

ливы законы статистической физики и что движение частиц происходит по законам классической механики. Причина расхождений полученных результатов с экспериментальными данными заключается в том, что второе предположение является грубым. Например, учет квантовых особенностей поведения частиц приводит к согласию с опытом даже в простейшей модели твердого тела (см. § 14.4).

## § 20. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ОДНОАТОМНЫХ И ДВУХАТОМНЫХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

### 20.1. Сведение задачи к вычислению статистической суммы по состоянию одной частицы

Анализ данных о теплоемкости двухатомных газов в § 19.2 показал, что классическая статистика приводит к неверным результатам, — следовательно, для решения этой задачи необходимо воспользоваться формулами квантовой статистики. Как обычно, расчет начинается с вычисления статистической суммы (7.6). Верхний предел для энергии положим равным  $\infty$ .

$$Z = \sum_{E=0}^{\infty} \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (20.1)$$

Энергию идеального газа можно представить как сумму энергий отдельных частиц, так как между ними нет взаимодействия. Все возможные состояния газовой системы можно получить, перебирая различные состояния отдельных молекул. Поэтому статистическую сумму (20.1) можно представить в виде произведения статистических сумм, относящихся к отдельным частицам. Покажем это на примере системы из двух молекул.

Статистическая сумма записывается в виде

$$Z = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{-\varepsilon_1 - (\varepsilon - \varepsilon_1)}{kT}}.$$

Если учесть, что

$$\Omega(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_1=0}^{\varepsilon} \zeta_1(\varepsilon_1) \zeta_2(\varepsilon - \varepsilon_1),$$

получим:

$$Z = \sum_{\varepsilon_1=0}^{\infty} \sum_{\varepsilon_2=0}^{\infty} \zeta_1(\varepsilon_1) \zeta_2(\varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}}. \quad (20.2)$$

(В процессе преобразований выполнен переход от суммирования по  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_1$  к суммированию по  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2 = \varepsilon - \varepsilon_1$ .)

Как следствие одинаковости частиц и условий, в которых они находятся,  $\zeta_1(\varepsilon) = \zeta_2(\varepsilon) = \zeta(\varepsilon)$ . Кроме того, молекулы обладают одним и тем же спектром уровней энергии. Отсюда вытекают дальнейшие упрощения выражения (20.2):

$$Z = \left( \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^2.$$

Очевидно, что данный результат будет всегда иметь место, если система состоит из двух одинаковых подсистем. Но в квантовой механике молекулы не просто одинаковые, они тождественны, и поэтому невозможно различить состояния системы, отличающиеся перестановкой частиц по квантовым состояниям. Как следствие тождественности частиц действительное число микросостояний системы при заданных значениях энергий  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  будет вдвое меньше произведения  $\zeta(\varepsilon_1)\zeta(\varepsilon_2)$ . Таким образом,

$$Z = \frac{1}{2} \left( \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^2.$$

Обобщение этого выражения на систему из  $N$  частиц есть

$$Z = \frac{1}{N!} (Z^*)^N; \quad Z^* = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (20.3)$$

Мы видим, что вычисление суммы по состояниям для всей системы в целом сведено к расчету суммы по состояниям одной молекулы ( $Z^*$ ).

## 20.2. Разделение теплоемкости на слагаемые, соответствующие поступательному, колебательному и вращательному движению молекулы

В квантовой механике доказывается, что поступательное движение молекулы как целого может быть отделено от внутреннего движения. Причем полная механическая энергия частицы равна сумме энергий этих двух видов движения:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{внутр}}. \quad (20.4)$$

Соответственно

$$Z^* = Z_{\text{пост}} Z_{\text{внутр}}, \quad (20.5)$$

где

$$\begin{aligned} Z_{\text{пост}} &= \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega_{\text{пост}}(\varepsilon); \\ Z_{\text{внутр}} &= \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega_{\text{внутр}}(\varepsilon). \end{aligned} \quad (20.6)$$

В свою очередь энергия внутреннего движения двухатомной молекулы может быть приближенно представлена в виде суммы энергии движения электронов (при закрепленных ядрах), энергии колебаний ядер и энергии вращения молекулы как единого целого.

Основное и первое возбужденное состояния электронной подсистемы

разделены интервалом порядка нескольких электрон-вольт, что соответствует температуре порядка нескольких десятков тысяч градусов. Если ограничиться достаточно низкими температурами, допустимо полагать, что все молекулы находятся в основном (электронном) состоянии. Поскольку нет переходов между различными электронными состояниями, эту часть внутреннего движения можно не принимать во внимание.

Тогда

$$\epsilon_{\text{внутр}} = \epsilon_{\text{кол}} + \epsilon_{\text{вр}}. \quad (20.7)$$

(Это означает также, что с основным энергетическим уровнем совмещено начало шкалы энергий.)

