

стоянстве S, V, N . Отсюда в качестве необходимого условия равновесия получаются постоянство давления и темп-ры всех фаз и равенство хим. потенциалов сосуществующих фаз. Однако для термодинамич. устойчивости этого недостаточно. Из условия минимальности П. т. следует положительность второй вариации: $\delta^2 U > 0$. Это приводит к условиям термодинамич. устойчивости, напр. к убыванию давления с ростом объёма. Метод П. т. позволяет установить для многофазных и многокомпонентных систем Гиббса правило фаз, согласно к-рому число фаз, сосуществующих в равновесии, не превосходит числа независимых компонентов более чем на два. Это правило следует из того, что число независимых параметров не может превосходить числа ур-ний для их определения при равновесии фаз.

Для построения термодинамич. теории, к-рая учитывала бы и поверхностные явления, в вариациях П. т. следует учесть члены, пропорциональные вариации поверхности соприкасающихся фаз. Эти члены пропорциональны *поверхностному натяжению* σ , к-рое имеет смысл вариации производной любого из П. т. по поверхности.

Метод П. т. применим также и к непрерывным пространствам неоднородным средам. В этом случае П. т. являются функционалами от плотностей термодинамич. переменных, а термодинамич. равенства принимают вид ур-ний в функциональных производных.

Лит.: Ваальс И. Д. ван дер. Констант Ф., Курс термостатики, ч. 1. Общая термостатика, пер. с нем., М., 1936; Мюнкстер А., Химическая термодинамика, пер. с нем., М., 1971; Гиббс Дж. В., Термодинамика. Статистическая механика, пер. с англ., М., 1982; Новиков И. И., Термодинамика, М., 1984. Д. Н. Зубарев.

ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ — вспомогательные функции, через к-рые выражаются векторы, характеризующие эл.-магн. поле. Наиб. часто используются *векторный потенциал* A и *скалярный потенциал* ϕ ; через них может быть представлено решение двух однородных ур-ний Максвелла $\Delta B = 0$, $[\Delta E] = -(1/c) \partial B / \partial t$, не содержащих источников поля в явном виде:

$$B = [\Delta A], \quad E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} - \Delta \phi$$

(использована гауссова система единиц). В среде, характеризующейся однородными *электропроводностью* σ , *диэлектрической проницаемостью* ϵ и *магнитной проницаемостью* μ , ур-ния для П. э. п. имеют вид

$$\Delta A - \frac{\epsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - \frac{4\pi \mu \sigma}{c^2} \frac{\partial A}{\partial t} = -\Delta \left(\Delta A + \frac{4\pi \mu \epsilon}{c} \phi + \frac{\epsilon \mu}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) = -\frac{4\pi \mu}{c} j, \\ \Delta \phi + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \Delta A = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho,$$

где j и ρ — объёмные плотности электрич. токов и зарядов. Неоднозначность введения потенциалов для одних и тех же эл.-магн. полей позволяет накладывать на П. э. п. дополнит. условия, наз. условиями калибровки (см. *Градиентная инвариантность*); это даёт возможность видоизменять (иногда упрощать) ур-ния для П. э. п.

Часто в задачах об излучении и распространении эл.-магн. волн в непоглощающих средах ($\sigma = 0$) используется потенциал Герца (см. *Герца вектор*) Γ , через к-рый выражаются векторный и скалярный потенциалы:

$$A = \frac{\epsilon \mu}{c} \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad \phi = -\Delta \Gamma;$$

введённые т. о., они автоматически удовлетворяют основному калибровке Лоренца. Потенциал Герца удовлетворяет волновому ур-нию с электрич. поляризацией

P (плотностью электрич. дипольного момента) в качестве источника в правой части:

$$\Delta \Gamma - \frac{\epsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} P.$$

Пользуясь принципом двойственности, для полей, создаваемых источниками магн. типа ($j^{(m)}$, $\rho^{(m)}$, см. *Максвелла уравнения*), можно ввести сопряжённые обычным П. э. п. магнитные П. э. п.: $A^{(m)}$, $\phi^{(m)}$, $\Gamma^{(m)}$.

В задачах статики П. э. п. A и ϕ ($A^{(m)}$ и $\phi^{(m)}$) обычно используются независимо друг от друга.

Лит. см. при ст. *Максвелла уравнения*.

М. А. Миллер, Е. В. Суворов.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ (поверхность потенциальной энергии) молекулы — зависимость внутренней (потенциальной) энергии молекулы от координат её ядер или др. координат, описывающих колебания атомов в молекуле (нормальных координат, внутр. колеб. координат типа растяжения связей и деформации валентных углов). При решении Шрёдингера уравнения для молекулы в *адиабатическом приближении* П. п. получается как зависимость энергии данного электронного состояния от координат ядер. В общем случае многоатомной молекулы П. п. ($3N - 6$ -мерная (N — число атомов в молекуле), для линейных молекул П. п. ($3N - 5$ -мерная). Для двухатомной молекулы П. п. одномерная и наз. просто потенциальной ф-цией. В адиабатич. приближении П. п. не зависит от изотопного состава молекулы.

Существуют два способа определения П. п. Первый основан на применении методов *квантовой химии*. Неэмпирич. методы квантовой химии, учитывающие электронную корреляцию, способны качественно правильно определять форму П. п. (положение абс. и относит. минимумов, седловых точек и максимумов) и давать оценки барьеров на пути внутримолекулярных перегруппировок. Методы квантовой химии совершенствуются, и её возможности возрастают, но в наст. время (1990-е гг.) более точным методом определения параметров П. п. является решение обратной спектральной задачи. Он основан на применении эксперим. данных, найденных по колебат.-вращат. спектрам в квантовомеханич. расчётах. При этом выражение для потенц. энергии (потенциала V) разлагают в многомерный ряд Тейлора по степеням координат ядер вблизи *равновесной конфигурации* молекулы и ограничиваются неск. первыми членами ряда в зависимости от задачи и наличия необходимого кол-ва эксперим. данных. В безразмерных нормальных координатах q_k , к-рые связаны с обычными нормальными координатами $Q = (hc\omega_k/\hbar^2)^{-1/2} q_k$, этот ряд имеет вид

$$V = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2 q_k^2 + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} K_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} K_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots, \quad (*)$$

где ω_k — частоты гармонич. колебаний, K_{ijk} — кубические, K_{ijkl} — квадратичные коэф. ангармоничности [все коэф. в (*) имеют одинаковую размерность (обычно см^{-4})]; ω_k определяются экспериментально из частот колебат. переходов, а от коэф. ангармоничности зависит мн. спектроскопич. константы, также определяемые из эксперимента. Константы, характеризующие зависимость вращат. постоянных от колебат. состояния, константы, описывающие зависимость кориолисовых постоянных от вращат. состояния, и константы секционного центробежного искажения линейно зависят от K_{ijk} и используются для их определения. Для определения K_{ijkl} служат измеряемые величины постоянных ангармоничности, описывающих зависимость квадратичных центробежных констант от колебат. состояния, и др. константы колебат.-вращат. взаимодействий высоких порядков.