}\right) dp_i = \sqrt{\frac{\pi kT}{a_i}} = \text{const}_1 \sqrt{T} \text{ и } \sum_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{b_i q_i^2}{kT}\right) dq_i = \sqrt{\frac{\pi kT}{b_i}} = \text{const}_2 \sqrt{T}.$$

Поэтому величина  $\ln Z$  будет содержать всегда  $\ln T^{1/2}$  на каждое слагаемое и в выражении для энергии

$$(U - U_0) = kT^2 \left( \frac{\partial \ln q_{мол}}{\partial T} \right)_V \text{ и } C_V = \left( \frac{\partial U_{мол}}{\partial T} \right)_V \text{ системы на каждую степень свободы будет } (1/2)$$

$kT$ , а в  $C$   $(1/2)k$ . Можно было ожидать отклонений только для сложных молекул в колебательных составляющих, т.к. у них потенциальная энергия колебания пропорциональна  $(r - r_0)^n$  и  $n \neq 2$ . Но опыты показали странные зависимости.



Для  $H_2$  следовало ожидать теплоемкость  $C_V = (3/2 + 2/2 + 1)k = 7/2 k$ . Но при комнатных температурах теплоемкость была равна  $5/2 k$  (нет колебательной степени свободы), а при температуре близкой к  $-200^\circ C$  получили  $3/2 k$ . Т.е. с понижением температуры исчезали и колебательные и вращательные степени свободы. Отличие состоит в том, что классическая статистика работает при достаточно высоких температурах. При низких температурах надо считать по формулам квантовой статистики. Если температура ниже характеристической для данного движения, вклад от него уменьшается до 0. Если температура заметно больше значения энергии, выраженной в  $De/k$ , ( $De$  - расстояние между уровнями энергии) то классический и квантовый подходы совпадают. При  $T \ll De$  практически все частицы находятся на основном энергетическом уровне (в сумме по состояниям экспонента равна нулю), сумма по состояниям равна  $g_0$  - вырожденность основного уровня и колебания заморожены, классический подход будет неприменим.

Нежесткие (квазижесткие) молекулы.

За счет ангармоничности колебаний при больших квантовых числах момент инерции растет, т.к. меняется  $g$ . При больших энергиях, соответствующих большим квантовым числам, ротор растягивается.

Внутреннее вращение

У некоторых молекул можно представить вращение группы атомов вокруг связи: этан. Возможно вращение метильных групп и возникают шахматные и затененные конформации. Классическая механика дает для суммы внутреннего вращения (2-й интеграл дает  $2\pi$ ):

$$q = \frac{1}{\sigma h} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_\varphi^2}{2I^*kT}\right) dp_\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I^* kT}{h^2}\right)^{1/2}, \quad \varphi - \text{угол поворота, } p_\varphi - \text{импульс. } I^* - \text{приведенный}$$

момент инерции волчка =  $I_{\text{волчка}}(I_x - I_{\text{волчка}}) / I_x$ .  $I_x$  - момент инерции молекулы относительно оси вращения  $x$ .

#### Расчет заторможенного вращения.

Очевидно, что существует барьер вращения. Потенциал вращения задают как  $u = u_0 f(j) = u_0(1 - \cos kj) / 2$ .  $k$  - число минимумов на потенциальной кривой от 0 до  $2\pi$  и обычно равно числу симметрии волчка.  $u_0$  определяется из микроволновых спектров. Величина барьера обычно несколько кДж/моль (порядок 10 - 20). Так для этана (число симметрии 3)  $f(j) = u_0(1 - \cos 3j) / 2$  и  $u_0 = 10$  кДж/моль. При  $u_0 \ll kT$  фрагмент вращается свободно. Наоборот - заторможенное вращение. Внутреннее вращение увеличивает энтропию молекулы.

Классическое приближение. Интегрируем по всем значениям углового импульса и углам поворота. В предыдущую формулу добавляем потенциал внутреннего вращения

$$q = \frac{1}{\sigma h} \int_{-\infty}^\infty \int_0^{2\pi} \exp\left[-\frac{p_\varphi^2}{2IkT} - \frac{u_0 \{1 - \cos(\sigma\varphi)\}}{2kT}\right] dp_\varphi d\varphi = \frac{(2\pi IkT)^{1/2}}{\sigma h} \int_0^{2\pi} \exp\left[-\frac{u_0 \{1 - \cos(\sigma\varphi)\}}{2kT}\right] d\varphi.$$

При  $u_0 = 0$  интеграл равен  $2\pi$ , а в других случаях лучше ЭВМ.

