

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Понятия и начала феноменологической термодинамики

Задача статистической термодинамики – определение параметров макроскопической системы на основе свойств образующих ее частиц, законов их движения и взаимодействия. В механике состояние системы в данный момент времени полностью определяется положением и скоростью каждой из ее точечных масс. Для системы с большим ($N \sim 10^{23}$ моль⁻¹) числом частиц практически невозможно определить столько переменных. Поэтому в термодинамике вводится другое, отличное от динамического, более простое понятие состояния системы. Здесь нет необходимости вычисления $6N$ переменных, поскольку термодинамика имеет дело с величинами, которые описывают средние параметры системы, следовательно, точное знание движения каждой точечной массы было бы излишним.

Состояние термодинамической системы однозначно определяется совокупностью независимых физических параметров. Так, в системах, состоящих из химически однородных газов или жидкостей, такими параметрами являются температура T , объем V и давление p . При данном количестве вещества объем и давление не являются независимыми величинами, они связаны соотношением

$$F(p, V, T) = 0,$$

которое называется *уравнением состояния*. Неоднородные системы, кроме давления, объема и температуры, характеризуются еще и концентрацией составляющих ее веществ. Если на систему действуют внешние, например, электрические или магнитные поля, то для ее описания вводится вектор электрической или магнитной поляризации. Обычно предполагается, что составные части термодинамической системы или находятся в покое, или движутся так медленно, что их кинетической энергией можно пренебречь.

Когда эти условия не выполнены, для определения состояния системы следует задать скорости различных ее частей.

Каждому термодинамическому состоянию отвечает большое или бесконечное число соответствующих ему состояний молекулярного движения. С течением времени система проходит все микросостояния (динамические состояния) при заданных термодинамических параметрах. Иными словами, термодинамическое состояние есть совокупность динамических состояний, через которые в результате молекулярного движения система быстро проходит. Такое определение состояния скорее абстрактное и отнюдь не единственное; поэтому, в каждом отдельном случае, следует указывать какими переменными величинами оно описывается.

Состояние системы, свойства которой не изменяются до тех пор, пока внешние условия остаются неизменными, называется *равновесным*. Например, газ, заключенный в сосуд постоянного объема, находится в равновесии, когда его давление повсюду постоянно и температура равна температуре окружающей среды.

Если замкнутая (или изолированная) система находится в равновесном состоянии, то в равновесии находятся и отдельные ее части – подсистемы. Следует отметить, что неизменность во времени состояния какого-либо тела еще не является достаточным признаком его термодинамического равновесия. Так, помещенный в термостат участок электрической цепи, по которому течет электрический ток, находится в стационарном состоянии практически неограниченное время. Однако оно не является равновесным: протекания тока сопровождается необратимым превращением электрического тока в тепло, отводимое в термостат. Примером *стационарного*, но не равновесного состояния являются *открытые системы*, характеризующиеся обменом вещества и энергии с окружающей средой. К ним относятся химические системы с непрерывными реакциями, а также все живые организмы. Во всех подобных случаях рассматриваемое тело является частью большой системы, находящейся в неравновесном состоянии.

Когда меняется хотя бы один макроскопический параметр системы, говорят о *термодинамическом процессе*. Чаще всего речь идет о переходе системы от начального к конечному состоянию через непрерывную последовательность промежуточных состояний. Процесс считается *обратимым*, когда последовательно проходимые промежуточные состояния бесконечно близки равновесным состояниям. Поэтому обратимые процессы могут соединять только равновесные начальные и конечные состояния. На практике их можно реализовать при таком медленном изменении внешних условий, что система успевает прийти в равновесное состояние, соответствующее изменившимся условиям. Если система была переведена из начального A в конечное B состояние при обратимом процессе, то ее можно перевести из конечного B в начальное A , проходя через те же самые промежуточные состояния, но в обратном порядке.

Величина, характеризующая систему и не зависящая от способа, посредством которого она приведена в данное состояние, называется *функцией состояния*. К ним, в частности, относится *внутренняя энергия* – совокупность всех видов энергии, заключенной в изолированной системе. Она складывается из кинетической энергии движения частиц, образующих систему, их энергии взаимодействия и внутренней энергии самих частиц.

В основу термодинамики положены многочисленные опытные данные без привлечения представлений молекулярной теории. Эти факты обобщены в два основных положения (начала) термодинамики. Первое начало термодинамики представляет специальный случай всеобщего закона сохранения и превращения энергии применительно к тепловым процессам и формулируются следующим образом. *Внутренняя энергия системы E является функцией состояния, и ее изменение определяется разностью между количеством тепла dQ , сообщенным системе, и работой dA , совершенной системой* (Р. Майер, 1842; Г. Гельмгольц, 1847):

$$dE = dQ - dA. \quad (1.1)$$

Это начало термодинамики сформулировано на основе неудачных попыток построить вечный двигатель и экспериментов по установлению механического эквивалента теплоты. Теплота и работа в отличие от внутренней энергии зависят как от начальных и конечных состояний системы, так и от пути, по которому проходила система. В частности, совершаемая над газом работа при изменении его объема от V_A до V_B и заданном давлении $p(V, T)$ равна

$$\Delta A = \int_{V_A}^{V_B} p(V, T) dV,$$

т.е. при изотермическом процессе ($T = \text{const}$) результат интегрирования зависит от температуры.

Многочисленные попытки создать тепловую машину, полезная работа которой производилась только за счет охлаждения одного тела без каких-либо изменений в других телах (вечный двигатель второго рода), кончились неудачно. Обобщение этих данных и легло в основу *второго начала термодинамики: невозможно построить вечный двигатель второго рода*. Второе начало допускает и аналитическую формулировку с введением еще одной функции состояния – энтропии S , изменение которой в обратимом процессе определяется соотношением

$$dS = dQ/T. \quad (1.2)$$

Согласно второму началу, *направление возможных процессов, а также условия равновесия могут быть получены из закона возрастания энтропии* (Р. Клаузиус, 1850; В. Томсон, 1851):

$$\delta Q \leq T\delta S. \quad (1.3)$$

В замкнутых системах ($\delta Q = 0$) при любом реальном процессе $\delta S \geq 0$; знак равенства относится к обратимым процессам. В состоянии равновесия энтропия достигает максимума, и никакие макроскопические процессы в замкнутой системе невозможны. В общем случае из второго начала следует

необратимость макроскопических процессов, протекающих с конечной скоростью и связанных с теплообменом, трением, диффузией газов, расширением газов в пустоту, выделением джоулева тепла и т.д. Существует несколько эквивалентных формулировок второго начала. В частности, невозможно реализовать процесс (с помощью каких-либо машин или приборов), единственным следствием которого был бы переход тепла от одного тела к другому, более нагретому.

При обратимых процессах (1.2) закон сохранения энергии может быть записан в виде (*основное термодинамическое равенство*):

$$dE = -dA + TdS . \quad (1.4)$$

Если система помимо тепла и работы обменивается с окружающей средой и частицами, которые приносят или уносят с собой энергию, то равенство (1.1) должно быть дополнено соответствующим слагаемым

$$dE = TdS - pdV + \mu dN , \quad (1.5)$$

где dN – изменение числа частиц в системе.

Химический (парциальный) потенциал μ – суть энергия теплоизолированной системы постоянного объема, которую она теряет или приобретает при изменении ее числа частиц на единицу:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,Q} . \quad (1.6)$$

В соответствии с (1.2) энтропия определяется через приращение тепла, т.е. с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Вместе с тем остаются неопределенными и линейные по T члены в ряде термодинамических выражений. Эта неопределенность устраняется *третьим началом термодинамики* (В. Нернст, 1906): *энтропия системы стремится к абсолютной постоянной величине (в том числе, к нулю) при $T \rightarrow 0$* . Отсюда вытекает ряд важных физических следствий. В частности, при $T \rightarrow 0$ обращаются в нуль теплоемкость, коэффициент теплового расширения, термический коэффициент давления.

