В прошлый раз мы познакомились (а может, вспомнили?) с распределением Больцмана. Напомню, он утверждает, что для идеального классического газа

$$\text{вероятность}(\vec{r},\vec{p}) \sim e^{-\frac{H(\vec{r},\vec{p})}{\theta}}$$

Нам часто требуется найти среднюю энергию. Вспомним формулу для матожидания:

$$< \varepsilon > = \int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{p} * \varepsilon * \text{вероятность}(\vec{r},\vec{p})$$

Подставляем вероятность. Тут у нас вылезет в знаменателе коэф нормировки вероятности, называемый статсуммой.

$$< \varepsilon > = \frac{\int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{p} * E * exp\left(-\frac{H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})}{\theta}\right)}{\int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{p}\, exp\left(-\frac{H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})}{\theta}\right)}$$

В этой формуле у нас целых два интеграла. Считать их как-то лениво, особенно верхний.

Оказывается, что можно считать вместо двух интегралов один – нижний! Назовём его статсуммой:

$$Z = \int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{p}\, exp\left(-\frac{H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})}{\theta}\right)$$

И тут мы замечаем (эврика!), что производная от статсуммы по температуре есть

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} \int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{p} * \varepsilon * exp\left(-\frac{H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})}{\theta}\right)$$

- с точностью до коэфа $\frac{1}{\theta^2}$ интеграл из числителя!

Вот и получаем формулу

$$< \varepsilon > = \frac{\theta^2 \frac{\partial Z}{\partial \theta}}{Z}$$

Чаще её переписывают как

$$< \varepsilon > = \frac{\theta^2 \partial lnZ}{\partial \theta}$$

Мы даже можем назвать lnZ энтропией для удобства запоминания формулы. А можем не называть.

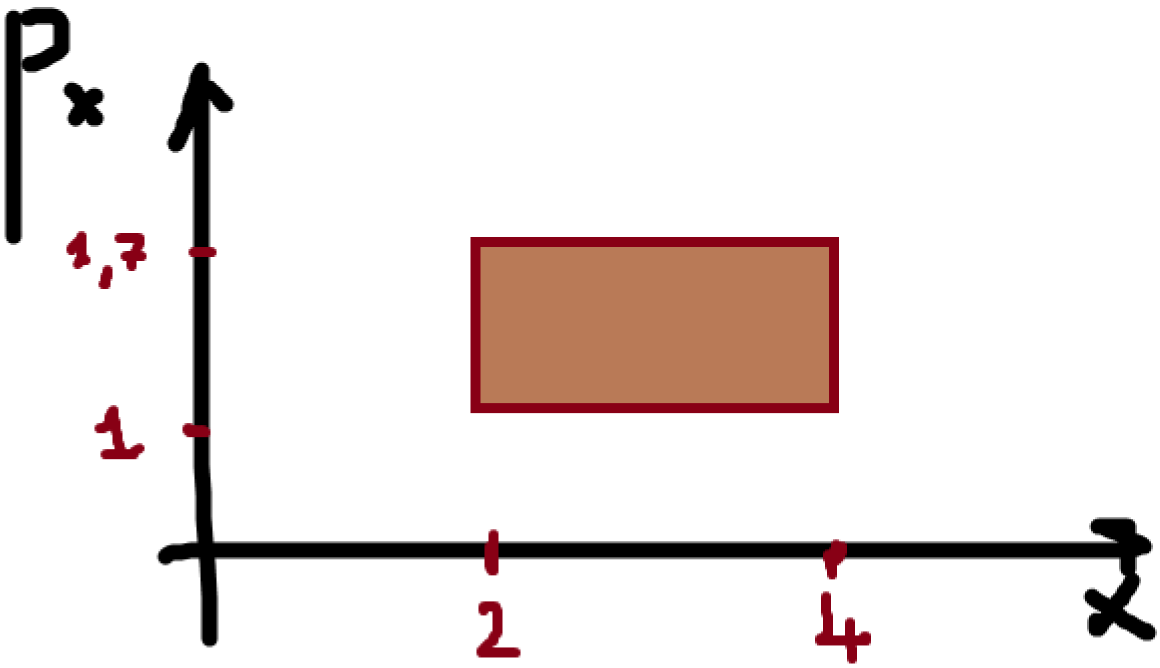
(кстати, т.к. S=lnZ определена с точностью до константы, Z определена с точностью до множителя. Вы можете натыкаться на разные множители для статсуммы: $\frac{1}{N!}, \frac{1}{h^3}$ и другие – но все они не имеют смысла, потому что Z определена с точностью до множителя).

