СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Задачи и упражнения 9

1. Найти статистическую сумму, уравнение состояния, внутреннюю энергию и теплоемкость ультрарелятивистского газа с законом дисперсии $\varepsilon(\vec{p}) = c|\vec{p}|$.

2. Предположим, что реакция $H \leftrightarrows p + e$ происходит в тепловом равновесии при температуре $T = 4000^\circ K$, причем каждая из компонент электрически нейтральна и представляет собой разреженный газ с очень низкой плотностью.

   (i) Вычислить химический потенциал каждой из компонент предполагая что водород может находится только в основном состоянии. Проверьте это предположение.

   (ii) Определить условия теплового равновесия в системе.

   (iii) Определить плотность нуклонной материи при $T = 4000^\circ K$, при которой газ наполовину ионизарован. Заметим что эта ситуация соответствует той, что происходила в нашей Вселенной на третьей минуте после Большого Взрыва.

3. Одномерный квантовый осциллятор находится в состоянии теплового равновесия с резервуаром при температуре T. Найти среднюю энергию осциллятора $\langle E \rangle$ как функцию температуры резервуара, среднеквадратичную флуктуацию энергии ΔE и рассмотреть высокотемпературный и низкотемпературный пределы этих выражений.

4. Квантовомеханические вращательные уровни энергии определяются собственными значениями оператора углового момента как

$$\varepsilon_j = j(j+1)\frac{h^2}{8\pi^2 ma^2}$$

   где $j = 0, 1, 2 \dots$ и каждый уровень $2j{+}1$-кратно вырожден. Найти статистическую сумму вращательного движения и ее высокотемпературное приближение в виде интеграла. Вычислить среднюю энергию ротатора при высокой температуре и его теплоемкость. Найти низкотемпературное приближение статсуммы ротатора, и его среднюю энергию и теплоемкость в этом приближении.

5. Показать, что электрическая поляризуемость P идеального двухатомного газа, состоящего из N молекул с постоянным электрическим дипольным моментом d определяется выражением

$$P = \frac{Nd}{V}\left[\coth\left(\frac{dE}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{dE}\right]$$

где E- внешнее электрическое поле. Показать, что при высоких температурах (то есть при $|dE| \ll k_B T$, диэлектрическая проницаемость газа равна

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N}{V} \frac{d^2}{3k_B T}$$

Решения

1. Одночастичная статсумма в данном случае записывается как

$$Z_1 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp\left(-\frac{c|\vec{p}|}{k_B T}\right)$$

В силу сферической симметрии задачи

$$I = \int\limits_{0}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp\left(-\frac{c|\vec{p}|}{k_B T}\right) = 4\pi \int\limits_{-\infty}^{\infty} dp p^2 \exp\left(-\frac{cp}{k_B T}\right)$$

Замена переменных $t = \frac{cp}{k_B T}$ сводит вычисление этого интеграла к Γ-функции, определяемой как $\Gamma(z) = \int\limits_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt$. Тогда

$$I = 4\pi \left(\frac{k_B T}{c}\right)^3 \int\limits_0^\infty dt t^2 e^{-t} = 4\pi \left(\frac{k_B T}{c}\right)^3 \Gamma(3) = 8\pi \left(\frac{k_B T}{c}\right)^3$$

и статсумма релятивистского газа имеет вид

$$Z_1 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 8\pi \left(\frac{k_B T}{c}\right)^3; \qquad Z = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{k_B T}{c\pi^{2/3}\hbar}\right)^{3N}$$

Следовательно, свободная энергия есть

$$F = -N k_B T \left[\ln \frac{V}{N} + 3 \ln T + \text{ const}\right]$$

и внутренняя энергия газа равна

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = 3 N k_B T$$

а его теплоекость - $C_V = 3 N k_B$, то есть уравнение состояния имеет тот же вид что и для классического нерелятивистского газа:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \frac{N k_B T}{V}$$

2. (i) В случае идеального бесспинового газа средняя плотность числа частиц на единицу объема определяется статистикой Больцмана:

$$n = N/V = e^{\mu/k_BT} \cdot \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

Поскольку электроны и протоны имеют спин $1/2$, то

$$n_p = 2e^{\mu_p/k_BT} \cdot \left(\frac{2\pi m_p k_B T}{h^2}\right)^{3/2}; \qquad n_e = 2e^{\mu_e/k_BT} \cdot \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

Атом водорода электрически нейтрален и может иметь 4 конфигурации спина, его энергия ионизации ε. Следовательно

$$n_H = 4e^{\mu_H/k_BT} e^{\varepsilon/k_BT} \cdot \left(\frac{2\pi m_H k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

При заданных значениях плотностей частиц эти соотношения определяют соответствующие химпотенциалы.