При описании процесса феноменологическая термодинамика устанавливает связь между изменениями термодинамических параметров в форме дифференциальных уравнений. Расчет характеристик конечного процесса требует интегрирования этих уравнений, что невозможно без знания уравнения состояния. Вывести же уравнения состояния феноменологическая термодинамика не может, здесь, как правило, использует экспериментально полученные соотношения. Ограниченность феноменологического метода, прежде всего, в том, что он не дает возможности теоретически рассчитать термодинамические функции и вывести уравнения состояния с учетом свойств частиц, образующих систему.

Кроме того, сами начала феноменологической термодинамики нуждаются в обосновании. В частности, требуют ответа следующие вопросы. Почему система, находящаяся в заданных условиях, с течением времени приходит в состояние равновесия и остается в этом состоянии до тех пор, пока сохраняются эти условия? Как объяснить наблюдаемую на опыте направленность естественных процессов? Какую интерпретацию дать характеризующим систему макроскопическим параметрам, особенно тем, которые не имеют аналогов в механике (температура, энтропия, химический потенциал). Хотя феноменологическая термодинамика раскрывает многие свойства этих функций и параметров, дать глубокое понимание их физического смысла она не в состоянии.

Решение поставленных общих проблем, а также задачи о количественной связи между макроскопическими свойствами системы и свойствами образующих систему частиц может быть достигнуто методами статистической физики. Указанный круг задач собственно и составляет предмет статистической термодинамики.

1.2. Микроскопическое (механическое) описание классических систем

1.2.1. Уравнения движения точечных масс (материальных точек). Рассмотрим движение системы N материальных точек относительно некоторой инерциальной системы координат. Положение и скорость j -ой материальной точки в данный момент времени задается ее радиусом-вектором \vec{r}_j и его производной по времени $\dot{\vec{r}}_j = d\vec{r}_j/dt$. В общем случае на материальную точку действуют силы как со стороны других материальных точек (внутренние силы), так и со стороны внешних сил (внешние силы). Уравнения, описывающие изменения механического состояния системы во времени, носят названия *уравнения движения*.

Для изолированной системы из N частиц уравнение движения j -ой точки имеет вид:

$$d\vec{p}_j/dt = \dot{\vec{p}}_j = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \vec{F}_{kj}, \quad (1.7)$$

где \vec{p}_j – импульс j -ой частицы, \vec{F}_{kj} – сила, с которой k -ая частица действует на j -ую. При наличии в системе связей не все уравнения (1.7) будут независимыми; существуют ограничения, которые записываются дополнительными уравнениями

$$f_\nu \left(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t \right) = 0; \quad \nu = 1, 2, \dots, n \quad (1.8)$$

относительно координат центра масс частиц r_j . Через n обозначено число независимых связей в системе. Если время t не входит в уравнение связи, т.е. $\partial f_\nu / \partial t = 0$, она называется *стационарной*. Пример системы с такой связью – две точечные массы, соединенные стержнем постоянной длины l . В этом случае уравнение связи имеет вид:

$$(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2 - l^2 = 0,$$

или в декартовой системе координат

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 - l^2 = 0.$$

При переменной длине стержня [$l = \varphi(t)$] уравнение

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 - l^2 - [\varphi(t)]^2 = 0$$

содержит время, и связь является нестационарной.

Так как каждый вектор \vec{r}_j имеет три проекции, то положение системы заданной конфигурации определяется $3N$ координатами. Для свободной системы (отсутствуют внутренние связи) все $3N$ координат являются независимыми. При наличии n связей независимы только $3N - n$ координат. Число независимых параметров, определяющих положение механической системы в пространстве, называют *числом степеней свободы системы*.

Уравнения (1.8) позволяют исключить n координат из общего числа $3N$ и ввести независимые переменные – обобщенные координаты $q_1, q_2, \dots, q_{3N-n}$, через которые и выражаются координаты \vec{r}_j :

$$\vec{r}_j = \vec{r}_j(q_1, q_2, \dots, q_{3N-n}, t), \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Обобщенными координатами называют параметры, определяющие положение механической системы в пространстве. Их число равно числу степеней свободы или больше. Обобщенные скорости определяются как производные от обобщенных координат по времени $\dot{q}_j = dq_j/dt$. Кинетическая энергия T свободной системы и системы со стационарными связями является квадратичной формой обобщенных скоростей и не зависит от времени $T = T(q, \dot{q})$, $\partial T/\partial t = 0$. Здесь q и \dot{q} – совокупность обобщенных координат и скоростей.

Каждой обобщенной координате q_j соответствует своя обобщенная сила Q_j , определяющая элементарную работу в системе с F степенями свободы:

$$\delta A = \sum_{j=1}^F Q_j \delta q_j.$$

В отсутствие зависимости обобщенных сил от обобщенных скоростей $Q_j = Q_j(q_1, \dots, q_F, t) = Q_j(q, t)$ ($j = 1, \dots, F$) существует такая функция $U(q, t)$, что

$$Q_j = -\frac{\partial U}{\partial q_j}. \quad (1.9)$$

Силы Q_j называют потенциальными, а функцию U – потенциальной энергией (определена с точностью до произвольной постоянной). Работа потенциальных сил равна убыли потенциальной энергии $dA = -dU$. К непотенциальным силам относятся силы трения. Они направлены против смещения, так что $\sum_{j=1}^F Q_j \delta \dot{q}_j \leq 0$. Эти силы называют диссипативными: здесь происходит превращение механической энергии в тепловую.

В основу молекулярной теории макроскопических систем положена модель вещества как механической системы, где частицы движутся в пустоте, а силы их взаимодействия потенциальны. Поэтому в дальнейшем рассматриваются только системы, в которых все силы являются потенциальными. При внешних воздействиях потенциал U зависит не только от координат точечных масс системы, но также от внешних параметров, к которым относятся, в частности, координаты стенок сосуда, где находится система; зарядов (источники электрического поля); магнитов (источники магнитного поля); тел большой массы, создающих гравитационное поле, и т.д. В качестве внешних параметров при наличии внешнего электрического или магнитного поля задают их напряженности. Для свободной системы или системы со стационарными связями в постоянном внешнем поле потенциальная энергия не зависит от времени $\partial U / \partial t = 0$, т.е. $U = U(q)$.

Когда все связи (если они имеются) стационарны, внешние и внутренние

силы потенциальны, потенциальная энергия U явно не зависит от времени, система называется консервативной. В частности, консервативной является замкнутая (изолированная) система, в отсутствие внешних полей. Для систем, все силы в которых потенциальны, вводится понятие *обобщенный импульс* $p_j = \partial T / \partial \dot{q}_j$ ($j = 1, \dots, F$). Совокупность переменных p, q, t называют *каноническими переменными*, или переменными Гамильтона. Именно они используются в статистических распределениях.

В механике для описания движения системы со стационарными связями и потенциальными силами вводят функцию Гамильтона:

$$H(p, q, t) = T(p, q) + U(q, t). \quad (1.10)$$

Она определяет полную энергию системы, выраженную через канонические переменные. Из принципа наименьшего действия следуют канонические уравнения движения (*уравнения Гамильтона*)

$$\begin{aligned} \dot{q}_j &= dq_j / dt = \partial H / \partial p_j, \\ \dot{p}_j &= dp_j / dt = -\partial H / \partial q_j \end{aligned} \quad (1.11)$$

– дифференциальные уравнения первого порядка, число которых равно $2F$ – удвоенному числу степеней свободы. Их решение

$$p_j = \varphi_j(t, C_1, \dots, C_{2F}); \quad q_j = \psi(t, C_1, \dots, C_{2F}),$$

справедливо для любого движения при заданной функции $H(p, q, t)$, зависит от $2F$ постоянных интегрирования C_j . Последние находятся из начальных условий: $2F$ значений p_j^0 и q_j^0 ($j = 1, \dots, F$) при $t = t_0$. Они определяют все последующие состояния системы и единственное решение уравнений (1.11).

