**Лекция 5 Сумма по состояниям системы**

**Цель: Дать понятие о молекулярной сумме по состоянию**

Рассматривая состояние системы в целом, как функцию состояния составляющих её частиц (молекул), необходиморазличать два случая. В первом свойства системы зависят, как полагают, от того, какие именно отдельные частицы обладают теми или иными характеристиками, т.е. в этом случае частицы считаются различимыми одна от другой. Во втором случае свойства системы зависят только от числа частиц, распределенных в группы по признаку обладания упомянутыми характеристиками. Сами же частицы в этом случае неразличимы.

Если система состоит из одинаковых частиц (первый случай), каждая из которых обладает одинаковым рядом энергетических состояний, то такая система называется *системой Максвелла-Больцмана***.**

Если обозначить состояния *N* индивидуальных частиц индексами *i1, i2, …, iN*, то при отсутствии взаимодействия между ними энергия системы выразится соотношением

**. (1)

При этом каждое заданное значение индексов *i1, i2, …, iS, …, iN* соответствовало бы отдельному состоянию системы в целом. Сумма по состояниям системы в этом случае запишется в виде

*F = *, (2)

где суммирование производится по всем возможным значениям *i1, i2, …, iN*.

Выражение для *F* можно упростить, разложив на произведение множителей вида , так как набор энергетических состояний для всех молекул одинаков. Таким образом,

*F = *, (3)

где *εi* – энергетические состояния единственной молекулы; *Zмол* – молекулярная сумма по состояниям.

Таким образом, *сумма по состояниям* иногда её называют *статистической суммой* или *статистическим интегралом* – это нормирующий множитель функции распределения канонического ансамбля.

При суммировании в уравнении (3) каждое допустимое *i*-е микросостояние считается отдельно. Однако эти допустимые *i*-е состояния, по которым проводится суммирование в (3), зависят от статистики, которой подчиняются частицы системы. Множества допустимых состояний в статистике Бозе-Эйнштейна или статистике Ферми-Дирака будут более узкими, чем в полной квантовой статистике Больцмана. Поэтому вполне естественно, что при вычислении *Zмол* во всех трех статистиках получаются существенно разные результаты. Если уровни энергии вырождены, то при суммировании в (3) появятся одинаковые слагаемые, причем, если уровень энергии *Ei* вырожден *gi*-кратно, появятся *gi* одинаковых слагаемых вида *exp *. Поэтому выражение (3) можно записать в виде

*Z = *, (4)

в котором суммирование производится не по микросостояниям *i*, а по уровням энергии *Ei*.

Иногда сумму по состояниям для системы, состоящей из одинаковых частиц, определяют через интеграл по пространству координат и импульсов (отсюда и название этого интеграла – «статистический интеграл»). Если известна функция Гамильтона системы *H (p, q)*, то сумму по состояниям определяют следующим образом:

*Z (T, V, N) =*, (5)

где интеграл берется по координатам и импульсам всех *N* частиц. Здесь *h* = 6,63⋅10 -34 Дж⋅с – постоянная Планка. Множитель перед интегралом учитывает неразличимость частиц и квантовый принцип неопределенности. Интеграл (2) имеет 6*N* и размерность (координата⋅импульс)3N. Сама статистическая сумма безразмерна.

Главное свойство суммы по состояниям заключается в том, что *она содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе*. Если каким-либо образом (аналитически или численно) удалось вычислить сумму по состояниям системы, то можно рассчитать все термодинамические функции и найти уравнение состояния этой системы. Таким образом, основная задача статистической термодинамики сводится к расчету сумм по состояниям термодинамических систем.

Остановимся вкратце на свойствах суммы по состояниям.

1. Сумма по состояниям – безразмерная величина. Она зависит от температуры, объема и числа частиц: *Z = Z (T, V, N)*. От температуры она зависит явным образом, а от объема и числа частиц зависят уровни энергии: *Ei = Ei (V, N)*. Кроме того, сумма по состояниям зависит от молекулярной массы вещества и характера движения молекул (момента инерции молекул, частоты собственных колебаний атомов в молекуле и др.).
2. Сумма по состояниям – не абсолютная величина: она определена с точностью до постоянного множителя, который зависит от выбора точки отсчета энергии. Если сдвинуть точку отсчета, т.е. изменить все уровни энергии на одну и ту же величину: *Ei → Ei + ε*, то все больцмановские множители увеличатся (или уменьшатся) в одно и то же число раз, и во столько же раз изменится сумма по состояниям:

*Z → Z⋅*. (6)

Обычно за точку отсчета принимают энергию системы при абсолютном нуле, *Uo*.

1. При *Т → 0* все больцмановские множители стремятся к нулю за исключением того, который соответствует нижнему уровню энергии, поэтому сумма по состояниям стремится к статистическому весу этого уровня:

*lim Z (T) = go*. (7)

T → 0

При низких температурах вклад в сумму по состояниям вносят только уровни с небольшой энергией (*Е ~ kT*).

1. При *Т → ∞* все экспоненты, входящие в уравнение (1), стремятся к 1, поэтому сумма по состояниям стремится к сумме статистических весов всех уровней:

*lim Z (T) = *, (8)

T → 0

которая может быть конечной или бесконечной в зависимости от числа уровней энергии. Пример системы с конечным пределом суммы по состояниям – ядерные спины в кристаллах *LiF*, находящихся во внешнем магнитном поле.