(ii) Условие равновесия означает что $\mu_H = \mu_e + \mu_p$. Поскольку $m_H \sim m_p$ и $n_e = n_p$, то равновесное значение плотности электронов в единице объема равно

$$n_e = \sqrt{n_H} \cdot \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot e^{-\varepsilon/2k_BT}$$

(iii) Если газ наполовину ионизирован, то $n_e = n_p = n_H = n$. Следовательно,

$$n = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot e^{-\varepsilon/k_BT} \approx 3.3 \cdot 10^{16} m^{-3}$$

3. Статистическая сумма одномерного осциллятора есть

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_BT}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega}{2\pi k_B T}\right] = \frac{2}{\sinh \frac{\hbar\omega}{2k_BT}}$$

Следовательно, его средняя энергия равна

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)$$

и ее среднеквадратичная флуктуация равна

$$\Delta E^2 = | < (E - \langle E \rangle) > |^2 =< E^2 > - < E >^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}$$

Поскольку

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \qquad \Delta E^2 = C k_B T^2; \qquad \Delta E = T\sqrt{k_B \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}}$$

и следовательно $\Delta E = \frac{\hbar\omega}{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}$

В высокотемпературном пределе $k_B T \gg \hbar\omega$ и $\langle E \rangle \to k_B T, \quad \Delta E \to k_B T$. В низкотемпературном пределе $k_B T \ll \hbar\omega$ и $\langle E \rangle \to \frac{\hbar\omega}{2}, \quad \Delta E \to \hbar\omega \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$

4. Статсумма квантовомеханического ротатора записывается как

$$Z = \sum_{j=0}^{\infty} g(j) e^{-\varepsilon_j/k_B T} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left(-\frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 m a^2 k_B T}\right)$$

При высоких температурах $\Theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 m a^2} \ll k_B T$ и

$$Z = 2\exp\left(\frac{h^2}{32\pi^2 m a^2 k_B T}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \left(j + \frac{1}{2}\right) \exp\left(-\frac{(j+1/2)^2 h^2}{8\pi^2 m a^2 k_B T}\right) = 2e^{\Theta_{rot}/4k_B T} \frac{k_B T}{\Theta_{rot}} \sum_{j=0}^{\infty} \varepsilon_j e^{-\varepsilon^2} \Delta\varepsilon_j$$

где $\varepsilon_j = (j+1/2)\sqrt{\frac{\Theta_{rot}}{k_B T}}$ и $\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_{j+1} - \varepsilon_j = \sqrt{\frac{\Theta_{rot}}{k_B T}}$ Таким образом, заменяя сумму интегралом по переменной ε, получим высокотемпературный предел статсуммы квантового ротатора:

$$Z \approx 2e^{\Theta_{rot}/4k_B T} \frac{k_B T}{\Theta_{rot}} \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon^2} d\varepsilon \approx \frac{k_B T}{\Theta_{rot}} = \frac{8\pi^2 m a^2 k_B T}{h^2}$$

При этом внутренняя энергия и теплоемкость есть

$$E = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = k_B T; \qquad C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B$$

При низких температурах можно воспользоваться разложением в ряд, то есть

$$Z \approx 1 + 3e^{-\Theta_{rot}/k_B T}$$

Тогда

$$E = \frac{3\Theta_{rot} e^{-\Theta_{rot}/k_B T}}{1 + 3^{-\Theta_{rot}/k_B T}}; \qquad C_V = \frac{3(\Theta_{rot}/k_B T)^2 e^{-\Theta_{rot}/k_B T}}{(1 + 3^{-\Theta_{rot}/k_B T})^2}$$

5. Статсумма молекулы рассматриваемого идеального газа определена как $Z_1 = Z_{tr} Z_{rot}$, где $Z_{tr} = v\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$ и классическая стасумма вращательного движения определена как

$$Z_{rot} = \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_\theta dp_\phi}{(2\pi\hbar)^2} e^{-H_{rot}/k_B T}$$

где классический гамильтониан вращательного движения есть

$$H_{rot} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I\sin^2\theta}$$

Здесь θ, ϕ - полярный и азимутальный углы в системе координат, в которой ось симметрии молекулы, совпадающей с направлением ее дипольного момента $\vec{d}$ задана как ось z, а угловые переменные задают ориентацию вектора внешнего электрического поля $\vec{E}$.

Поскольку оба интеграла по обобщенным импульсам гауссовы, вычисление интегралов в статсумме дает (см. конспект лекции)

$$Z_{rot} = \frac{Ik_BT}{\hbar^2}\int\limits_0^\pi e^{dE\cos\theta/k_BT}\sin\theta d\theta = \frac{2Ik_BT}{\hbar^2}\frac{\sinh(dE/k_BT)}{dE/k_BT}$$

Таким образом, $Z = Z_1^N/N!$ и свободная энергия газа определяется как

$$F = -k_BT\ln Z = -k_BTN\ln\left(\frac{2Ik_BT}{\hbar^2}\frac{\sinh(dE/k_BT)}{dE/k_BT} + 1\right)$$

Поляризация системы молекул определяется как производная от ее свободной энергии по напряженности электрического поля

$$VP = -\left(\frac{\partial F}{\partial E}\right)_{T,V,N} = Nd\left[\coth\left(\frac{dE}{k_BT} - \frac{k_BT}{dE}\right)\right]$$

Если $dE \ll k_BT$, то разложение в ряд величины в скобках приводит к поляризуемости

$$P \approx \frac{Nd^2E}{2k_BTV}$$

Учитывая, что вектор электрической индукции $\vec{D}$ и диэлектрическая проницаемость ε связаны соотношением $\vec{D} = \varepsilon\vec{E} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$, то

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N}{V}\frac{d^2}{3k_BT}$$