Поскольку в общем случае обобщенные координаты и импульсы зависят от времени, то изменение функции Гамильтона при движении системы происходит в соответствии с соотношением

$$\frac{dH[q(t), p(t), t]}{dt} = \sum_{j=1}^F \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{dp_j}{dt} \right) + \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t}. \quad (1.12)$$

Здесь учтены уравнения движения (1.11), которые приводят к равенству нулю выражения в скобках при любом j . Для консервативной системы $\partial H/\partial t = 0$ и $dH/dt = 0$, следовательно, ее энергия при движении системы остается постоянной:

$$H(p, q) = E = const.$$

Функция $\varphi(p, q, t)$ есть *интеграл движения*, если она является постоянной величиной, т.е. $d\varphi/dt = 0$, или в развернутом виде

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{dt} &= \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \sum_{j=1}^F \left(\frac{\partial\varphi}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} + \frac{\partial\varphi}{\partial p_j} \frac{dp_j}{dt} \right) = \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \sum_{j=1}^F \left(\frac{\partial\varphi}{\partial q_j} \frac{dH}{dp_j} - \frac{\partial\varphi}{\partial p_j} \frac{dH}{dq_j} \right) = \\ &= \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \{\varphi H\} = 0, \end{aligned} \quad (1.13)$$

где $\{\varphi H\}$ – скобки Пуассона. Это равенство – необходимое и достаточное условие того, что функция $\varphi(p, q, t)$ есть интеграл движения. В отсутствие зависимости от времени функция $\varphi(p, q)$ будет интегралом движения, если

$$\{\varphi H\} = 0. \quad (1.14)$$

1.2.2. **Фазовое пространство** – многомерное эвклидово пространство, координатами которого являются F обобщенных координат q_1, \dots, q_F и импульсов p_1, \dots, p_F . Его число измерений равно удвоенному числу $2F$ степеней свободы системы. Заданному механическому состоянию системы (p, q) в фазовом пространстве отвечает *изобразительная точка*. Различают μ -пространство – фазовое пространство одной частицы и Γ -пространство – фазовое пространство системы (совокупности частиц).

Число измерений μ -пространства $2f$, для одноатомной системы оно шестимерное, осями его являются x, y, z, p_x, p_y, p_z . Γ -пространство имеет $2F$ измерений. Для системы из N атомов фазовое пространство $6N$ -мерное ($3N$ осей q_j и $3N$ осей p_j). Состояние всех N частиц изобразится одной

точкой в Γ -пространстве, но то же состояние всех N частиц можно изобразить совокупностью N точек в μ -пространстве. μ -пространство является подпространством Γ -пространства.

Эволюцию во времени изобразительной точки описывает *фазовая траектория* – непрерывная кривая, которая проходит через точку (p^0, q^0) , отвечающую начальному состоянию системы. Фазовая траектория консервативной системы лежит на гиперповерхности, определяемой уравнением $H(p, q) = const$. В силу единственности решения уравнения (1.11) фазовая траектория не может иметь точек пересечения сама с собой (но может иметь характер замкнутой кривой).

В дальнейшем состояние системы будем определять, задавая некоторый бесконечно малый интервал, в котором находятся значения p и q , а именно: интервал от p до $p + dp$ и от q до $q + dq$. *Элемент объема* в фазовом Γ -пространстве есть

$$d\Gamma = dp_1 \dots dp_F dq_1 \dots dq_F = dpdq, \quad (1.15)$$

где $dp = \prod_{j=1}^F dp_j$, $dq = \prod_{j=1}^F dq_j$ – элементы объема в импульсном и координатном пространствах. Элемент объема в μ -пространстве

$$d\gamma = \prod_{j=1}^f dp_j dq_j. \quad (1.16)$$

Очевидно, что

$$d\Gamma = \prod_{j=1}^N d\gamma_j, \quad (1.17)$$

где $d\gamma_j$ – элемент объема в фазовом пространстве j -ой частицы. В качестве примера определим элемент фазового объема системы свободных (не взаимодействующих друг с другом) частиц, движущихся в некотором объеме V , в отсутствие внешних полей. Каждая из них имеет три степени свободы $f = 3$. Энергия такой системы есть кинетическая энергия поступательного

движения частиц. Координаты каждой из них могут принимать любые значения в пределах объема V , а энергия равна $\varepsilon = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m = p^2/2m$. Элемент объема в μ -пространстве, отвечающий состояниям с энергией частицы в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, определяется выражением

$$d\gamma(\varepsilon) = \int_{(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon, V)} d\gamma = \iiint_{(V)} dx dy dz \int_{(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon)} d\gamma_p = V \cdot \int_{(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon)} d\gamma_p.$$

Так как всем состояниям (разным значениям проекции импульса) с заданным значением импульса отвечает одинаковая энергия, то в пространстве импульсов изобразительные точки лежат на сфере радиуса $p = \sqrt{2m\varepsilon}$. Состояниям с энергией в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ соответствует сферический слой между радиусами p и $p + dp$, объем которого равен

$$\int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} d\gamma_p = 4\pi p^2 dp = 4\pi m(2m\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon.$$

Отсюда находим объем энергетического слоя (элементарный объем) в μ -пространстве как функцию энергии частицы ε :

$$d\gamma(\varepsilon) = g(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \quad (1.18)$$

Величина $g(\varepsilon)$ – объем фазового пространства вблизи энергии ε , отнесенный к единичному интервалу изменения энергии; она называется *энергетической плотностью состояния*. Фазовый объем $\gamma(\varepsilon)$, который отвечает точкам частиц с энергией, равной или меньшей заданной ($0 \leq H \leq \varepsilon$), находится интегрированием (1.18):

$$\gamma(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{8}{3} \pi m V \sqrt{2m\varepsilon}^3. \quad (1.19)$$

Соответствующие ему объемы в подпространстве импульсов ($\varepsilon = p^2/2m$) и фазовом пространстве равны:

$$\gamma_p(p) = \frac{4\pi}{3} p^3, \quad \gamma(p) = \frac{4\pi V}{3} p^3. \quad (1.20)$$

В $6N$ -мерном Γ -пространстве элемент объема системы из N свободных частиц (идеальный газ) представляется формулой

$$d\Gamma = \prod_{j=1}^{3N} dp_j dq_j = \prod_{j=1}^{3N} dp_j \prod_{j=1}^{3N} dq_j = d\Gamma_p \cdot d\Gamma_V, \quad (1.21)$$

где

$$d\Gamma_V = \prod_{k=1}^N dx_k dy_k dz_k = \prod_{k=1}^N dV_k; \quad d\Gamma_p = \prod_{k=1}^N dp_{xk} dp_{yk} dp_{zk}. \quad (1.22)$$

Если система ограничена объемом V , то

$$\Gamma_V = \int_V \int_V \dots \int_V dV_1 \dots dV_N = V^N, \quad (1.23)$$

а её кинетическая энергия

$$E = \sum_{k=1}^N \frac{p_{xk}^2 + p_{yk}^2 + p_{zk}^2}{2m} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m}. \quad (1.24)$$

Фазовый объем системы с фиксированными N и V , в котором находятся точечные массы с энергией, меньшей E , равен

$$\Gamma(E) = \int_{(0 \leq H \leq E, V)} d\Gamma_V d\Gamma_p = V^N \Gamma_p(E). \quad (1.25)$$

Здесь $\Gamma_p(E)$ – результат интегрирования по импульсам при условии $0 \leq H \leq E$ и представляет объем $3N$ -мерной сферы в пространстве импульсов радиуса $\sqrt{2mE}$.