Теперь

$$Z_{\text{внутр}} = Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{вр}}, \quad (20.8)$$

где

$$\begin{aligned} Z_{\text{кол}} &= \sum_{\epsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \Omega_{\text{кол}}(\epsilon); \\ Z_{\text{вр}} &= \sum_{\epsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \Omega_{\text{вр}}(\epsilon). \end{aligned} \quad (20.9)$$

Собирая вместе все полученные выше данные о статистической сумме, имеем:

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_{\text{пост}} Z_{\text{кол}} Z_{\text{вр}})^N. \quad (20.10)$$

Теплоемкость газа определяется по формуле

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

(см. задачу 3.4). Внутренняя энергия вычисляется через статистическую сумму (см. (14.12)):

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z.$$

Она представляет собой сумму энергий поступательного, колебательного и вращательного движения частиц.

$$U = U_{\text{пост}} + U_{\text{кол}} + U_{\text{вр}}. \quad (20.11)$$

Указанные величины определяются соотношениями

$$U_{\text{пост}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{N!} (Z_{\text{пост}})^N, \quad (20.12)$$

$$U_{\text{кол}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{кол}}, \quad (20.13)$$

$$U_{\text{вр}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{вр}}. \quad (20.14)$$

Соответственно теплоемкость может быть представлена в виде суммы трех величин:

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{вр}}, \quad (20.15)$$

где

$$C_{\text{пост}} = \frac{\partial U_{\text{пост}}}{\partial T}; \quad C_{\text{кол}} = \frac{\partial U_{\text{кол}}}{\partial T}; \quad C_{\text{вр}} = \frac{\partial U_{\text{вр}}}{\partial T}. \quad (20.16)$$

### 20.3. Вычисление теплоемкости, соответствующей поступательному движению

Уровни энергии поступательного движения квазинепрерывны. Поэтому статистическую сумму  $Z_{\text{пост}}$  допустимо заменить интегралом

$$Z_{\text{пост}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\Omega(\epsilon),$$

где  $d\Omega(\epsilon)$  — число квантовых состояний, приходящихся на интервал энергии  $d\epsilon$ .

Если использовать (4.8), то можно перейти к интегрированию по обобщенным координатам и импульсам:

$$Z_{\text{пост}} = \int e^{-\frac{\epsilon(q, p)}{kT}} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^f}.$$

Для поступательного движения  $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$ ,  $f = 3$ . В декартовых координатах это выражение принимает вид

$$Z_{\text{пост}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (20.17)$$

Как легко видеть, (20.17) отличается от уже вычисленного статистического интеграла (16.3) только множителем. Учитывая (16.4), получаем:

$$Z_{\text{пост}} = \left( \frac{m k T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V. \quad (20.18)$$

Если бы расчет производился для одноатомного идеального газа, то на этой формуле выкладка была бы закончена, так как у таких частиц нет внутреннего движения (спин в этом параграфе не принимается во внимание). Применяя ранее найденные выражения (20.12), (20.16), (20.18), получаем:

$$C_{\text{пост}} = \frac{3}{2} kN,$$

что совпадает с классическим результатом. Этого следовало ожидать, так как мы пренебрегли дискретностью уровней энергии и некоторыми другими особенностями квантовых систем.

## 20.4. Вклад в теплоемкость колебаний молекул

При температурах порядка десятков и даже сотен градусов Цельсия колебания молекул являются гармоническими. Поэтому для описания колебательного движения ядер в двухатомной молекуле возьмем в качестве моделирующей системы гармонический осциллятор с частотой  $\omega$ . Уровни энергии одномерного осциллятора не вырождены, т. е.  $\Omega_{\text{кол}}(\varepsilon) = 1$ . Значения энергии определяются правилом квантования:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right); \quad n = 0, 1, \dots$$

Колебательная статистическая сумма равна

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT} \left( n + \frac{1}{2} \right)} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n}{kT}}.$$

Для вычисления применим формулу суммы бесконечной убывающей геометрической прогрессии и получим:

$$Z_{\text{кол}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}. \quad (20.19)$$

Введем обозначение  $\theta = \frac{\hbar\omega}{k}$ . Этот параметр называется характеристической температурой для колебаний молекул. Подставляя  $\theta$  в формулу (20.19), получим:

$$Z_{\text{кол}} = \frac{e^{-\frac{\theta}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\theta}{2T}} - e^{-\frac{\theta}{2T}}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{\theta}{2T}}. \quad (20.20)$$

По формулам (20.13), (20.16), (20.20) находим теплоемкость  $C_{\text{кол}}$ :

$$C_{\text{кол}} = \frac{kN}{4} \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \frac{\theta}{2T}}. \quad (20.21)$$

Очевидно, что теплоемкость  $C_{\text{кол}}$  является сложной функцией от температуры. Исследуем предельные случаи. При  $T \gg \theta \operatorname{sh} \frac{\theta}{2T} \approx \frac{\theta}{2T}$  и

$$C_{\text{кол}} = kN. \quad (20.22)$$

При  $T \ll \theta$

$$\operatorname{sh} \frac{\theta}{2T} \approx \frac{1}{2} e^{\frac{\theta}{2T}} \quad (20.23)$$

и

$$C_{\text{кол}} = kN \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta}{T}}.$$

Обратим внимание, что  $C_{\text{кол}} = 0$  при  $T = 0$ .

