Статистические системы

$\mathbf{A} = a$

$\mathbf{B} = b$

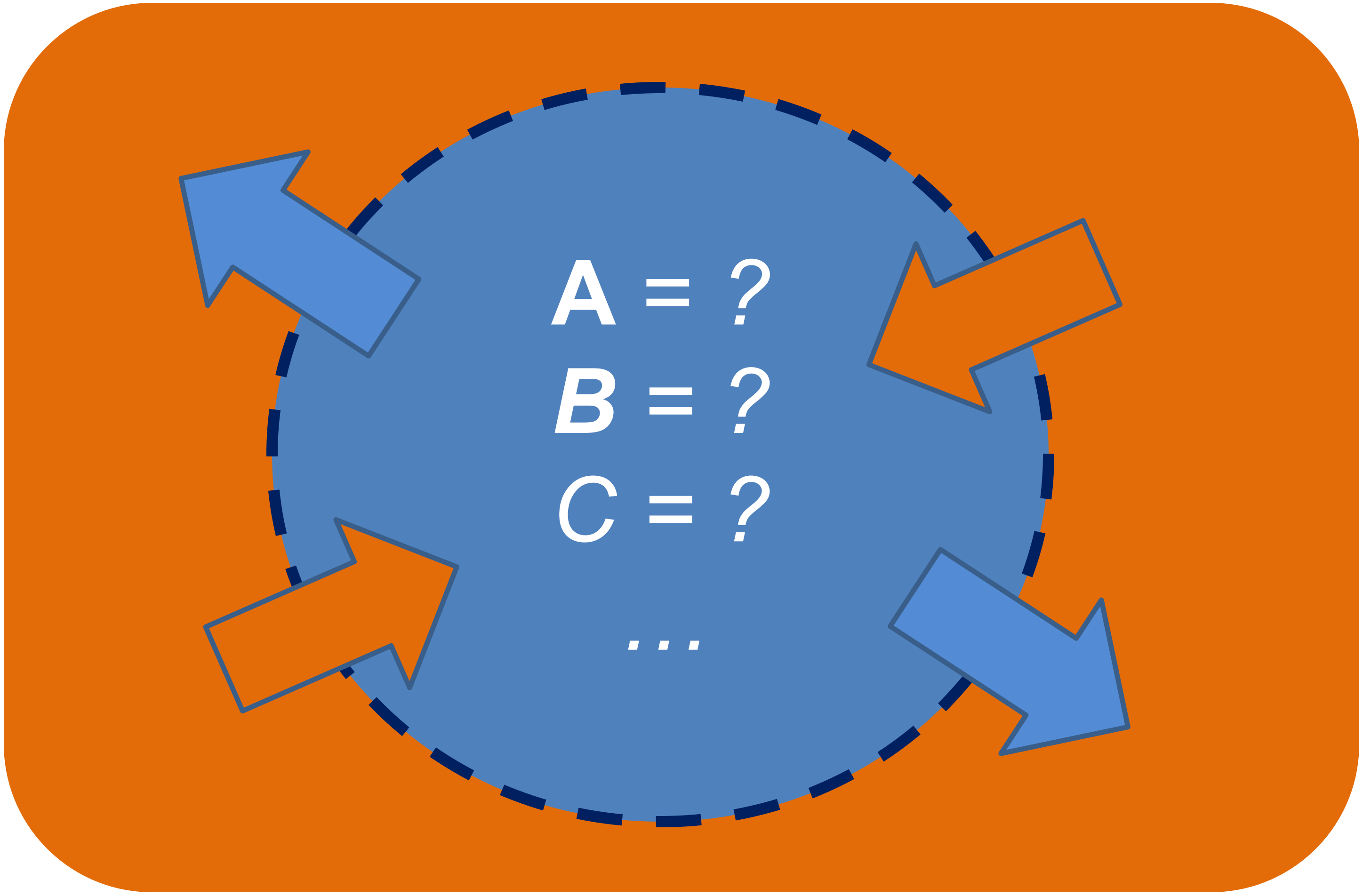
$\mathbf{C} = c$

$\ldots$

Все характеристики системы известны и постоянны во времени

Для получения полного описания достаточно средств квантовой механики

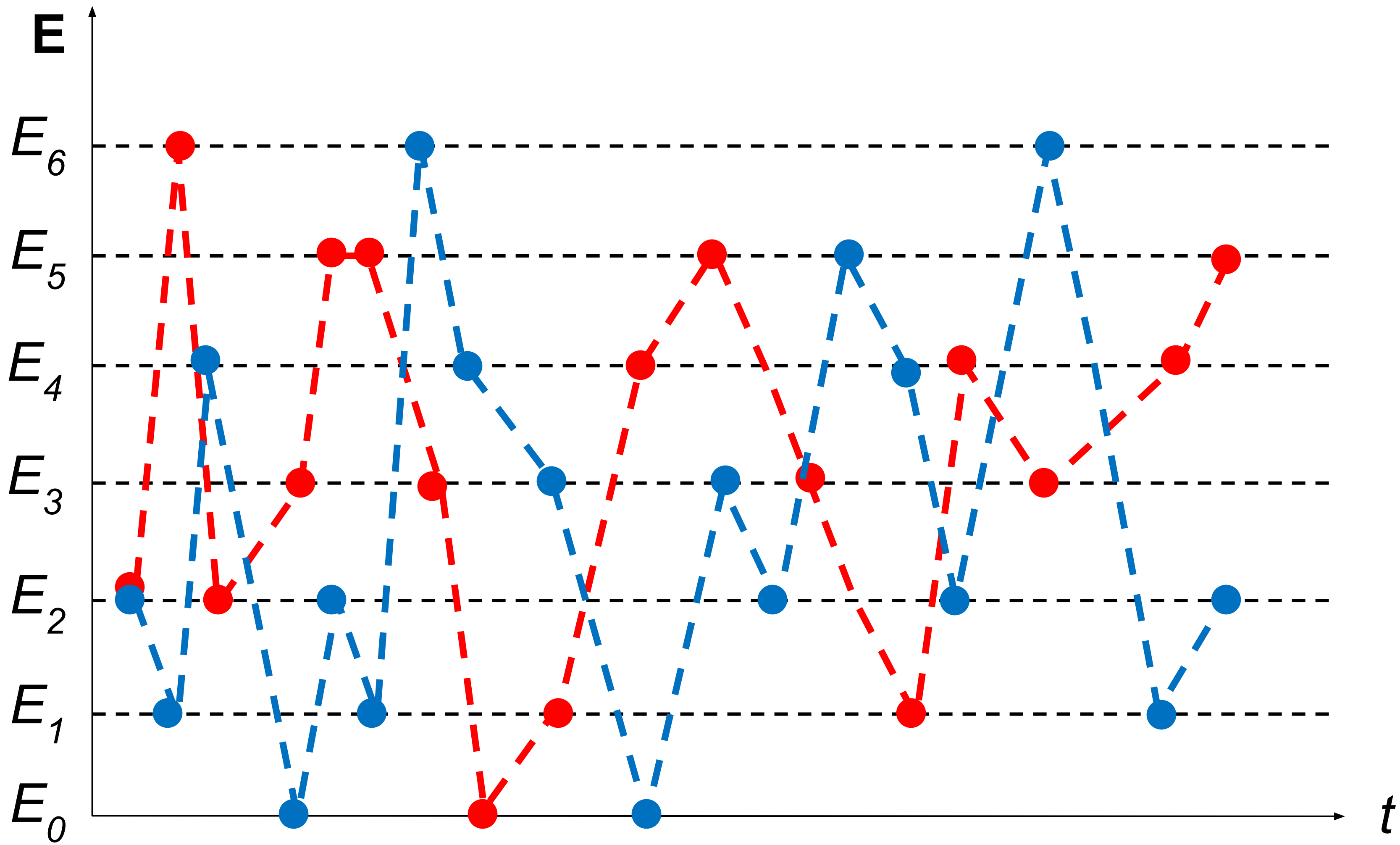
Изолированная система в стационарном состоянии