Статсумма НЕ является числом микросостояний, характеризующее макросостояние или что вам там начитали на молфизе. Это интеграл, описанный выше, коэф для нормировки вероятности. Никакого фундаментального физического смысла у него нет, просто через него удобно считать средние.

Если бы статсумма действительно вдруг была числом микросостояний, то она бы записывалась в духе:

$$Z = \int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{p}$$

И то это не совсем число микросостояний, а скорее объём, их содержащий. Пример в одномерии:



Пусть мы точно знаем, что

$$2 \leq x \leq 4, \quad 1 \leq p_x \leq 1{,}7$$

Тогда объём числа микросостояний будет 2*0,7=1,4.

Но истинная-то статсумма содержит экспоненциальный множитель:

$$Z = \int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{p}\, exp\left(-\frac{H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})}{\theta}\right)$$

Поэтому к числу микросостояний и даже к объёму, их содержазщему, она не имеет никакого отношения.

Примеры решения задач

Шведов начинает с $H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \dfrac{\mathbf{p}^2}{2m}$, где частица локализована в объёме V.

Он получает ожидаемый ответ $\dfrac{3\theta}{2}$:

$$Z_c = \int d\mathbf{p}d\mathbf{r}e^{-\frac{H(\mathbf{p},\mathbf{r})}{\theta}} = \int d\mathbf{p}d\mathbf{r}e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}} = V\int d\mathbf{p}e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}}. \quad [bj22a] \qquad (II.3.6)$$

Ранее была получена формула

$$\int dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\pi/\alpha}. \quad [s3-1] \qquad (II.3.7)$$

Поскольку интеграл (II.3.6—bj22a) является произведением трех однократных интегралов (II.3.7—s3-1) (по p_x, p_y, p_z), имеем:

$$Z_c = V(2\pi m\theta)^{3/2}.$$

$$<\varepsilon>= \theta^2 \frac{\partial}{\partial\theta}[\ln(V(2\pi m)^{3/2}) + \frac{3}{2}\ln\theta] = \theta^2\frac{3}{2}\frac{1}{\theta} = \frac{3}{2}\theta$$

Я лишь отмечу, что в процессе решения от интегрирования у нас вылез объём, но в конце он благополучно сокращается – типичный сюжет для подобных задач.

Ну, получить $\dfrac{3\theta}{2}$ - это, я вам скажу,

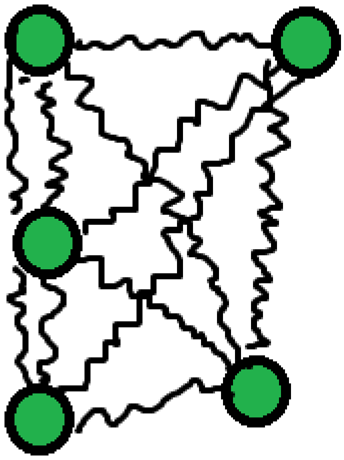
Да пожалуйста: задача 86:

Рассчитать первые, пропорциональные температуре поправки к удельной колебательной теплоемкости классического идеального двухатомного газа и к средней величине длины его молекул, связанные с учетом малых ангармонических членов в потенциале взаимодействия атомов $U(x) = \alpha x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4$, $\alpha > 0$, где x - отклонение атомов от положения их равновесия.