Наглядно представить фазовую траекторию можно только в двумерном пространстве. Речь идет о системах с одной степенью свободы, например о частице движущейся равномерно вдоль оси Ox (рис. 1.1), или про одномерный гармонический осциллятор. *Одномерным гармоническим осциллятором* называют точечную массу, совершающую колебательное движение в одном измерении, если действующая на нее сила Q пропорциональна смещению q от положения равновесия $Q = -\chi q$ (χ – силовая постоянная). Зависимость потенциальной энергии U от смещения

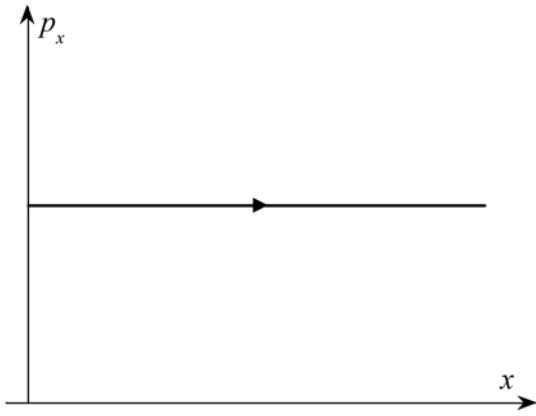


Рис. 1.1

найдем, проинтегрировав соотношение $Q = -\partial U/\partial q$ (1.9). Если принять, что в равновесии при $q = 0$ $U(0) = 0$, то

$$U = -\int Qdq = \frac{\chi q^2}{2}.$$

Кинетическая энергия и обобщенный импульс есть

$$T = \frac{m\dot{q}^2}{2}; \quad p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = m\dot{q}.$$

Функция Гамильтона линейного осциллятора (1.10) запишется как

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{\chi q^2}{2} = \varepsilon. \quad (1.26)$$

Заданному колебательному движению отвечает энергия $\varepsilon = \text{const}$, а его уравнение (1.11) принимает вид:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}; \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -\chi q. \quad (1.27)$$

Исключив p и введя циклическую частоту $\omega = \sqrt{\chi/m}$, приходим к уравнению колебаний

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0, \quad (1.28)$$

решением которого является функция

$$q = B \sin \omega t + C \cos \omega t. \quad (1.29)$$

С учетом начальных условий $q(0) = q_0$, $m\dot{q}(0) = p_0$ при $t = 0$ имеем:

$$q = \left(p_0/m\omega\right) \sin \omega t + q_0 \cos \omega t \quad \text{или} \quad p = -m\omega q_0 \sin \omega t + p_0 \cos \omega t. \quad (1.30)$$

Это решение можно представить по-иному:

$$q = A \sin(\omega t + \delta) \quad \text{или} \quad p = m\omega A \cos(\omega t + \delta), \quad (1.31)$$

где амплитуда A и начальная фаза δ колебаний равны

$$A = \sqrt{B^2 + C^2} = \sqrt{\left(p_0/m\omega\right)^2 + q_0^2}; \quad \delta = \text{arctg}(C/B) = \text{arctg}(q_0 m\omega / p_0).$$

Подстановка (1.31) в (1.26) дает $\varepsilon = m\omega^2 A^2/2$, а из (1.31) следует уравнение фазовой траектории

$$1 = \frac{q^2}{A^2} + \frac{p^2}{(m\omega A)^2} = \frac{q^2}{2\varepsilon/m\omega^2} + \frac{p^2}{2m\varepsilon} \quad (1.32)$$

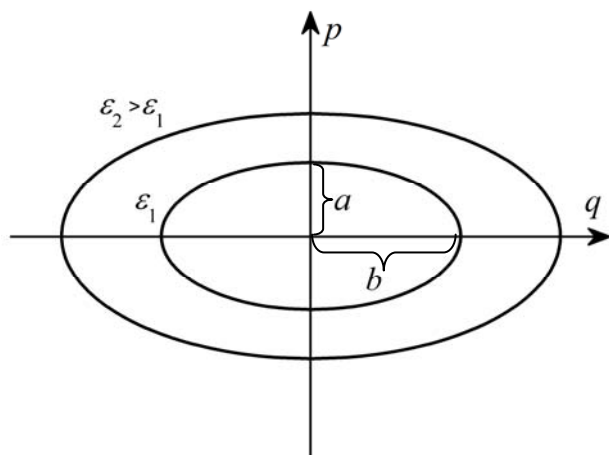


Рис. 1.2

– уравнение эллипса с полуосями $a = \sqrt{2m\varepsilon}$ и $b = \sqrt{2\varepsilon/(m\omega^2)}$

(рис. 1.2). Площадь эллипса S определяется энергией осциллятора и его частотой $\omega = 2\pi\nu$:

$$S = \oint pdq = \pi ab = 2\pi\varepsilon/\omega = \varepsilon/\nu, \\ \varepsilon = \nu \oint pdq.$$

(1.33)

Большей энергии осциллятора отвечает эллипс с большими полуосями.

1.3. Особенности представления квантовых систем

Свойства микроскопических частиц (электронов, протонов, нейтронов, а также отдельных атомов и молекул) резко отличаются от свойств обычных макроскопических тел. Применение законов классической механики и классической электродинамики к внутриатомным явлениям приводят к результатам, находящимся в противоречии с опытом. Согласно законам классической механики, состояния системы всегда изменяются непрерывно: бесконечно малому изменению силы всегда отвечает бесконечно малое изменение движения. В атомных системах переход от одних устойчивых состояний в другие происходит скачкообразно, без прохождения промежуточных состояний: энергия атомов и молекул принимает ряд дискретных значений. Они могут поглощать или отдавать энергию определенными порциями, квантами. Дискретный, квантовый характер имеет

не только энергия, но и ряд других величин, определяющих состояние атомных систем (например, импульс, момент количества движения). Наряду с корпускулярными свойствами микроскопические частицы обладают свойствами, характерными для волновых процессов, которые проявляются, в частности, при дифракции электронных или атомных пучков.

Основным положением квантовой механики является утверждение, что состояние атомной частицы может быть описано некоторой волновой функцией $\psi(\vec{r})$. Ее смысл в том, что величина $|\psi(\vec{r})|^2 dr$ характеризует вероятность нахождения частицы в объеме dV вблизи точки \vec{r} . Для объяснения явления дифракции частиц необходимо допустить, что функция $\psi(\vec{r})$ имеет характер волновой функции, которая удовлетворяет уравнению особого типа (уравнению Э. Шредингера). Движению свободной частицы с импульсом p отвечает волновая функция ψ , соответствующая длине волны λ , связанной с импульсом p соотношением $\lambda = h/p$ (Луи де Бройль, 1924 г.), где $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек – постоянная Планка. Волновая функция в одномерном измерении имеет вид плоской волны:

$$\psi = A \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} x + \alpha \right] e^{i\omega t}.$$

Рассмотрим движение свободной частицы внутри потенциального ящика $0 \leq x \leq a$, где $x = 0$ и $x = a$ – координаты непроницаемых для частицы стенок. Поскольку частица не может находиться вне ящика, то на его границах вероятность $|\psi(0)|^2 dx = |\psi(a)|^2 dx = 0$, а следовательно, и волновая функция должна обращаться в нуль, т.е. $\alpha = 0$ и $2\pi a/\lambda = n\pi$ ($n = 0, 1, \dots$). Отсюда следует, что длина волны λ , импульс p и энергия принимают дискретный ряд значений:

$$\lambda_n = 2a/n; \quad p_n = hn/2a; \quad \varepsilon_n = p_n^2/2m = h^2 n^2 / 8a^2 m. \quad (1.34)$$

Расстояние между соседними уровнями энергии

$$\Delta\varepsilon_n = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \frac{h^2}{8a^2m}(2n+1) \quad (1.35.a)$$

тем меньше, чем больше масса частицы и размеры a – области ее движения. Когда масштабы области велики, разность $\Delta\varepsilon_n$ настолько мала, что уровни энергии образуют практически непрерывный спектр. Такая же тенденция имеет место и для любых частиц с большой, макроскопической массой. Относительное расстояние между уровнями энергии

$$\frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n}{\varepsilon_n} = \frac{(2n+1)}{n^2} \quad (1.35.б)$$

при $n \gg 1$ быстро убывает с ростом n , так что дискретный характер энергетического спектра сглаживается. Закономерности, отмеченные при движении частицы в потенциальном ящике, имеют общий характер.