Система в контакте с окружающей средой

(характеристики системы могут изменяться непредсказуемым и неконтролируемым образом)

Флуктуации значений наблюдаемых

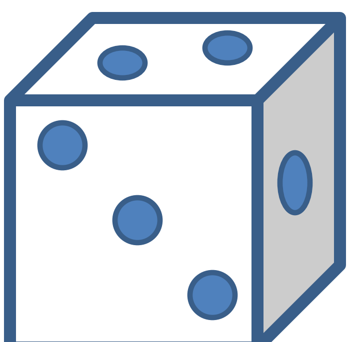


Статистический ансамбль $\Longleftrightarrow$ $\left\{ \begin{matrix} A_1, A_2, \dots, A_n \\ P_1, P_2, \dots, P_n \end{matrix} \right\}$

$(A_1, A_2, \dots, A_n)$ — спектр

$(P_1, P_2, \dots, P_n)$ — функция распределения

Постулат: игральная кость симметрична и, следовательно, все вероятности одинаковы

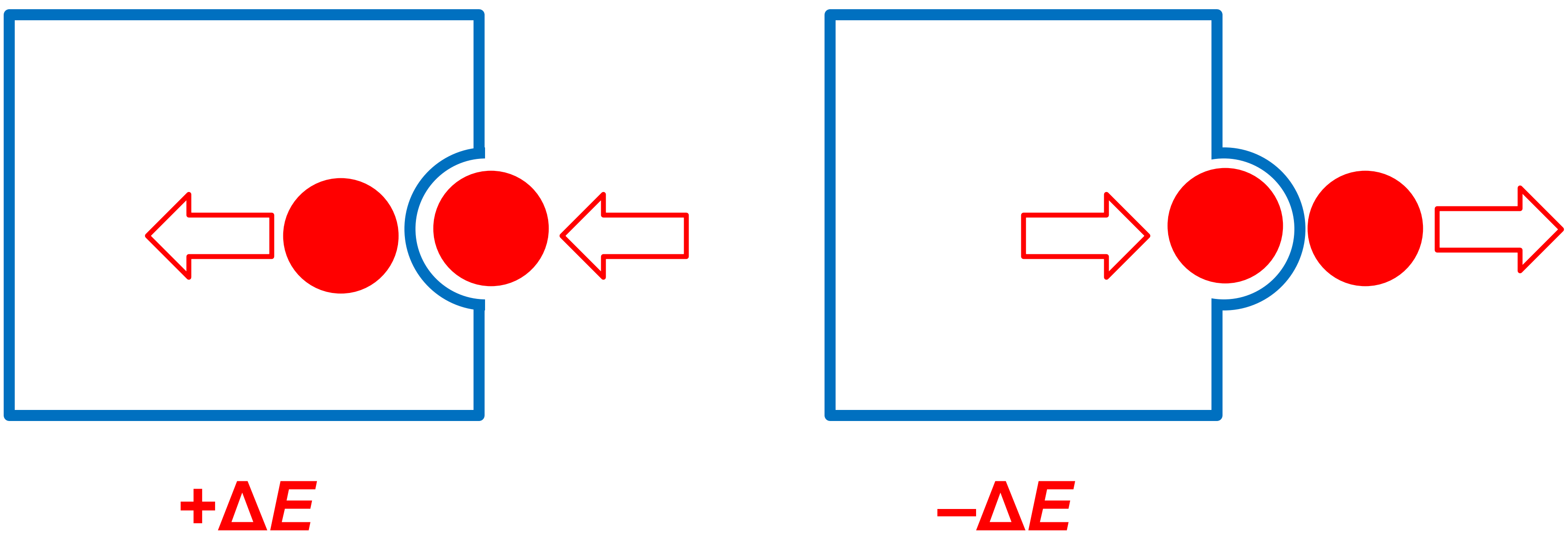


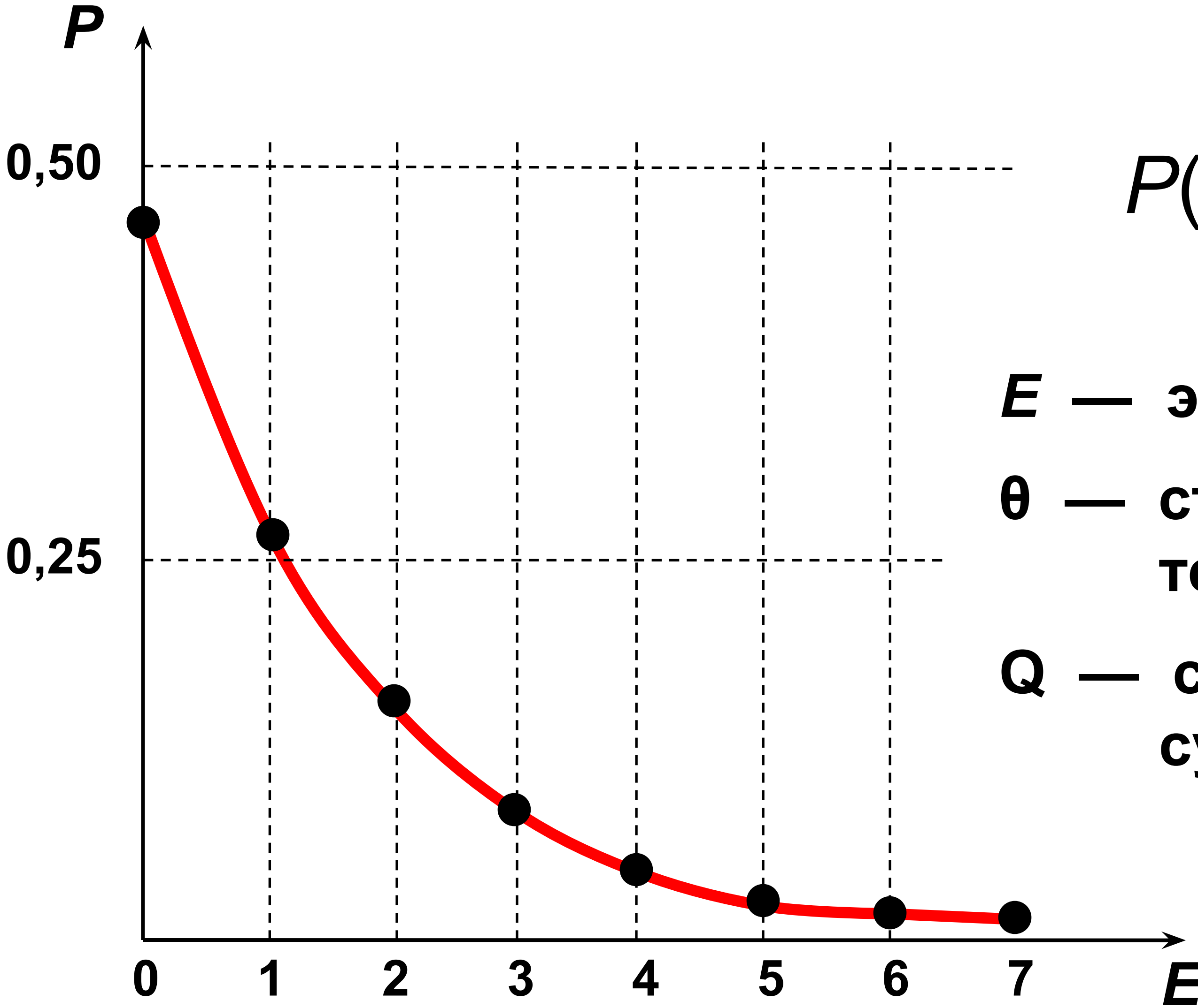
$$\left\{ \begin{matrix} A_1, A_2, \dots, A_n \\ P_1, P_2, \dots, P_n \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & 6 \\ {}^1/_6 & {}^1/_6 & {}^1/_6 & {}^1/_6 & {}^1/_6 & {}^1/_6 \end{matrix} \right\}$$