Для всех молекул значение  $\theta$  порядка нескольких тысяч градусов. Поэтому при комнатных температурах и ниже колебательная теплоемкость пренебрежимо мала.

## 20.5. Вращательная теплоемкость. Обсуждение результатов расчета теплоемкости двухатомных газов

Исследуем теперь вращательную теплоемкость. Двухатомная молекула подобна квантовому ротатору с постоянным моментом инерции. (Эта модель верна при малой амплитуде колебаний ядер.) Энергия ротатора принимает дискретный ряд значений:

$$\epsilon_j = \frac{\hbar^2}{2M} j(j+1); \quad j = 0, 1, 2, \dots, \quad (20.24)$$

где  $M$  — момент инерции относительно центра масс системы. Уровни энергии вырождены, так как при заданной энергии (и моменте импульса) может быть  $(2j+1)$  состояний с различной проекцией момента импульса:

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2MkT}}. \quad (20.25)$$

Введем характеристическую температуру:  $\theta = \frac{\hbar^2}{2Mk}$ . Значения этой величины порядка десятка градусов Кельвина или меньше (за исключением водорода, для которого  $\theta = 85$  К).

При  $T \ll \theta$  в сумме (20.25) можно оставить только первые два слагаемых, а остальными пренебречь.

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta j(j+1)}{T}} \approx 1 + 3e^{-\frac{2\theta}{T}}. \quad (20.26)$$

Если  $T \gg \theta$ , что обычно и имеет место, уровни энергии можно считать квазинепрерывными, так как интервалы между уровнями оказываются много меньше  $kT$ . В этом случае суммирование приближенно заменяется интегрированием:

$$Z_{\text{вр}} \approx \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta}{T} j(j+1)} dj.$$

Сделаем замену переменных: положим  $x = j(j+1)$ .

Тогда

$$Z_{\text{вр.}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta x}{T}} dx = \frac{T}{\theta}. \quad (20.27)$$

Вычислим теплоемкость  $C_{\text{вр.}}$ , приняв для статистической суммы  $Z_{\text{вр.}}$  значение, найденное по формуле (20.27). Используя формулы (20.14), (20.16), (20.27), получаем  $C_{\text{вр.}} = Nk$ , что совпадает с классическим результатом. Напротив, при низких температурах оба подхода — классический и квантовый — расходятся. При  $T \ll \theta$  статистическая сумма  $Z_{\text{вр.}}$  находится из (20.26) и теплоемкость  $C_{\text{вр.}}$  равна

$$C_{\text{вр.}} = 12Nk \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 e^{-2\frac{\theta}{T}}.$$

При  $T \rightarrow 0$  вращательная теплоемкость экспоненциально стремится к нулю.

Результаты применения квантовой статистики к двухатомным газам находятся в полном соответствии с экспериментальными данными (см. § 19.2). При комнатных температурах основной вклад в теплоемкость газа дает поступательное и вращательное движения молекулы. При понижении температуры вращательная теплоемкость заметно убывает. Вместе с ней уменьшается и общая теплоемкость газа. При низких температурах все внутренние степени свободы «вымерзают». Двухатомный газ имеет такую же теплоемкость, как одноатомный с той же массой молекул. Повышение температуры сверх значений  $\sim 300$  К должно приводить к росту теплоемкости за счет колебательных степеней свободы. При еще больших температурах для легких молекул на увеличении теплоемкости может сказаться колебательно-вращательное взаимодействие и отклонение колебаний от гармонического закона, которые мы здесь не учитываем.

При очень низких температурах теплоемкость, связанная с поступательным движением, должна убывать. В пределе  $T \rightarrow 0$   $C_{\text{пост}} = 0$ . Из данных § 20.3 это не следует. Поступательная теплоемкость остается все время постоянной. Чтобы получить правильный результат, необходимо более последовательно и строго учитывать квантовые особенности поведения частиц: дискретность квантовых состояний, тождественность частиц, для фермионов — еще и действие принципа Паули. Это будет сделано в следующей главе.

### Задачи к главе V

**5.1.** Вычислить термодинамический потенциал одноатомного идеального газа.  
Решение.

Воспользуемся выражением (16.8) для свободной энергии газа:

$$F = -NkT \ln \frac{Ve}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Согласно формуле (13.6) химический потенциал равен