Для перехода к классической механике требуется выполнение неравенств

$$n \gg 1, \quad a \gg \lambda. \quad (1.36)$$

Из формулы де Бройля ($\lambda = h/p$) ясно, что такой переход (обращение в нуль длины волны) происходит, когда постоянная Планка стремится к нулю. При $h = 0$ исключаются все квантовые эффекты, а именно: волновые свойства, квантование энергии, импульса и других величин.

Если считать h малой, но отличной от нуля величиной, волновые свойства проявляются очень слабо, можно считать, что частицы движутся по таким же траекториям как в классической механике. Однако квантование состояний все еще проявляется в том, что оказываются возможными не все, а только некоторые из классических траекторий. Такое приближение называется *квазиклассическим*. Число возможных квантовых состояний между p_n и $p = 0$, согласно (1.34), равно n . Стационарными состояниями системы могут быть только такие, для которых площадь S_n в фазовом пространстве удовлетворяет условию

$$S_n = \oint p dx = \int_0^a p dx - \int_a^0 p dx = 2 \int_0^a p dx = 2p_n a = hn. \quad (1.37)$$

Каждому возможному состоянию в квазиклассическом приближении соответствует клетка фазового пространства, имеющая площадь h (а не точка, как в классической механике!).

Полученные результаты имеют общий характер и могут быть перенесены на систему с произвольным числом степеней свободы. Вновь обратимся к поведению свободной частицы в ящике с идеально отражающими стенками, имеющем форму куба с ребром a . Поскольку движения во всех трех направлениях независимы и равноправны, для каждой из компонент импульса можно записать:

$$|p_x| = \frac{hn_1}{2a}; \quad |p_y| = \frac{hn_2}{2a}; \quad |p_z| = \frac{hn_3}{2a},$$

где n_j – квантовые числа, принимающие ряд целых значений. Энергия частицы

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad (1.38)$$

не зависит от значения каждого из n_j в отдельности. Поэтому одному и тому же значению энергии отвечает несколько состояний (различных сочетаний чисел n_j). Такие состояния называют *вырожденными*. Их число носит название *кратности вырождения* или *статистического веса*. Фазовое пространство частицы имеет шесть измерений, распадается на три подпространства двух измерений (координаты и импульсы), отвечающие движению вдоль одной оси. Очевидно, что каждому состоянию (тройке чисел n_1, n_2 и n_3) соответствует элементарный объем фазового пространства h^3 .

В общем случае произвольной системы, имеющей F степеней свободы, при переходе к квазиклассическому приближению ее движение рассматривается так же, как в классической механике, но при условии: *каждому квантовому состоянию системы с F степенями свободы соответствует ячейка в ее фазовом пространстве, имеющая объем h^F .*

Определим число квантовых состояний $\Omega(\varepsilon)d\varepsilon$ в интервале энергии между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Поскольку для свободной частицы в кубическом ящике каждому состоянию отвечает объем h^3 , то искомое число состояний равно соответствующему объему фазового пространства, деленному на h^3 . В квазиклассическом приближении квантовые скачки малы, можно считать энергию и импульс частицы изменяющимися почти непрерывно. Это дает основание воспользоваться выражением классической механики для объема фазового пространства (1.18) и (1.19) и определить число состояний:

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{h^3} \cdot \frac{\partial \gamma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \frac{4\pi V \sqrt{2m\varepsilon}}{h^3} d\varepsilon. \quad (1.39)$$

Заметим, что при больших значениях ε (больших квантовых чисел) число состояний, отвечающих даже очень малому интервалу $\Delta\varepsilon = d\varepsilon$, оказывается огромным. Эта величина практически не очень отличается от своего классического предела – бесконечности ($h \rightarrow 0!$). Последняя формула обобщается на случай систем с F степенями свободы:

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{h^F} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad (1.40)$$

где $d\Gamma$ выражается формулой (1.15). Величина $\Omega(\varepsilon)$ имеет смысл плотности числа состояний, отнесенных к единичному интервалу изменения энергии. Если система состоит из нескольких независимых частей, то ее число состояний равно

$$\Omega = \prod_i \Omega_i, \quad (1.41)$$

где произведение \prod_i берется по всем ее составным частям. Это свойство следует из определения фазового объема сложной системы $d\Gamma = \prod_i d\Gamma_i$.

Для полной характеристики состояния элементарной частицы, помимо трех квантовых чисел, необходимо указать еще одно квантовое число. Большая часть частиц наряду с моментом количества движения в пространстве обладает

дополнительным, собственным моментом количества движения, не связанным с пространственным перемещением. Он получил название *спинового момента*, или, коротко, *спина*. Проекция спина на произвольную, выделенную в пространстве координатную ось может иметь одинаковые по модулю как положительное, так и отрицательное значения. В отсутствие магнитного поля энергия частицы не зависит от ориентации спина. Наличие спиновой переменной увеличивает вырождение каждого энергетического уровня, и число квантовых состояний с заданной энергией возрастает.

Квантовые частицы делятся на два класса: *фермионы* и *бозоны*. К фермионам относятся частицы с полуцелым спином $S = \hbar(2n + 1)/2$ ($n = 0, 1, \dots$). Это электроны, протоны, нейтроны, позитроны и др. Другой класс элементарных частиц – бозоны обладают нулевым или целым спином $S = n\hbar$ (фотоны, π - и К-мезоны). Принадлежность сложной частицы к соответствующему типу определяется ее суммарным спином. Если сложная частица составлена из четного числа фермионов (H , H_2 , 4He), она является бозоном, а из нечетного числа фермионов (атом дейтерия, молекула HD) – фермионом.

В коллективе фермионы проявляют ярко выраженное стремление к «уединению». Это вытекает из принципа запрета В. Паули: в заданном квантовом состоянии может находиться не более чем одна частица (речь идет о полном задании квантового состояния, включая спиновую переменную). Если состояние занято фермионом, то никакой другой фермион такого же типа не может в нем находиться. Для ансамбля бозонов никаких ограничений в отношении числа частиц в заданном состоянии не существует. Они могут неограниченно (вплоть до общего числа частиц в системе) заселять одно и то же состояние.

Влияние специфики частиц на свойства коллектива как целого проявится только в том случае, когда элементарные частицы будут «встречаться» друг с другом достаточно часто. Здесь под «встречей»

понимается попадание двух частиц в одно и то же состояние или, по крайней мере, в весьма близкие состояния. Мерой частоты «встреч» служит отношение N/G , где N – число частиц в системе, а G – число различных состояний. При редких встречах $N/G \ll 1$ число различных вакантных состояний много больше микрочастиц, и специфика фермионов и бозонов проявиться не может. Подобные коллективы называют *невыврожденными*, а условие $N/G \ll 1$ – *условием невырожденности*. Для *вырожденных систем* ($N \sim G$) специфика частиц проявляется в полной мере, оказывая значительное влияние на свойства коллектива.

Выврожденные коллективы – это квантовомеханические объекты, так как только у них параметры состояния изменяются дискретно, вследствие чего их число может быть конечным. У классических систем параметры состояния меняются непрерывно, число G бесконечно большое, поэтому они всегда являются невырожденными. Заметим, что невырожденные коллективы могут образовывать и квантовомеханические объекты, если выполняется условие $N/G \ll 1$.

2.9. Классическая теория теплоемкости газа двухатомных молекул

Большая часть веществ в газообразном состоянии существует в виде неоднoатомных молекул, например H_2 , O_2 , HCl , CO , CO_2 , H_2O , NH_4 . Наша задача обобщение полученных в предыдущих разделах результатов на газ многоатомных молекул и, в особенности, на самую простую структуру – двухатомный газ. Многоатомная молекула суть устойчивое образование из двух, трех и большего числа одинаковых или разных атомов. Их особенность – наличие у них *вращательных* и *колебательных степеней свободы*. Считаем, что молекула представляет систему, подчиняющуюся законам классической механики. Поскольку внутреннее движение электронов в атоме нас не будет интересовать, то каждый атом отождествляем материальной точкой.