Канонический ансамбль

«Термостатированные» системы

$$\left.\begin{array}{r} \textbf{Энергия} \quad E \neq \mathrm{const} \\ \textbf{Число частиц} \quad N = \mathrm{const} \end{array}\right\}$$





$$P(E) = \frac{e^{-\frac{E}{\theta}}}{Q}$$

E — энергия

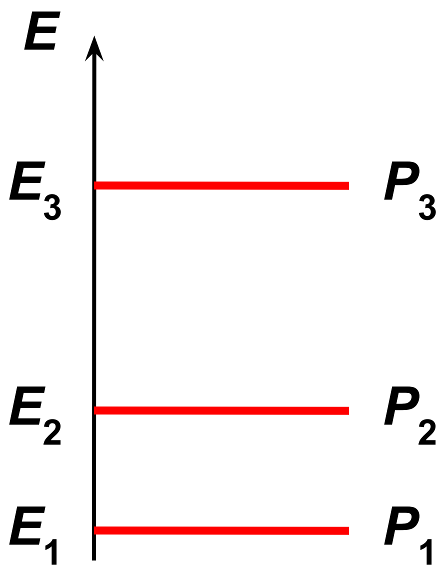
θ — статистическая температура

Q — статистическая сумма

$$Q = e^{-E1/\theta} + e^{-E2/\theta} + e^{-E3/\theta} + \ldots = \sum e^{-Ei/\theta}$$

Статистические суммы

Статистическая сумма Q (или *сумма по состояниям*) — важнейший параметр модели КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ, которая применяется при описании систем, находящихся в термическом контакте с термостатом.



Вероятность обнаружить термостатированную систему в состоянии с энергией *E*

$$P(E) = \frac{e^{-\frac{E}{\theta}}}{Q}$$

$\theta = kT$ — статистическая температура

$k = 1{,}37 \cdot 10^{-23}$ Дж/*K* — постоянная Больцмана

Через статистическую сумму можно выразить все основные термодинамические характеристики системы:

свободная энергия $$F = -kT \ln Q$$

внутренняя энергия $$U = (kT)^2 \frac{d(\ln Q)}{d(kT)}$$

энтропия $$S = k \frac{d(kT \cdot \ln Q)}{d(kT)}$$

и др.

Мультипликативность — если в сложной системе можно выделить несколько подсистем

q_1	q_2	…	…	q_n

Q

то статистическая сумма системы может быть представлена в виде произведения статистических сумм ее подсистем:

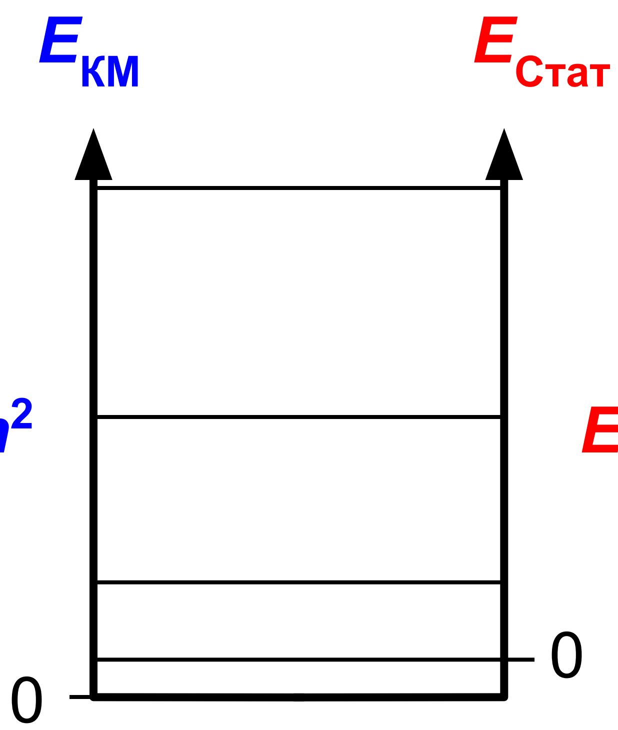
$$Q = q_1 \cdot q_2 \cdot \ldots \cdot q_n$$

$$Q_{1\ \text{моль газа}} = (q_{\text{молекулы}})^{N_A}$$

$$Q_{\text{молекулы}} = q_{\text{пост.}} \cdot q_{\text{вращ.}} \cdot q_{\text{колеб.}}$$

Соглашение: при вычислении статистических сумм следует пользоваться специальной шкалой энергии — **СТАТИСТИЧЕСКОЙ**

$E_i = R \cdot n^2$



$E_i = R \cdot (n^2 - 1)$

$R = \pi^2 \square^2 / 2mL$, n — квантовое число (номер уровня)

$$Q = e^{-E1/\theta} + e^{-E2/\theta} + e^{-E3/\theta} + \ldots =$$

$$= 1 + e^{-E2/\theta} + e^{-E3/\theta} + \ldots = 1 + \sum_{i=2} e^{-Ei/\theta}$$

$$\boxed{1 < Q < \infty}$$

$$P_1 = \frac{1}{Q} = \frac{N_1}{N}$$

Число систем КА на нижнем уровне

Общее число систем КА

$$Q = \frac{N}{N_1}$$

Q — мера статистичности системы (степени влияния термостата)

ПОСТУПАТЕЛЬНОЕ движение атомов и молекул (модель «частица в потенциальном ящике»)

