

§ 5. Групповые разложения

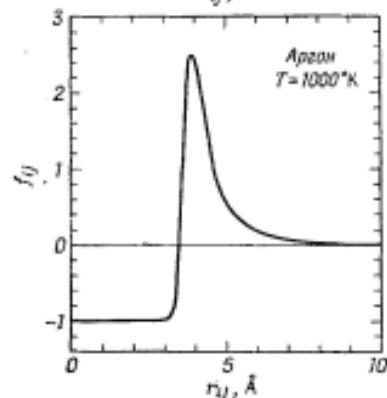
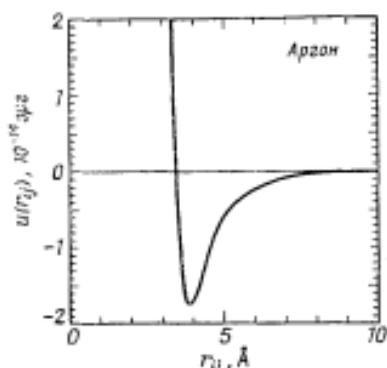
Разложение конфигурационного интеграла. Используя предположение (3.20) о молекулярных взаимодействиях, мы можем записать функцию распределения N молекул в виде

$$F\{N\} = Q_N^N e^{-U/kT} = \\ = Q_N^N \prod_{(ij)} e^{-u(r_{ij})/kT}. \quad (3.22)$$

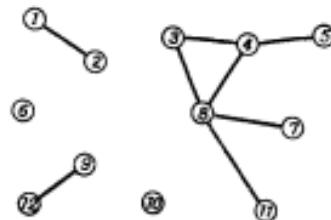
Введем теперь функцию f_{ij} , положив

$$e^{-u(r_{ij})/kT} = 1 + f_{ij}, \\ f_{ij} = e^{-u(r_{ij})/kT} - 1. \quad (3.23)$$

Так как характер изменения потенциала парного взаимодействия $u(r_{ij})$ соответствует верхней кривой на фиг. 56, функция f_{ij} обращается в нуль для r_{ij} , превышающих радиус действия молекулярных сил, и равна -1 в области малых значе-



Ф и г. 56



Ф и г. 57

ний r_{ij} , соответствующих области сильного отталкивания между молекулами. В промежуточной области f_{ij} будет принимать положительные значения. Используя определение функции f_{ij} , легко получить разложение

$$e^{-U/kT} = \prod_{(ij)} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum \sum f_{ij} f_{i'j'} + \dots . \quad (3.24)$$

Разбиение на группы. Общий член разложения (3.24) представляет собой произведение некоторого числа j -функций. Каждый такой член можно представить диаграммой, соединяя линиями молекулы, которым соответствуют функции f_{ij} (фиг. 57). Совокуп-

ность связанных таким образом молекул называется группой. Размер группы определяется числом молекул в ней.

Пусть N молекул объединены в группы, так что имеется m_l групп по l молекул ($l = 1, 2, \dots$)

$$N = \sum_{l=1}^N l m_l, \quad (3.25)$$

и пусть в каждой группе молекулы связаны определенным образом. Полученная таким образом диаграмма соответствует определенному члену в разложении (3.24). Легко видеть, что сумму всех членов (3.24) можно построить теперь следующим образом: 1) выбрать (m_1, m_2, \dots, m_N) всеми возможными способами, не нарушая условия (3.25); 2) объединить молекулы $1, 2, \dots, N$ в группы (m_l групп размера l , $l = 1, 2, \dots$) и 3) связать молекулы в каждой группе всеми возможными способами, не разбивая группу на более мелкие.