Моделью двухатомной молекулы может служить миниатюрная гантель, на концах которой находятся бесконечно малые шарики с массами m_1 и m_2 (различными массами атомов). Связь между атомами в молекуле не является абсолютно жесткой. По этой причине возможны следующие виды движения: поступательное (три степени свободы); вращение вокруг двух осей, перпендикулярных оси, соединяющей оба атома (две степени свободы); колебания атомов вдоль линии, их соединяющей. Общая энергия молекулы состоит из суммы энергий соответствующих движений:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{колеб}}.$$

Состояние молекулы определяется заданием шести пространственных координат и шести импульсов. Координаты (x, y, z) относятся к центру инерции, углы θ и φ определяют положение оси молекулы в пространстве, координата q описывает отклонение атомов от равновесного расстояния a . Импульсы, соответствующие этим координатам, равны

$$p_x, p_y, p_z, M_1 = I\omega_1, M_2 = I\omega_2, p_q = \mu\dot{q},$$

где $I = \mu a^2$ – момент инерции, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведенная масса, ω – угловая скорость молекулы. Соответствующее фазовое пространство имеет $2 \cdot (3N) = 12$ измерений. Считая молекулу квазизамкнутой системой, воспользуемся распределением Гиббса:

$$dw = \frac{1}{h^6} \exp \left[- \frac{\varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{колеб}}}{kT} \right] d\Gamma.$$

Элемент фазового пространства двухатомной молекулы может быть представлен в виде

$$d\Gamma = d\Gamma_{\text{пост}} \cdot d\Gamma_{\text{вр}} \cdot d\Gamma_{\text{колеб}},$$

где введены обозначения

$$d\Gamma_{\text{пост}} = dp_x dp_y dp_z dx dy dz;$$

$$d\Gamma_{\text{вр}} = dM_1 dM_2 \sin \theta d\theta d\varphi; \quad d\Gamma_{\text{колеб}} = dp_q dq.$$

Очевидно, что распределение Гиббса распадается на три независимых множителя, соответствующих поступательному, вращательному и колебательному движениям. Каждый из этих видов движения не влияет на другие и может рассматриваться независимо. Применяя теорему о распределении средней энергии по степеням свободы, получим $\bar{\varepsilon}_{\text{пост}} = 3 \cdot kT/2$, $\bar{\varepsilon}_{\text{вр}} = 2 \cdot kT/2$, $\bar{\varepsilon}_{\text{колеб}} = 1 \cdot kT$. Этот результат можно получить через соответствующее распределение Гиббса:

$$\bar{\varepsilon}_j = \int \varepsilon_j dw(\varepsilon_j),$$

учитывая, что, $\varepsilon_{\text{вр}} = (I\omega_1^2 + I\omega_2^2)/2$, $\varepsilon_{\text{колеб}} = p_q^2/2\mu + \mu\omega^2 q^2/2$, где $\omega = \sqrt{\chi/\mu}$ – частота колебаний атомов, связанная с постоянной квазиупругой силы χ . Поступательное движение двухатомной молекулы не отличается от движения одноатомной, поскольку оно сводится к движению центра тяжести системы. Таким образом, суммарное значение средней энергии двухатомной молекулы оказывается равным $\bar{\varepsilon} = 3,5kT$.

Алгоритм такого расчета может быть перенесен на случай многоатомных молекул. Рассмотрим, например, линейную трехатомную молекулу CO_2 с девятью степенями свободы (рис. 2.7). Здесь имеют место следующие виды движения: поступательное (три степени свободы); вращение вокруг двух осей, перпендикулярных оси молекулы (две степени

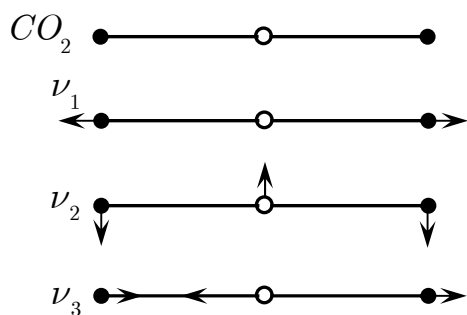


Рис. 2.7

свободы); колебательное движение (четыре степени свободы). Возможные типы колебаний изображены на рис. 2.7, стрелками показаны направления движения в одной фазе колебаний; ν_1 , ν_2 и ν_3 означают их частоты. Два колебания с частотой ν_2 происходят независимо друг от друга

в двух перпендикулярных плоскостях. Средняя энергия линейной трехатомной молекулы складывается из средней энергии указанных видов движения:

$$\bar{\varepsilon} = 3 \cdot kT/2 + 2 \cdot kT/2 + 4kT = 6,5kT.$$

В газе из N молекул его внутренняя энергия и теплоемкость при постоянном объеме имеют значения:

$$E = N\bar{\varepsilon}, \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = N \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T}.$$

В частности, теплоемкости двухатомного и трехатомного газов, соответственно, равны $C_V(2) = 3,5Nk$ и $C_V(3) = 6,5Nk$. Таким образом, теплоемкость идеальных газов оказывается не зависящей от температуры и определяется исключительно структурой молекулы.

Приведенные расчеты C_V хорошо совпадают с экспериментальными данными только для одноатомных молекул. У газа многоатомных молекул наблюдается резкое расхождение измеренных и теоретических данных. Кроме того, теплоемкость этих газов зависит от температуры. Общий характер такой зависимости для газа двухатомных молекул иллюстрирует рис. 2.8.

При очень высоких температурах теплоемкость близка к теоретическому значению $C_V = 3,5Nk$. С понижением температуры теплоемкость сначала падает до величины $C_V = 2,5Nk$, т.е. до значения, которое имела бы молекула с абсолютно жесткими связями между атомами (отсутствует

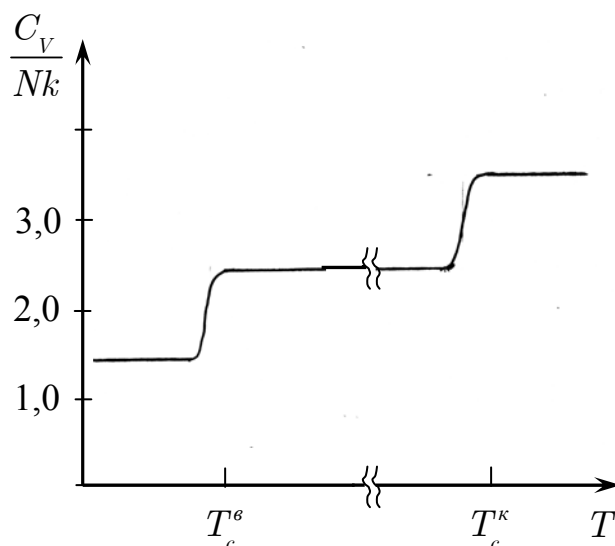


Рис. 2.8

колебательное движение). Дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению теплоемкости до $1,5Nk$, характерному для одноатомного газа, молекулы которого совершают лишь поступательное движение. Таким образом, в процессе уменьшения температуры происходит «вымораживание» степеней свободы молекулы. Исчезновение колебательного и вращательного движений находится в резком противоречии с положением классической механики о равноправности степеней свободы.

2.10. Квантовая теория теплоемкости газа двухатомных молекул

2.10.1. Базовые положения. Энергия молекулы складывается из энергии поступательного движения в пространстве ее центра тяжести, движения электронов, колебания и вращения атомов:

$$\varepsilon_{\text{внутр}} = \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{колеб}} + \varepsilon_{\text{вр}}.$$

Внутреннее движение является квантованным: квантуется не только движение электронов, но и движение атомов внутри молекулы, т.е. колебательное и вращательное движения. Их энергия принимает дискретный ряд значений. При этом оказывается, что расстояние между соседними уровнями энергии электронов в молекуле $\Delta\varepsilon_{\text{эл}}$ гораздо больше расстояния между соседними уровнями энергии колебательного движения $\Delta\varepsilon_{\text{колеб}}$, а последние намного больше, чем расстояния между соседними уровнями энергии вращения $\Delta\varepsilon_{\text{вр}}$: $\Delta\varepsilon_{\text{эл}} \gg \Delta\varepsilon_{\text{колеб}} \gg \Delta\varepsilon_{\text{вр}}$. В первом приближении все три вида движения считаются независимыми друг от друга.