$(E_n)_{\text{стат}} = E_n – E_1 = (\pi^2\square^2/2mL^2) \cdot (n^2\square– 1)$

$Q_t = 1 + \sum [\exp(– E_n/\theta)]$, где $n = 2, 3, 4, \ldots$

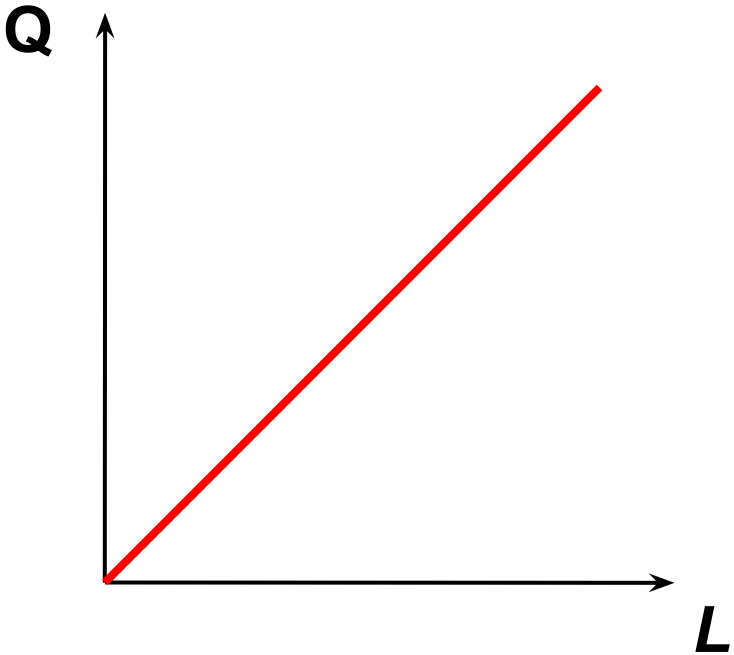
$Q_t = Q_x \cdot Q_y \cdot Q_z$

Система: атом ^{4}He в кубическом ящике с ребром L

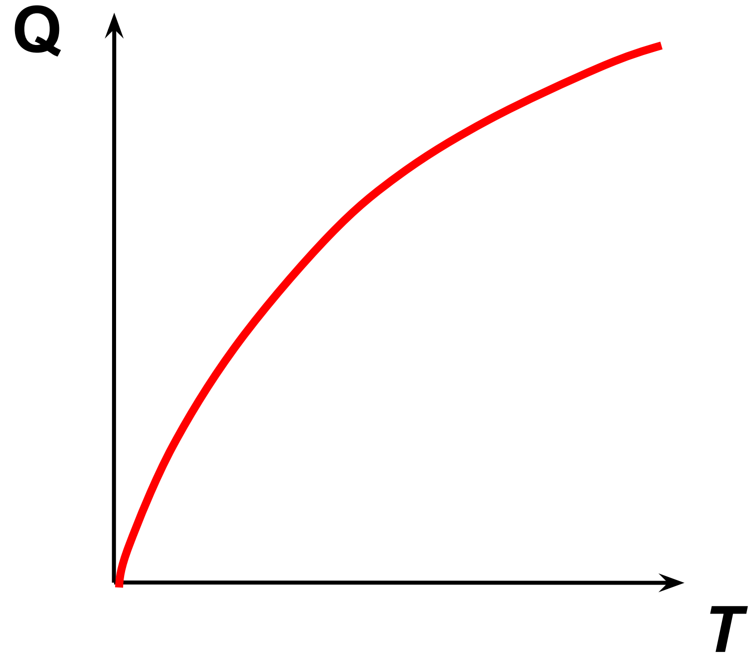
L (нм) / T (K)	0,5	1	2	3	…	30	31
0	1,000	1,000	1,000	1,000	…	1,000	1,000
1	1,003	1,643	9,000	30,96	…	38 924	43 022
2	1,086	3,443	25,67	91,73	…	111 424	123 060
3	1,306	5,930	48,63	172,8	…	205 797	227 204
…	…	…	…	…	…	…	…
30	23,30	204,3	1 776	6 199	…	$6{,}62 \cdot 10^6$	$7{,}30 \cdot 10^6$
31	24,52	214,9	1 870	6 518	…	$6{,}95 \cdot 10^6$	$7{,}67 \cdot 10^6$

При больших *L* и *T*

$$Q_t = \frac{\sqrt{2\pi\, m\, kT}}{h} \cdot L$$



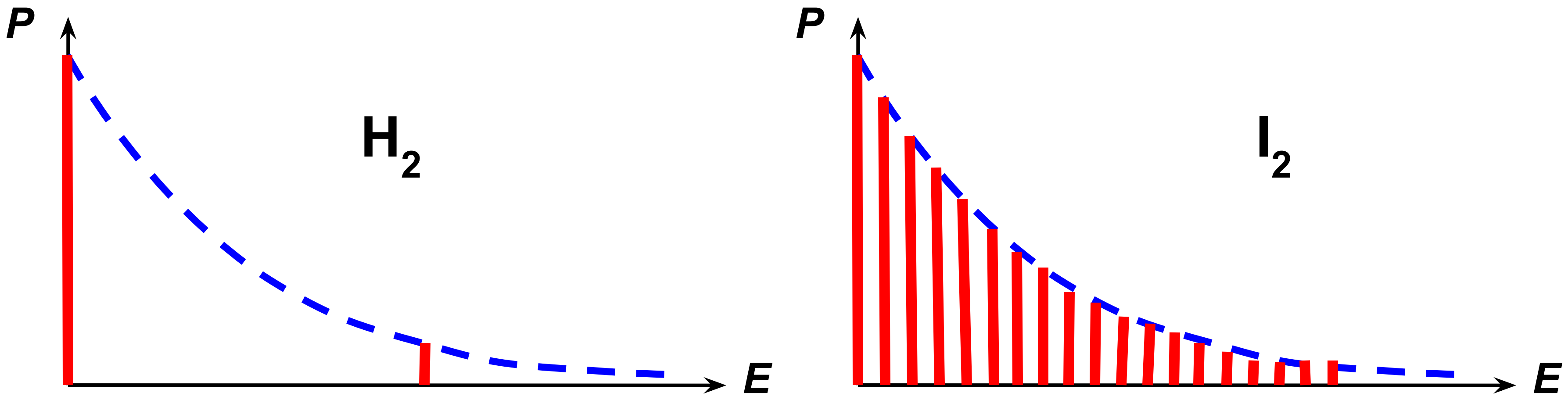
T = const



L = const

Влияние массы атома

$$Q_t\,(\mathrm{H}) < Q_t\,(\mathrm{He}) < Q_t\,(\mathrm{Ne}) < Q_t\,(\mathrm{Ar}) < Q_t\,(\mathrm{Kr}) < \ldots$$



Восприимчивость пступательных степеней свободы молекулы к воздействию термостата возрастает с увеличением ее массы

ВРАЩАТЕЛЬНОЕ движение молекул

$$Q_r = 1 + \sum [\, g_m \cdot \exp(-E_m/\theta) \,] \qquad (m = 1, 2, 3, \ldots)$$

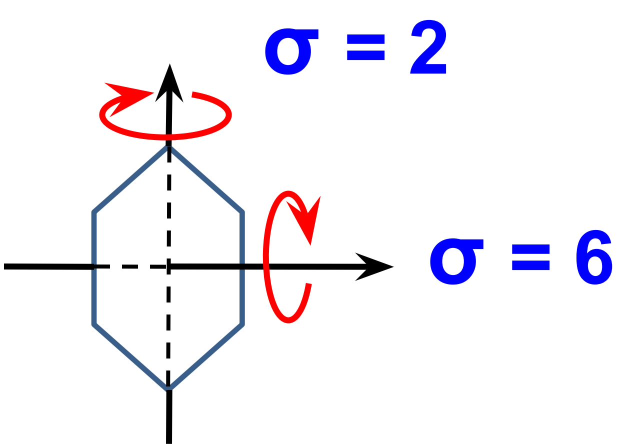
Для плоского ротатора $E_m = b \cdot m^2$ и $g_m = 2$

($b = \square^2 / 2I$ — вращательная постоянная)

При больших T :