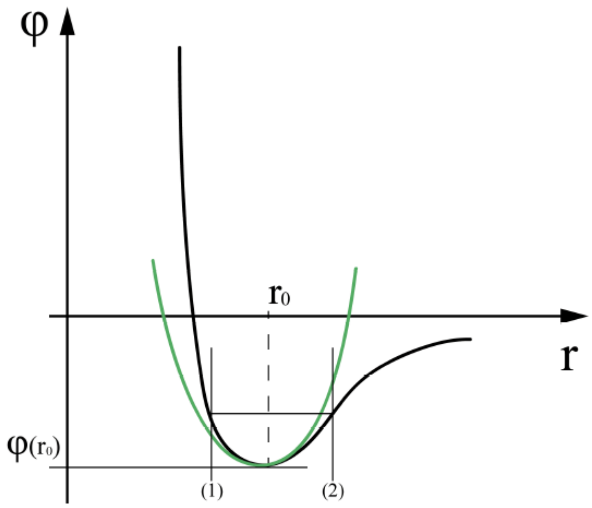
Сразу вопрос: почему это идеальный газ? Атомы же взаимодействуют между собой!

Ответ: атомы внутри одной молекулы взаимодействуют, а молекулы – нет. Поэтому и идеальный.

Если бы β=γ=0, то молекулы взаимодействовали как пружинки:



Но это не так и вместо параболического зелёного потенциала имеем



От нас требуют найти $C_{\text{колебаний}}(\theta)$. Обсудим план решения:

1) Ищем статсумму как интеграл по всем возможным импульсам и расстояниям между частицами.

2) Найдём энергию колебаний как $E_{\text{колебаний}}(\theta) = \frac{\theta^2 \partial lnZ}{\partial\theta}$

3) Найдём теплоёмкость колебаний $C_{\text{колебаний}}(\theta) = \frac{\partial E}{\partial\theta}$.

Понеслась! Итак, сначала нам нужна статсумма. Давайте сперва запишем гамильтониан.

$$H = \frac{\boldsymbol{p_1}^2}{2m} + \frac{\boldsymbol{p_2}^2}{2m} - U(\boldsymbol{r_1} - \boldsymbol{r_2})$$

Можем в лоб записать статсумму как двенадцатимерный интеграл:

$$\iiint d^3\boldsymbol{p_1} \iiint d^3\boldsymbol{p_2} \iiint d^3\boldsymbol{r_1} \iiint d^3\boldsymbol{r_2}\, H(\boldsymbol{p_1}, \boldsymbol{p_2}, \boldsymbol{r_1}, \boldsymbol{r_2})$$

Но так мы чокнемся.

Можно ли сделать иначе? Можно!!! Оказывается, что гамильтониан можно представить в виде

$$H = \frac{\boldsymbol{P}^2}{2m} + \text{слагаемое с вращением} + \frac{p^2}{2\mu} - U(x)$$

Где $\frac{\boldsymbol{P}^2}{2m}$ - кин.энергия центра масс, $\frac{p^2}{2m}$ – энергия колебаний (p – относительный импульс), x – расстояние между молекулами. μ – приведённая масса.

Т.е. мы разбили гамильтониан на энергию колебаний (которую с нас в условии и спрашивают) и на остальную энергию (которую с нас в условиях и не спрашивают):

$$H = H_{\text{ненужн}} + H_{\text{нужн}}$$

Тогда, вспоминая $Z = \int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{p}\, exp\left(-\frac{H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})}{\theta}\right)$, получаем $Z = Z_{\text{ненужн}} Z_{\text{нужн}}$, причём для нахождения $Z_{\text{нужн}}$ (дальше просто z) нам достаточно интеграла всего по двум переменным, а не по двенадцати: 

$$z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m\theta}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U(x)}{\theta}} dx$$

У нас произведение двух интегралов. Первый интеграл берётся мгновенно (это $\int_{-\infty}^{+\infty} exp(-\left(\frac{p_x}{2m\theta}\right)^2)dp_x = \sqrt{\pi * 2m\theta}$), получаем

$$z = (2\pi m\theta)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{\theta}} e^{-\frac{\beta x^3 + \gamma x^4}{\theta}} dx$$