Соседние уровни энергии электронного движения, как и уровни их энергии в атомах, лежат на расстоянии нескольких электрон-вольт, это соответствует температуре в несколько тысяч градусов. Для перевода молекулы с одного уровня электронного движения на другой требуется весьма высокая энергия, как-то: тепловая энергия, соответствующая температуре порядка 10^4 К, освещение светом, удар быстрых электронов и т.п. Как правило, считают, что источники возбуждения электронного движения отсутствуют и молекулы находятся на самом низком энергетическом уровне электронного движения.

Все виды движения являются независимыми, поэтому общее число состояний молекулы с энергией $\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{колеб}} + \varepsilon_{\text{вр}}$ равно произведению чисел состояний соответствующих видов движения:

$$\Omega(\varepsilon) = \Omega(\varepsilon_{\text{пост}})\Omega(\varepsilon_{\text{колеб}})\Omega(\varepsilon_{\text{вр}}).$$

Функцию состояний молекулы также можно представить произведением функции состояний поступательного, колебательного и вращательного движений:

$$\begin{aligned} z &= \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon) = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}}}{kT}} \Omega(\varepsilon_{\text{пост}}) \cdot \sum e^{-\frac{\varepsilon_{\text{колеб}}}{kT}} \Omega(\varepsilon_{\text{колеб}}) \cdot \sum e^{-\frac{\varepsilon_{\text{вр}}}{kT}} \Omega(\varepsilon_{\text{вр}}) = (2.43) \\ &= z_{\text{пост}} \cdot z_{\text{колеб}} \cdot z_{\text{вр}}. \end{aligned}$$

Поскольку молекулы являются независимыми и тождественными частицами, функция состояний всего газа, содержащего N молекул, может быть записана в виде

$$Z = \frac{1}{N!} z^N = \frac{1}{N!} (z_{\text{пост}})^N (z_{\text{колеб}})^N (z_{\text{вр}})^N.$$

Отсюда находятся выражения для термодинамических потенциалов и теплоемкости. В частности, для свободной (F), внутренней (E) энергии и теплоемкости (C_V) имеем (см. раздел 3.7)

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = -kT \ln \frac{z^N}{N!} = -kT \ln z_{\text{пост}}^N - kT \ln z_{\text{колеб}}^N - kT \ln z_{\text{вр}}^N = \\ &= F_{\text{пост}} + F_{\text{колеб}} + F_{\text{вр}}; \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} = E_{\text{пост}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{вр}}; \quad (2.45)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V^{\text{пост}} + C_V^{\text{колеб}} + C_V^{\text{вр}}. \quad (2.46)$$

Таким образом, термодинамические потенциалы и параметры газа многоатомных молекул представляются суммой слагаемых, отвечающих одному из независимых видов движения.

2.10.2. Функция состояний и энергия колебаний. Двухатомную молекулу можно рассматривать как квантовый линейный гармонический осциллятор с энергией $\varepsilon_{\text{колеб}} = h\nu \left(n + 1/2 \right)$. Все его уровни энергии невырожденные, т.е. $\Omega(\varepsilon_{\text{колеб}}) = 1$. Суммируя бесконечно убывающую геометрическую прогрессию (2.43), находим

$$z_{\text{колеб}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu(n+1/2)}{kT}} = e^{-h\nu/2kT} \left[1 - e^{-h\nu/kT} \right]^{-1}. \quad (2.47)$$

Колебательная функция состояний зависит от отношения $h\nu/kT$. Если выразить $h\nu$ в энергетических единицах $h\nu = kT_c^\kappa$ через характеристическую температуру колебательного движения, то

$$z_{\text{колеб}} = e^{-T_c^\kappa/2T} \left[1 - e^{-T_c^\kappa/T} \right]^{-1}. \quad (2.48)$$

Вычисления средней энергии колебаний двухатомной молекулы дают

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_{\text{колеб}} &= kT^2 \frac{\partial \ln z_{\text{колеб}}}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{e^{-T_c^\kappa/2T}}{1 - e^{-T_c^\kappa/T}} = \\ &= \frac{kT_c^\kappa}{2} \cdot \frac{e^{T_c^\kappa/2T} + e^{-T_c^\kappa/2T}}{e^{T_c^\kappa/2T} - e^{-T_c^\kappa/2T}} = \frac{kT_c^\kappa}{2} \operatorname{cth} \frac{T_c^\kappa}{2T}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Отсюда находим внутреннюю энергию и теплоемкость всего газа, связанную с колебательным движением его N молекул (2.45), (2.46):

$$E_{\text{колеб}} = N\bar{\varepsilon}_{\text{колеб}} = \frac{NkT_c^\kappa}{2} \operatorname{cth} \frac{T_c^\kappa}{2T}; \quad (2.50)$$

$$C_V^{\text{колеб}} = Nk \left(\frac{T_c^\kappa}{2T} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \left(T_c^\kappa / 2T \right)}. \quad (2.51)$$

Они оказываются сложными функциями температуры T и собственной частоты ($\nu = \sqrt{\chi/\mu}/2\pi$, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$). Рассмотрим асимптотику этих функций при высоких ($T \gg T_c^\kappa$) и низких ($T \ll T_c^\kappa$) температурах. В первом случае экспоненциальную функцию можно разложить в ряд и ограничиться первыми членами разложения:

$$E_{\text{колеб}} \cong NkT; \quad C_V^{\text{колеб}} \cong Nk. \quad (2.52)$$

При низких температурах ($e^{T_c^\kappa/2T} \gg 1$):

$$E_{\text{колеб}} \cong \frac{NkT_c^\kappa}{2} + NkT_c^\kappa e^{-T_c^\kappa/T}; \quad (2.53)$$

$$C_V^{\text{колеб}} \cong Nk \left(\frac{T_c^\kappa}{T} \right)^2 e^{-T_c^\kappa/T}. \quad (2.54)$$

Формулы (2.52) дают классические значения энергии и теплоемкости (раздел 2.9.1). При понижении температуры энергия колебаний стремится к постоянному пределу $\lim_{T \rightarrow 0^\circ K} E(T) = E_0 = NkT_c^\kappa/2 = Nh\nu/2$, получившему название *нулевая энергия* (энергия нулевых колебаний). Существование нулевой энергии – характерная особенность квантового движения, где понятие полного покоя частицы лишено физического смысла.

При высоких температурах размер квантовых ступенек $\Delta\varepsilon = h\nu = kT_c^\kappa$ оказывается малым по сравнению с тепловой энергией, так что энергию осциллятора можно считать изменяющейся непрерывно, как у классического

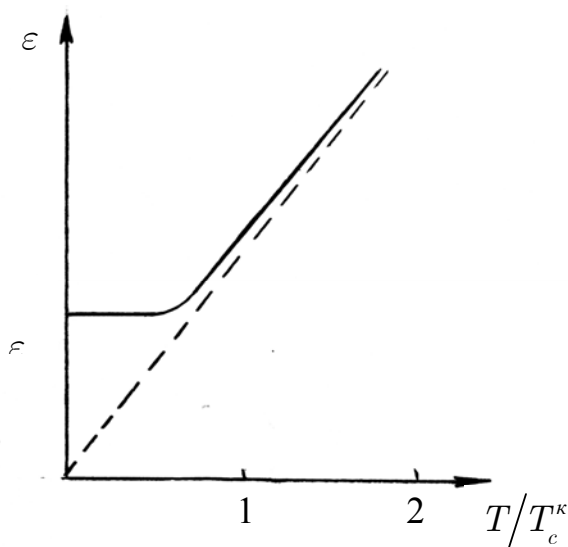


Рис. 2.9

осциллятора. При низких температурах осциллятор находится в нормальном состоянии и теплового возбуждения недостаточно для перевода его в верхние возбужденные состояния. Из температурной зависимости энергии осциллятора (2.49) (рис. 2.9) видно, что в области $T \cong T_c^\kappa$ происходит плавный переход между предельными значениями $E_{\text{колеб}}$, определяемыми

формулами (2.52) и (2.53).