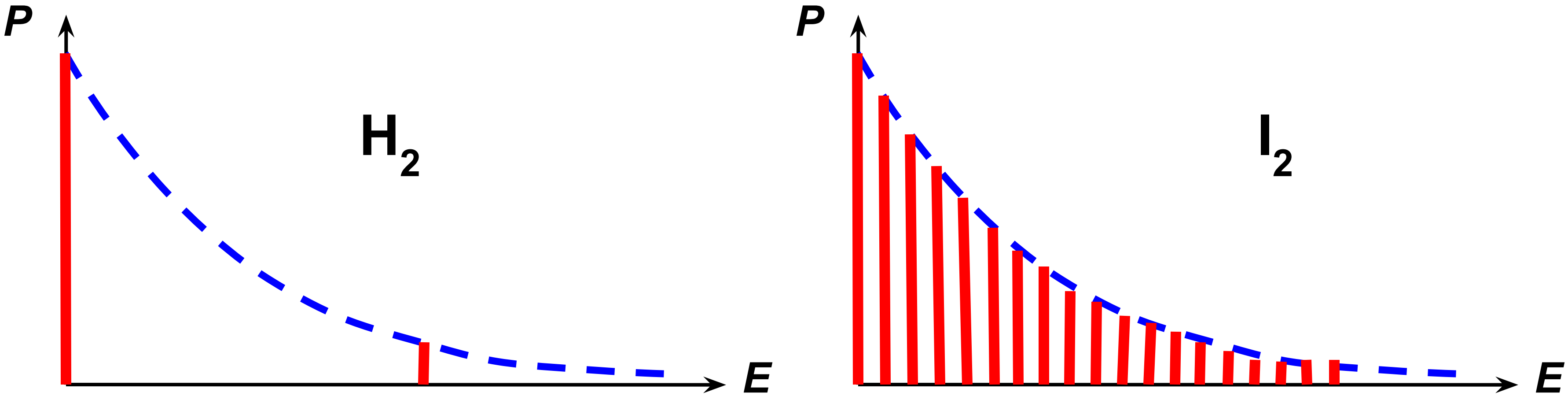
$$Q_r = kT / b\sigma$$

«число симметрий»
(порядок оси вращения)



T = 300 K

Молекула	H — H	H — Cl	C = O	I — I
b / kT	0,3	0,05	0,005	0,0002
Q_r	2,118	4,463	13,033	60,382



Восприимчивость вращательных степеней свободы молекулы к воздействию термостата возрастает с увеличением ее момента инерции

КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ движение молекул

$$Q_v = 1 + \sum [\, \exp(-E_v/\theta) \,] \qquad (v = 1, 2, 3, \ldots)$$

Для одномерного гармонического осциллятора

$$E_v = \square\omega \cdot v \qquad (\omega \text{ — собственная частота})$$

T = 300 K

Молекула	H — H	H — Cl	C = O	I — I
$\square\omega / kT$	22	12,5	10	1,0
Q_v	1	1,000004	1,000045	1,582

Восприимчивость колебательных степеней свободы молекулы к воздействию термостата возрастает с уменьшением собственной частоты

$$\omega^2 = k / \mu$$

Влияние масс колеблющихся атомов

$$Q_v(H_2) < Q_v(D_2) < Q_v(T_2)$$

Влияние величины силовой константы

$$Q_v(N \equiv N) < Q_v(O = O) < Q_v(F - F)$$

Многомерный осциллятор

$$Q_v = (Q_v)_1 \cdot (Q_v)_2 \cdot (Q_v)_3 \cdot \ldots \cdot (Q_v)_{3N-6}$$

Молекула циклогексана C_6H_{12} имеет 48 колебательных степеней свободы

Если для каждого НК одномерная сумма будет лишь незначительно отличаться от 1 (например, $Q_i = 1{,}2$), то полная колебательная сумма молекулы будет равна $(1{,}2)^{48} \approx 10^{3{,}8} \approx 6310$.

Чем сложнее состав и структура молекулы, тем более она восприимчива к воздействию окружающей среды (термостата)

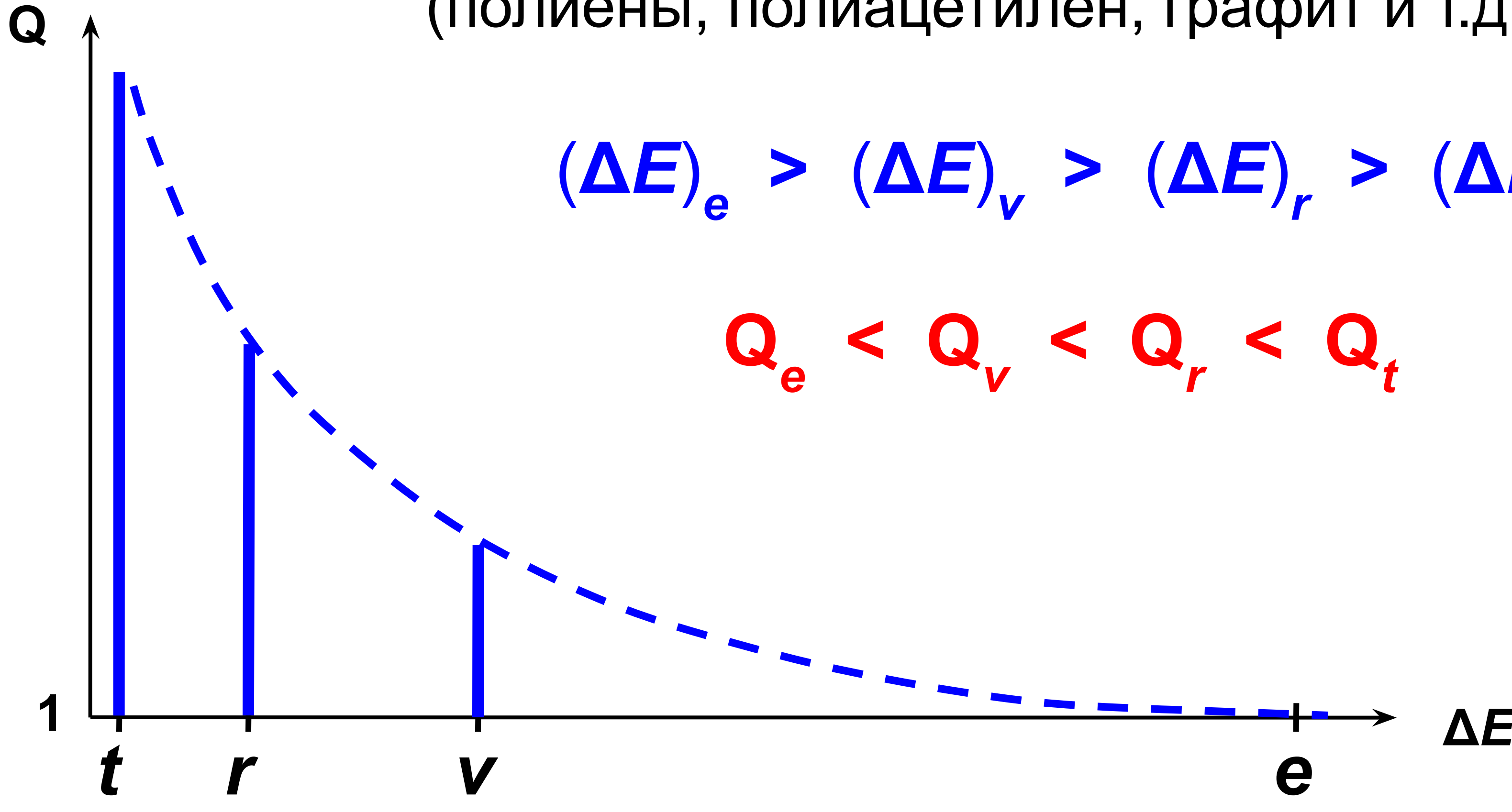
ЭЛЕКТРОННЫЕ движения в молекулах

$$Q_{эл} = 1 \quad (\text{при } T < 1000\ \text{K})$$

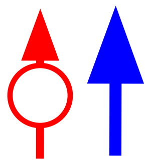
Исключение: сопряженные молекулы с длинной цепью сопряженных кратных связей (полиены, полиацетилен, графит и т.д.)