1. Сумма по состояниям – монотонно возрастающая функция температуры. Это следует из того, что производная , рассчитанная из уравнения (3), положительна при любых температурах.
2. Если систему можно разбить на две независимые друг от друга подсистемы так, что каждый уровень энергии можно представить в виде суммы: *Ei =Ei1 + Ei2,* то сумма по состояниям разбивается на сомножители (т.е. факторизуется): *Z = Z1⋅ Z2*, где функции *Z1* и *Z2* определены выражением (3), но суммирование в нем распространяется только на уровни энергии данной подсистемы. Это свойство называется *мультипликативностью*, т.е. возможность представления суммы по состояниям в виде произведений, если система состоит из независимых частей.
3. Главное свойство суммы по состояниям – её связь с термодинамическими функциями.

Сумма по состояниям играет большую роль в статистической термодинамике, так как она связывает между собой микроскопические свойства отдельных молекул, т.е. дискретные уровни энергий, моменты инерции, дипольные моменты и т.п. с макроскопическими свойствами вещества, т.е. с внутренней энергией, энтропией, теплоемкостями и т.п.

Рассмотрим пример, показывающий, как следует пользоваться формулами (3) и (4). Пусть уровень с энергией *Eо* вырожден однократно, уровень *E1* – трехкратно, уровень *E2* – пятикратно и т.д. (в данном примере приводятся в отличие от реального случая малые значения статистических весов). При применении формулы (3) будем иметь

*Z = *

*+ + …* .

Такие же результаты получатся и с помощью формулы (4):

*Z =  + …*.

Сумма по состояниям частицы. Вычисление *Z* в общем случае оказывается делом весьма сложным. Простое выражение для *Z* получается для сравнительно несложных систем, например, осцилляторов или идеального газа при очень низких температурах и не очень высоких плотностях. Тогда сумму по состояниям *Z* можно выразить через так называемую *сумму по состояниям частицы*.

Литература

1. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики, Алматы. 2011. 105 с.
2. Оспанова А.К. и др. Теории и проблемы физической химии. Алматы. 2021. С. 198

**Лекция 8**

Известно, что полная энергия молекулы может быть распределена между отдельными её видами: поступательной, вращательной, колебательной и электронной. Все эти виды энергии в общем случае дискретны. Расстояния между электронными уровнями энергии составляют 1-5 эВ (10 000-50 000 см -1), между колебательными – 0,1-0,4 эВ (1000-4000 см -1), между вращательными -10-100 см -1 (1 см -1/молекула = 11,972 Дж/моль). Квантование поступательных степеней свободы зависит от объема системы, и для объемов около 1 см3 расстояния между уровнями настолько малы, что распределение уровней можно считать непрерывным. Если объем мал (наночастицы), то расстояние между уровнями энергии поступательного движения могут быть сопоставимы с вращательными и колебательными квантами энергии.

Для многих целей достаточно хорошим приближением является предположение о независимости отдельных видов энергии молекулы. В этом случае полная энергия *i*-го уровня представляет собой сумму отдельных видов энергии, а статистическая сумма представляет собой произведение статсумм, соответствующих отдельным типам движения:

*Ei = Ei пост + Ei вр + Ei кол + Ei Эл*, (1)

*Z = Zпост Zвр Zкол Zэл Zяд.сп*. (2)

В последнее выражение добавлена статсумма *Zяд.сп*, связанная с ядерным спиновым вырождением системы.

Если за начало отсчета выбрать значение, соответствующее наинизшему энергетическому состоянию, то статсумма отдельного вида движения будет характеризовать число уровней энергии, заселенных при данной температуре. Полная статсумма будет характеризовать полное число уровней энергии, заселенных при данной температуре.

Рассмотрим выражения для статсумм отдельных видов энергии.

*Поступательная статсумма*. При вычислении суммы по состояниям поступательного движения идеального газа молекула рассматривается как частица, обладающая только массой и способностью перемещаться в пространстве.

Энергия ничем не ограниченного поступательного движения, вообще говоря, не квантуется, т.е. может изменяться непрерывно. Этим данный вид движения отличается от других, имеющих периодический характер, - колебание, вращение и др. Поэтому *Zпост* следует вычислять путем интегрирования, но не суммирования. Однако можно показать, что поступательное движение, ограниченное по своей протяженности, приобретает как бы свойства периодического, и его энергия может принимать только определенные дискретные значения. Рассмотрим простейшую квантовомеханическую задачу – частицу в потенциальном ящике или, как говорят, просто частицу в ящике.

Представим частицу, например молекулу газа, движущуюся в прямоугольном ящике с размерами *lx, ly* и *lz*. Следует отметить, что свойства такой системы как частица – ящик таковы, что потенциальная энергия частицы *Епот (х, у, z)* внутри ящика постоянна и может быть принята равной нулю. На границах же ящика потенциальная энергия частицы, как считается, возрастает до бесконечности, что означает фактическую невозможность выхода частицы за пределы ящика.

В квантовой механике постулативно принимается, что состояние микросистемы (электрона, атома, молекулы) должно описываться волновым уравнением Шредингера:

* =0*, (3)

где *ψ* - так называемая волновая функция, квадрат которой выражает плотность вероятности нахождения частицы в данной точке пространства;  означает сумму вторых частных производных *ψ* по координатам *х, у, z*, т.е.