Теплоемкость также плавно убывает с падением температуры от ее классического значения (2.52) до нуля. В квантовой модели исчезновение колебательной теплоемкости, «замораживание» колебаний происходит самым непосредственным и естественным образом. При низких температурах частота

ν оказывается по сравнению с kT/h очень большой. Ей соответствует большая жесткость связи обоих атомов. С понижением температуры рост относительной жесткости приводит к тому, что колебания постепенно прекращаются.

В таблице А приведены значения характеристических температур колебаний различных молекул. Все они значительно выше комнатной температуры, которая соответствует предельному случаю $T \ll T_c^k$. Поэтому

колебательная теплоемкость большинства молекул при комнатной температуре весьма мала; колебательное движение заморожено.

Таблица А

Молекула	$T_c^k, 1000\text{K}$
H_2	6,0
N_2	3,34
O_2	2,32
CO	3,07
HCl	4,14
HBr	3,7
HJ	3,2

2.10.3. Функция состояний и энергия вращений. Если пренебречь изменением момента инерции молекулы из-за колебаний, то ее можно рассматривать как твердый ротатор, вращающийся вокруг центра тяжести, с моментом инерции $I = \mu a^2$ и энергией

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1); \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.55)$$

Каждое состояние с энергией $\varepsilon_{\text{вр}}(j)$, отвечающее значению вращательного квантового числа j , оказывается $(2j+1)$ -кратно вырожденным. Поэтому функция состояний вращательного движения имеет вид

$$z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-T_c^b j(j+1)/T}, \quad (2.56)$$

где $T_c^b = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$ – характеристическая температура вращательного движения.

Их значения для некоторых двухатомных молекул приведены в таблице В.

В отличие от характеристической температуры колебательного движения T_c^k температура для вращения чрезвычайно мала ($T_c^b \ll T_c^k$) и лежит значительно ниже точки конденсации газа при нормальном давлении. Исключения составляют молекулы водорода H_2 и дейтрона D_2 , у которых T_c^b выше, чем температура конденсации соответствующего газа. Это обусловлено малостью

Таблица В

Молекула	T_c^b , К
H_2	85,4
D_2	43
N_2	2,85
O_2	2,07
HCl	15,1

их моментов инерции ($I_{H_2} = \frac{m_H a^2}{2}$ и $I_{D_2} = \frac{m_D a^2}{2}$), где m_H и m_D – массы протона и дейтрона, а a – расстояние между ними в молекуле.

Поэтому для всех молекул, кроме H_2 и D_2 , можно считать, что расстояния между соседними уровнями энергии вращения малы по сравнению с тепловой энергией. Иначе говоря, для тяжелых молекул температура выше 30 К является высокой, $T_c^b/T \ll 1$, и суммирование по отдельным уровням энергии (2.56) можно заменить интегрированием:

$$z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-T_c^b j(j+1)/T} \cong \int_0^{\infty} e^{-T_c^b j(j+1)/T} d[j(j+1)] = \frac{T}{T_c^b} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}. \quad (2.57).$$

В следующем приближении функцию состояний можно вычислить по известной формуле суммирования Эйлера [см. А. Гельфонд, Исчисление конечных разностей. – М.: Гостехиздат, 1952. – С. 343]:

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) \cong \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0).$$

Поскольку $f(0) = 1$, $f'(0) = 2 - T_c^b/T$, $f'''(0) = -12 T_c^b/T$, то

$$z_{\text{вр}} \cong \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} + \left(\frac{1}{3} + \frac{h^2}{15 \cdot 8\pi^2 I k T} \right).$$

Выражение в скобках представляет квантовую поправку к классическому значению $z_{\text{вр}}$. Видно, что эта поправка мала при $T > T_c^{\text{B}}$ и быстро убывает с ростом T . Поэтому в области температур $T > 20$ К квантовые поправки к $z_{\text{вр}}$ у всех молекул, кроме самых легких, играют весьма незначительную роль.

При *низких температурах* ($T \ll T_c^{\text{B}}$) в сумме (2.56) следует оставить лишь первые, самые большие слагаемые:

$$z_{\text{вр}} \cong 1 + 3e^{-2T_c^{\text{B}}/T}. \quad (2.58)$$

Определим теперь *термодинамические потенциалы*, связанные с вращательным движением. Для внутренней и свободной энергий газа двухатомных молекул при *высоких* ($T \gg T_c^{\text{B}}$) температурах находим

$$\begin{aligned} E_{\text{вр}} &= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_{\text{вр}} \cong NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(T/T_c^{\text{B}}) = NkT; \\ F_{\text{вр}} &= -NkT \ln z_{\text{вр}} \approx NkT \ln(T_c^{\text{B}}/T). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Соответственно, вращательные теплоемкость и энтропия имеют классические значения:

$$C_V^{\text{вр}} \cong \left(\frac{\partial E_{\text{вр}}}{\partial T} \right)_V \cong Nk; \quad S^{\text{вр}} = -\left(\frac{\partial F_{\text{вр}}}{\partial T} \right)_V \cong Nk - NkT \ln(T_c^{\text{B}}/T). \quad (2.60)$$

В области низких температур ($T \ll T_c^{\text{B}}$):

$$\begin{aligned} E_{\text{вр}} &= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln\left(1 + 3e^{-2T_c^{\text{B}}/T}\right) \cong 6NkT_c^{\text{B}} e^{-2T_c^{\text{B}}/T}; \\ F_{\text{вр}} &= -NkT \ln\left(1 + 3e^{-2T_c^{\text{B}}/T}\right) \cong -3NkT e^{-2T_c^{\text{B}}/T}; \end{aligned} \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned} C_V^{\text{вр}} &= 12Nk \left(T_c^{\text{B}}/T\right)^2 e^{-2T_c^{\text{B}}/T}; \\ S^{\text{вр}} &= 3Nk \left(1 + 2T_c^{\text{B}}/T\right) e^{-2T_c^{\text{B}}/T}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Для практических вычислений термодинамических величин нужно знать только одну молекулярную постоянную – момент инерции молекулы I . Значение ее для большинства двухатомных молекул известно из

спектроскопических данных, в частности, из вращательных инфракрасных спектров.

Вращательная энергия, теплоемкость и энтропия при очень низких температурах экспоненциально убывают. Температурные зависимости теплоемкостей вращательного и колебательного движений имеют одинаковый характер: при высоких температурах они стремятся к классическому значению, а при низких стремятся к нулю в полном соответствии с требованием третьего начала термодинамики. Однако понятие высокой и низкой температуры для вращения и колебания оказываются в высокой степени различными – для колебаний комнатная температура, как правило, должна считаться низкой, для вращения – высокой.

При высоких температурах ($T > T_c^k$) двухатомная молекула совершает все виды движения, их энергия определяет суммарную теплоемкость газа. В процессе понижения температуры вблизи характеристических значений T_c^k и T_c^b энергия и теплоемкость сначала колебательного, а затем вращательного движения стремятся к нулю, происходит вымораживание таких движений. При очень низких температурах ($T < T_c^b$) двухатомная молекула ведет себя как одноатомная с тремя степенями свободы поступательного движения. Здесь теплоемкости газов из двухатомных и одноатомных молекул совпадают. Вымораживание колебательного и вращательного видов движения и объясняет ступенчатый характер температурной зависимости суммарной теплоемкости (рис. 2.8).

Алгоритмы анализа многоатомных и двухатомных молекул подобны. Функция состояний в обоих случаях представляется произведением трех сомножителей, ответственных за поступательное, вращательное и колебательное движения. Такой подход оправдан, когда можно пренебречь влиянием колебаний на вращение молекулы. Функция состояния поступательного движения ничем не отличается от вычисляемой ранее. Определенные трудности возникают при вычислении функции состояний

внутреннего движения у многоатомных молекул. Это обусловлено, в частности, их сложной структурой, наличием в общем случае трех моментов инерции, увеличением числа колебательных степеней свободы.