$$(\Delta E)_e > (\Delta E)_v > (\Delta E)_r > (\Delta E)_t$$

$$Q_e < Q_v < Q_r < Q_t$$

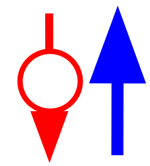


Пример 1: электрон во внешнем магнитном поле



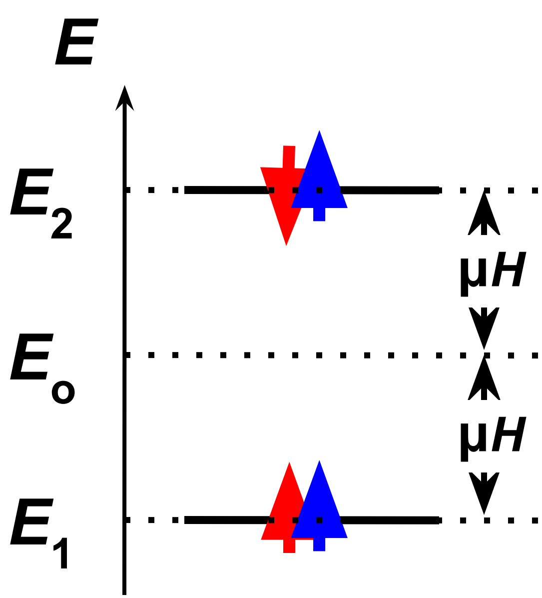
Стационарное состояние $|\,1\,\rangle$

$$E_1 = E_o - \mu \cdot H$$



Стационарное состояние $|\,2\,\rangle$

$$E_2 = E_o + \mu \cdot H$$



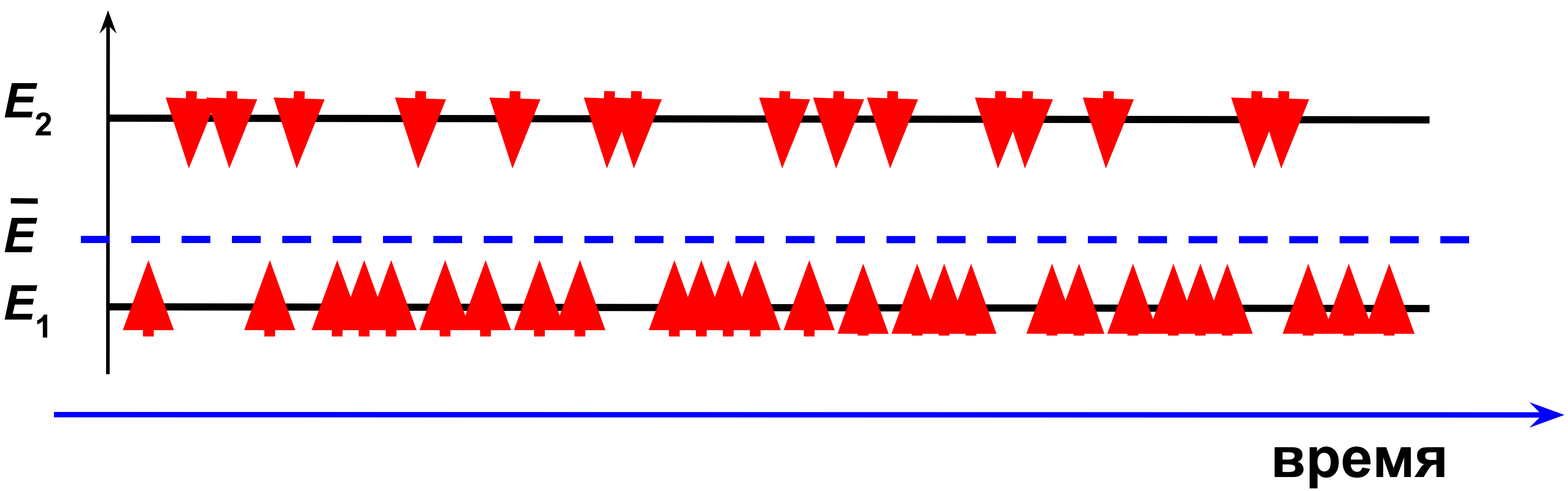
$$E_1 - E_2 = 2\mu H = 1 \cdot 10^{-21}\ \text{Дж}$$

В статистической шкале:

$$E_1 = 0 \qquad E_2 = 1 \cdot 10^{-21}\ \text{Дж}$$

Состояние	Ориентация векторов	Энергия, E, Дж.	Проекция S_z	Проекция μ_z
1	↑(H) ↓(S) ↑(μ)	0	– □/2	+ μ
2	↑(H) ↑(S) ↓(μ)	$1 \cdot 10^{-21}$	+ □/2	– μ

Влияние термостата



Неправильный вопрос (так как на него нельзя дать ответ)

Чему равна энергия электрона?

Правильный вопрос (можно дать ответ)

Чему равна средняя по времени энергия электрона?

$$\bar{E}_t = \bar{E}_a = P_1 \cdot E_1 + P_2 \cdot E_2$$

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= \exp[-E_1/\theta\,]\,/\,Q \\ P_2 &= \exp[-E_2/\theta\,]\,/\,Q \end{aligned}\right\} \quad \theta = ? \qquad Q = ?$$