Групповой интеграл. Для группы из l молекул групповой интеграл определяется следующим выражением:

$$b_l = \frac{1}{l! V} \int \cdots \int \sum \left(\prod f_{ij} \right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l, \quad (3.26)$$

где суммирование производится по всем возможным соединениям. Для заданного способа разбиения N молекул по группам после осуществления третьего этапа указанной выше процедуры и интегрирования по координатам всех молекул получаем произведение

$$\prod_l (l! V b_l)^{m_l}.$$

Таким образом, интегрирование разложения (3.24) по координатам молекул дает

$$\sum_{\substack{\{m_l\} \\ \sum l m_l = N}} \frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l} m_l!} \prod_l (l! V b_l)^{m_l} = N! \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{(V b_l)^{m_l}}{m_l!}, \quad (3.27)$$

где

$$\frac{N!}{\prod_{l=1}^N (l!)^{m_l} m_l!}$$

есть число всех возможных способов разбиения N молекул на m_l групп размера l ($l = 1, 2, \dots, N$). Суммирование выполняется по всем возможным наборам (m_1, m_2, \dots) при условии

(3.25), т. е.

$$\sum_l lm_l = N.$$

Большая статистическая сумма. Из (3.19) и (3.27) имеем

$$Q_N = \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}, \quad (3.28)$$

$$\sum_{l=1}^N lm_l = N.$$

Рассмотрим большой канонический ансамбль с известным химическим потенциалом μ [абсолютная активность $\lambda = \exp(\mu/kT)$] и вычислим статистическую сумму

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \left\{ \lambda \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} j \right\}^N Q_N. \quad (3.29)$$

Подставим далее (3.28) в (3.29). Так как в большой статистической сумме производится суммирование по N , ограничение, накладываемое на $\{m_l\}$, теперь снимается. Вводя фугативность

$$\zeta = \lambda \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} j, \quad (3.30)$$

получаем из (3.29)

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_l\}} \zeta \sum_{lm_l} \prod_{l=1}^N \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} = \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} (Vb_l \zeta^l)^{m_l} = \\ &= \exp \left\{ V \sum_{l=0}^{\infty} b_l \zeta^l \right\}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Уравнение состояния. С помощью (3.31) находим

$$\frac{P}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l \zeta^l, \quad (3.32)$$

$$N = \lambda \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} = \zeta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \zeta} = V \sum_{l=1}^{\infty} l b_l \zeta^l,$$

или

$$\frac{N}{V} \equiv \frac{1}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l \zeta^l. \quad (3.33)$$

Вириальное разложение. Исключая ζ из (3.32) и (3.33), получаем так называемое вириальное разложение

$$P = \frac{kT}{v} \left[1 - \sum_{s=1}^{\infty} \frac{s}{s+1} \beta_s v^{-s} \right]. \quad (3.34)$$

Постоянные β_s называются неприводимыми групповыми интегралами. Вывод соотношения (3.34) в общем случае весьма сложен, так что мы не приводим его здесь (см. книгу Мейера и Геппнера-Мейера [1]).

ПРИМЕРЫ

1. Используя формулу суммирования Эйлера — Маклорена, получить высокотемпературное разложение вращательной части статистической суммы $r(T)$ (3.8) для гетероядерных двухатомных молекул. Вычислить величину $r(T)$ при $T = 300,4^\circ\text{K}$ для HCl ($\Theta_r = \hbar^2/2Ik = 15,02^\circ\text{K}$) и найти отклонение от классического значения T/Θ_r .

РЕШЕНИЕ

Вращательная часть статистической суммы дается формулой (3.8), т. е.

$$\begin{aligned} r(T) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IkT} \right\} = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\frac{\Theta_r}{T} l(l+1) \right\}. \end{aligned} \quad (1)$$

При высоких температурах $T \gg \Theta_r$, можно использовать формулу суммирования Эйлера — Маклорена (см. [2])

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n) &= \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \\ &+ \frac{1}{720} f''(0) - \frac{1}{30240} f'''(0) + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

[$f(x)$ — функция, аналитическая при $0 < x < \infty$. Полагая $f(x) = (2x+1) \exp \{-x(x+1)\sigma\}$, где $\sigma = \Theta_r/T$, имеем

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = \int_0^{\infty} (2x+1) e^{-x(x+1)\sigma} dx = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} e^{-\xi} d\xi = \frac{T}{\Theta_r} \quad (3)$$