#### Электронная сумма по состояниям. Ландсберг 142.

Расчет ведут просто суммируя при заданных уровнях электронной энергии. Параметры для расчета

берут из электронных спектров.  $q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = g_0 + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + \dots$  Энергию основного уровня принимают за ноль. Т.е.  $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1 \text{ ист}} - \varepsilon_0$ . (При заселенности только основного уровня сумма по состояниям при вырожденности 1 равна 1). Число членов очевидно зависит от того, насколько энергия следующего уровня превышает  $kT$ . Для атома калия  $\varepsilon/k = 18000\text{K}$  и при  $1000\text{K}$  экспонента от энергии равна  $10^{-8}$ .

Но для  $\text{Cl}_2$  основной уровень имеет вырожденность  $g_0 = 1$ , частота 1-го уровня  $559,7 \text{ см}^{-1}$  (1,6 ккал/моль) и вырожденность 2, второго - 17832,7 и 6. Энергия равна  $\varepsilon = h\nu$ . Тогда вклад первого электронно-возбужденного состояния в сумму составляет при  $300\text{K}$  0,136, при  $500\text{K}$  0,399 и при  $1000\text{K}$  0,894. Соответственно  $4,33 \cdot 10^{-37}$ ,  $3,11 \cdot 10^{-22}$  и  $4,32 \cdot 10^{-11}$  для второго. Т.е. вклад 1-го возбужденного уровня заметен, а вторым и тем более более высокими можно пренебречь. Расчет вклада в термодинамические функции проводим по уже использованной схеме ( $W_i$  вероятность заселенности уровня с

заданным значением энергии)  $\langle \varepsilon_{\text{эл}} \rangle = \sum W_i \varepsilon_i$ ,  $W_i = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)}{\sum g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)} = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)}{q_{\text{эл}}}$  и по-

лучим, например, (при учете 1-ого возбужденного уровня). Или через сумму по состояниям

$q = g_0 [1 + \omega \exp(-\varepsilon / kT)]$ , энергия и теплоемкость электронного движения с учетом только первого

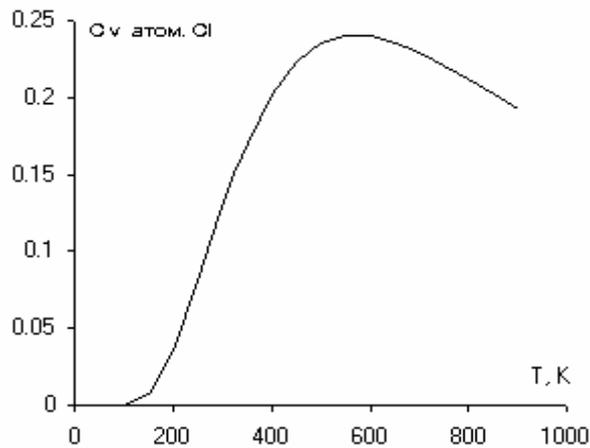
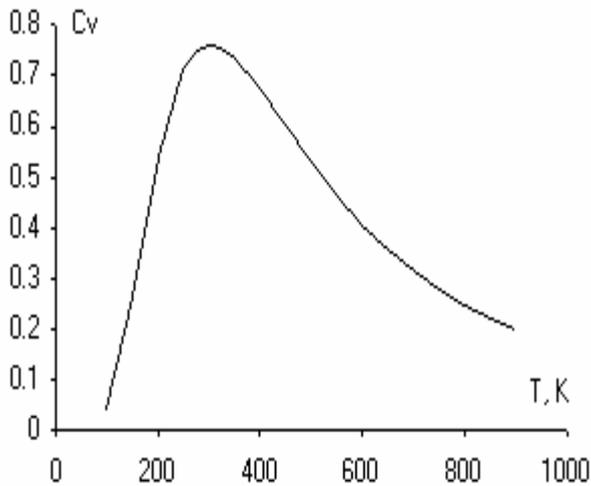
возбужденного уровня:  $\varepsilon_{\text{эл}} = kT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v = \frac{\omega \varepsilon_1}{\exp(\varepsilon_1 / kT) + \omega}$ , где  $\omega = \frac{g_1}{g_0}$ .