$T = 100$ K $\qquad \theta = kT = 1{,}38 \cdot 10^{-21}$ Дж

$$Q = \exp[-E_1/\theta] + \exp[-E_2/\theta] = 1 + \exp[-E_2/\theta]$$

$E_2/\theta = 1 \cdot 10^{-21} / 1{,}38 \cdot 10^{-21} = 1/1{,}38 =$
$0{,}7246$

$Q = 1 + \exp[-0{,}7246] = 1 + 0{,}4845 = 1{,}4845$

$$P_1 = \exp[-E_1/\theta] / Q = 1/1{,}4845 = 0{,}6736$$

$$P_2 = \exp[-E_2/\theta] / Q = 0{,}4845/1{,}4845 = 0{,}3264$$

$$\bar{E} = P_1 \cdot E_1 + P_2 \cdot E_2 =$$

$$= 0{,}6736 \cdot 0 + 0{,}3264 \cdot 1 \cdot 10^{-21} =$$

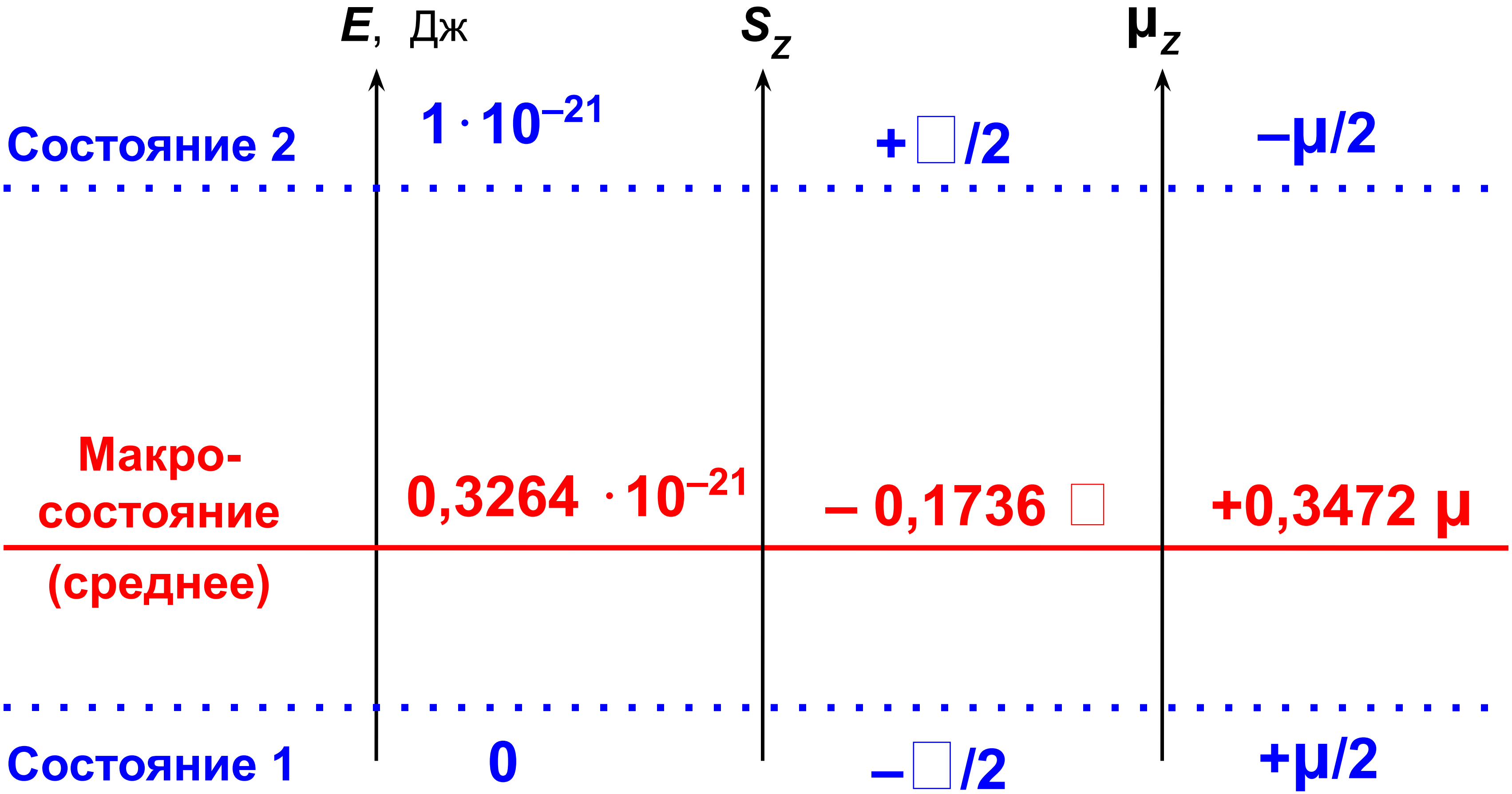
$$= 0{,}3264 \cdot 10^{-21}\ \text{Дж}$$

$$\bar{S}_z = P_1 \cdot S_{z1} + P_2 \cdot S_{z2} = 0{,}6736 \cdot (-\square/2) +$$

$$+ 0{,}3264 \cdot (+\square/2) = -0{,}1736\ \square$$

$$\bar{\mu}_z = P_1 \cdot \mu_{z1} + P_2 \cdot \mu_{z2} = 0{,}6736 \cdot (+\mu) +$$

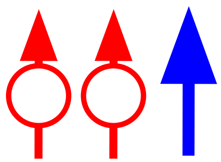
$$+ 0{,}3264 \cdot (-\mu) = 0{,}3472\ \mu$$



E, Дж
S_z
μ_z
Состояние 2
1 · 10^–21
+□/2
–μ/2
Макро-
состояние
(среднее)
0,3264 · 10^–21
– 0,1736 □
+0,3472 μ
Состояние 1
0
–□/2
+μ/2

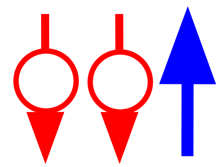
Многочастичные системы

Пример 2: **два электрона во внешнем магнитном поле**



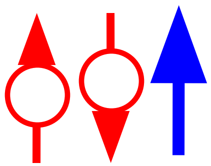
Стационарное состояние $|\,11\,\rangle$

$$E_{11} = E_o - 2\mu \cdot H$$



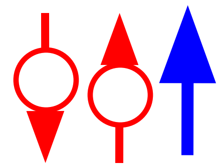
Стационарное состояние $|22\,\rangle$

$$E_{12} = E_o + 2\mu \cdot H$$



Стационарное состояние $|\,12\,\rangle$

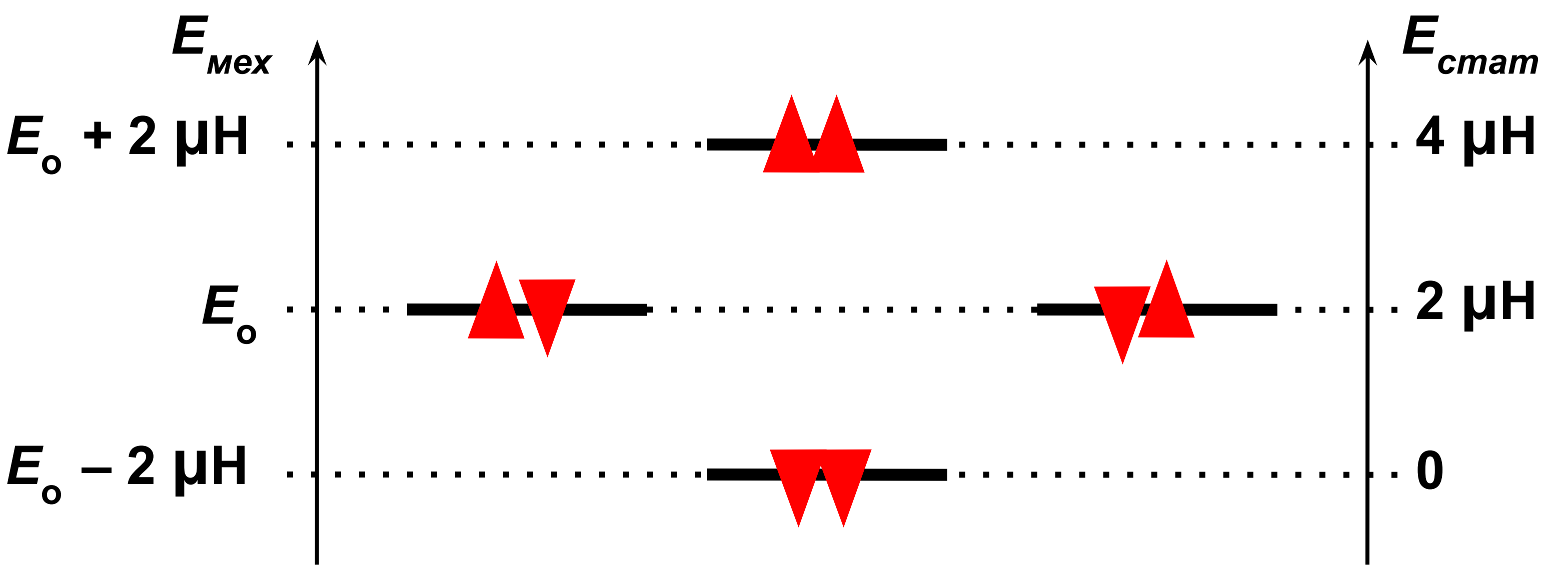
$$E_{12} = E_o$$



Стационарное состояние $|\,21\,\rangle$

$$E_{21} = E_o$$

Состояние	Ориентация векторов спина	Энергия, E, Дж.	Проекция S_z	Проекция μ_z
11	$\downarrow(S_1)$ $\downarrow(S_2)$	0	– □	+ 2μ
12	$\uparrow(S_1)$ $\downarrow(S_2)$	$1 \cdot 10^{-21}$	0	0
21	$\downarrow(S_1)$ $\uparrow(S_2)$	$1 \cdot 10^{-21}$	0	0
22	$\uparrow(S_1)$ $\uparrow(S_2)$	$2 \cdot 10^{-21}$	+ □	– 2μ



Глобальная статистическая сумма

$$Q = \exp(-E_{11}/\theta) + 2\exp(-E_{12}/\theta) + \exp(-E_{22}/\theta)$$

При 100 K: $E_{11}/\theta = 0$

$$E_{12}/\theta = E_{21}/\theta = 1 \cdot 10^{-21} / 1{,}38 \cdot 10^{-21} = 0{,}7246$$

$$E_{22}/\theta = 2 \cdot 10^{-21} / 1{,}38 \cdot 10^{-21} = 1{,}4492$$

$$Q = \exp(-0) + 2 \cdot \exp(-0{,}7246) + \exp(-1{,}4492) =$$

$$= 1 + 2 \cdot 0{,}4845 + 0{,}2347 = 2{,}2037$$

Вероятности глобальных состояний

$$P_{11} = 1 / 2{,}2037 = 0{,}4538$$

$$P_{12} = P_{21} = 0{,}4845 / 2{,}2037 = 0{,}2198$$

$$P_{22} = 0{,}2347 / 2{,}2037 = 0{,}1065$$

Среднее значение энергии

$$\bar{E} = E_{11} \cdot P_{11} + 2 \cdot E_{12} \cdot P_{12} + E_{22} \cdot P_{22} =$$

$$= 0 \cdot 0{,}4538 + 2 \cdot 1 \cdot 10^{-21} \cdot 0{,}2198 + 2 \cdot 10^{-21} \cdot 0{,}1065$$

$$=$$

$$= 0{,}6528 \cdot 10^{-21} \quad [\text{Дж}]$$

Среднее значение проекции вектора спина

$$\overline{S_z} = S_{z11} \cdot P_{11} + 2 \cdot S_{z12} \cdot P_{12} + S_{z22} \cdot P_{22} =$$

$$= (-\square) \cdot 0{,}4538 + 2 \cdot 0 \cdot 0{,}2198 + (+\square) \cdot 0{,}1065 =$$

$$= -\,0{,}3472\ \square$$

Среднее значение проекции вектора μ

$$\overline{\mu_z} = \mu_{z11} \cdot P_{11} + 2 \cdot \mu_{z12} \cdot P_{12} + \mu_{z22} \cdot P_{22} =$$

$$= (+2\mu) \cdot 0{,}4538 + 2 \cdot 0 \cdot 0{,}2198 + (-2\mu) \cdot 0{,}1065$$

$$=$$

$$= -\,0{,}6944\ \mu$$

Число частиц	Q	$\bar{E}$, Дж	$\bar{S}_z$, □	$\bar{\mu}_z$, μ
1	1,4845	$0{,}3264 \cdot 10^{-21}$	– 0,1736	0,3472
2	2,2037	$0{,}6528 \cdot 10^{-21}$	– 0,3472	0,6944

$$Q_2 = (Q_1)^2$$ **мультипликативность**

$$\left.\begin{aligned} \bar{E}_2 &= 2\,\bar{E}_1 \\ \bar{S}_{z2} &= 2\,\bar{S}_{z1} \\ \bar{\mu}_{z2} &= 2\,\bar{\mu}_{z1} \end{aligned}\right\}$$ **аддитивность**

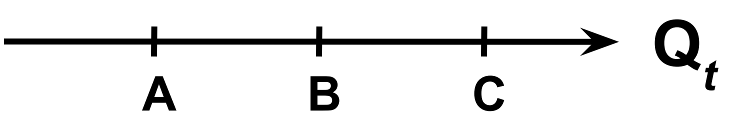
Рейф Ф. Статистическая физика (Берклеевский курс физики). М.: Наука, 1977.

Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука. 1977.

Домашнее задание

Задача 5.1. Сравнить по величине статистические суммы (поступательные Q_t, вращательные Q_r, колебательные Q_v) для трех указанных молекул

1) расположить молекулы в ряд по возрастанию величины статистической суммы



2) дать пояснения причин именно такого расположения (массы, размеры и моменты инерции, прочности связей и частоты колебаний и т.д.).

Задача 5.2. **Протон помещен во внешнее магнитное поле, вызывающее расщепление его спинового энергетического уровня на величину $\Delta E = 2\mu H = 1 \cdot 10^{-22}$ Дж.**

Зная среднее значение проекции спина S_z, вычислить:

1) **статистическую сумму Q (в статистической шкале),**
2) **температуру термостата (в кельвинах),**
3) **среднюю магнитную энергию (в джоулях).**

$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$; $E_1 = -5 \cdot 10^{-23}$ Дж ; $E_2 = 5 \cdot 10^{-23}$ Дж

$\mathrm{Q} = 1 + \exp[-(\mathrm{E}_2 - \mathrm{E}_1) / kT]$;

$\mathrm{P}_1 = 1/\mathrm{Q}$; $\mathrm{P}_2 = 1 - \mathrm{P}_1$

$\bar{E} = E_1 \cdot \mathrm{P}_1 + E_2 \cdot \mathrm{P}_2$

$\bar{S}_Z = (-1/2) \cdot \mathrm{P}_1 + (+1/2) \cdot \mathrm{P}_2$

Задача 5.3. Для атома гелия (He^4), находящегося в трехмерном потенциальном ящике с размерами L_X = 3 нм, L_Y = 4 нм, L_Z = 5 нм вычислить поступательную статистическую сумму:

а) в статистической шкале ($Q_{стат.}$)

б) в механической шкале ($Q_{мех.}$)

температура термостата указана в индивидуальных вариантах

$$(E_{Xi})_{стат.} = R \cdot [\,(n_{Xi})^2 - 1\,]$$

$$(E_{xi})_{мех.} = R \cdot (n_{Xi})^2$$

где $R = \pi^2 \square^2 / 2mL_X$

$$Q_X = 1 + \sum_{i=2}^{1000} e^{-Exi/\theta}$$

$$Q_Y = 1 + \sum_{i=2}^{1000} e^{-Eyi/\theta}$$

$$Q_Z = 1 + \sum_{i=2}^{1000} e^{-Ezi/\theta}$$

$$\boxed{Q = Q_X \cdot Q_Y \cdot Q_Z}$$