$F = kT \ln[g_0 + g_1 \exp(-\varepsilon_1 / kT)]$  и  $c_v = k \frac{(\varepsilon_1 / kT)^2}{\left(1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\varepsilon_1/kT}\right) \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\varepsilon_1/kT}\right)}$  или

$C_v = \omega Nk \cdot \exp(\varepsilon_1 / kT) \frac{(\varepsilon_1 / kT)^2}{(\exp(\varepsilon_1 / kT) + \omega)^2}$ . (Производная  $1/[\exp(a/x) + b]$  равняется

$\frac{a \exp(a/x) / x^2}{(\exp(a/x) + b)^2}$ .  $\ln C_{\text{эл}}$  максимален при  $\varepsilon / kT = \ln \omega + \ln \left[ \frac{\varepsilon / kT + 2}{\varepsilon / kT - 2} \right]$ . Для  $\text{Cl}_2$  с учетом первого

уровня теплоемкость имеет максимум по  $T$ . Для  $\text{Cl}$  (частота  $881 \text{ см}^{-1}$ ),  $g_0 = 4$ ,  $g_1 = 2$ . На рис.  $C_v = C_v/R$ .



Главное в вырождении основного уровня и разнице энергий уровней. При невысоких температурах для большинства молекул, кроме кислорода, хлора, NO сумму можно считать  $\approx 1$ . Для оксида азота два двукратно вырожденных уровня,  $w = 1$ ,  $e/k = 174\text{K}$ , максимальная теплоемкость  $0,875 \text{ кал/моль}\cdot\text{K}$  при  $72 \text{ K}$ , а для  $\text{O}_2$  два уровня, нижний трижды вырожден, верхний - дважды,  $w = 3,2$ ,  $e/k = 11300\text{K}$  и при близком значении теплоемкости ( $C_{\text{макс}} = 0,616$ ) температура существенно выше: при  $4900 \text{ K}$ .

#### Ядерные суммы по состояниям.

Ядерная сумма невозбужденного состояния, по аналогии с электронной, при условии отсчета энергии от основного уровня, равна  $q = g_i = 2S + 1$ .  $S$  - суммарное квантовое число спина ядра. Для химии редко учитывают - слишком высокие температуры необходимы для того, чтобы возбудить ядра. Ниже покажем, что при расчете константы равновесия эти суммы по состояниям при отсутствии возбуждения сокращаются. Но могут быть исключения - водород. Полная волновая функция водорода антисимметрична. Электронная и колебательная суммы по состояниям симметричны. Орто и пара формы водорода будут иметь разные ядерные и вращательные суммы по состояниям. Спин ядра протона  $1/2$ . Для о-формы направления спина совпадают и ядерная сумма симметрична,  $S = 1$  и сумма равна  $g = 3$ . Вращательная антисимметрична - берем только нечетные  $J$ . Для п- формы направления спина противоположны и ядерная сумма антисимметрична,  $S = 0$ ,  $g = 1$ . Вращательная симметрична - четные  $J$ . При высоких температурах ( $T \gg q_{\text{вр}} = 85\text{K}$ ) получим  $q_{\text{яд}} \cdot q_{\text{вр(орто)}} / q_{\text{яд}} \cdot q_{\text{вр(пара)}} = 3$ , т.к. вращатель-

ные суммы обеих форм при таких условиях одинаковы:  $\varepsilon_{\text{вр}}(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ .

При низких температурах у орто и пара форм  $\text{H}_2$  вращательные суммы будут разными. При  $T \rightarrow 0$  предельное значение энергии  $\varepsilon_{\text{вр}}(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ , где  $J$  надо брать минимальным. У орто формы  $J = 1$

и при  $T \rightarrow 0$  сумма стремится к нулю:  $\varepsilon = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} > 0$ , а  $e^{-\varepsilon/kT} \rightarrow 0$ . У п- $\text{H}_2$   $J = 0$ ,  $\varepsilon = 0$ ,  $\exp(-\varepsilon/kT) \rightarrow 1$ . И

при  $T \rightarrow 0$  получаем, что отношение  $q(\text{орто})/q(\text{пара}) \rightarrow 0$ .