Вторую экспоненту раскладываем в ряд: $e^{x+y} = 1 + x + y + x^2 + \cdots$:

$$z = (2\pi m\theta)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{\theta}} \left[1 - \frac{\beta x^3}{\theta} - \frac{\gamma x^4}{\theta} + \frac{\beta^2 x^6}{2\theta^2} + \ldots\right] dx$$

$$z = (2\pi m\theta)^{1/2} \left\{ \left(\frac{\pi\theta}{\alpha}\right)^{1/2} - \frac{\gamma}{\theta} \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\frac{\alpha x^2}{\theta}} dx + \frac{\beta^2}{2\theta^2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^6 e^{-\frac{\alpha x^2}{\theta}} dx + \ldots \right\}$$

проводим процедуру обезразмеривания:

$$\frac{\alpha x^2}{\theta} \equiv z \quad ; \quad x = \left(\frac{\theta z}{\alpha}\right)^{1/2} \quad ; \quad dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\theta}{\alpha}\right)^{1/2} z^{-1/2} dz$$

$$z = (2\pi m\theta)^{1/2}\left\{\left(\frac{\pi\theta}{\alpha}\right)^{1/2} - \frac{\gamma}{\theta}\left(\frac{\theta}{\alpha}\right)^{5/2}\int_0^\infty e^{-z}z^{3/2}dz + 2\frac{\beta^2}{\theta^2}\left(\frac{\theta}{\alpha}\right)^{7/2}\int_0^\infty e^{-z}z^{5/2}dz + \ldots\right\} =$$

Нам нужно подсчитать несколько интегралов вида $\int_0^\infty e^{-z}z^a dz$. Напомню, что

$$\boxed{\int_0^\infty e^{-z}z^a dz = a!\ (\text{дробный факториал}), \left(\frac{1}{2}\right)! = \frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

Там нужно $\left(\frac{3}{2}\right)! = \left(\frac{1}{2}\right)! * \frac{3}{2}$, $\left(\frac{5}{2}\right)! = \left(\frac{3}{2}\right)! * \frac{5}{2}$. Подставляя, получаем для статсуммы

$$z = (2\pi m\theta)^{1/2}\left(\frac{\pi\theta}{\alpha}\right)^{1/2}\left\{1 - \gamma\frac{\theta}{\alpha^2}\cdot\frac{3}{4} + \frac{\beta^2\theta}{\alpha^3}\cdot\frac{15}{4} + \ldots\right\}$$

Удобно для дальнейших выкладок обозначить эту величину как кси:

$$\xi = \frac{15}{16}\frac{\beta^2}{\alpha^3} - \frac{3}{4}\frac{\gamma}{\alpha^2}$$

и записать через неё энергию и теплоёмкость:

$$\mathcal{E}_{колеб} = \theta^2\frac{\partial \ln z_{колеб}}{\partial\theta} = \theta(1 + \xi\theta + \ldots)$$

$$C_{колеб} = \frac{\partial \mathcal{E}_{колеб}}{\partial\theta} = 1 + 2\xi\theta + \ldots$$

Ответ получен.

Замечания:

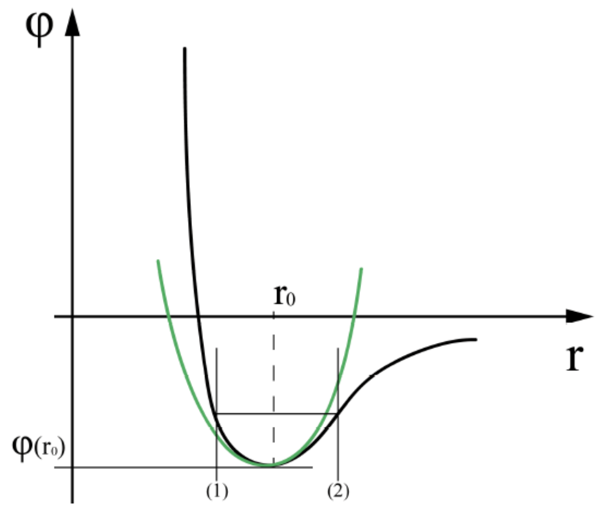
1) В конспектах других семинаристов вы можете наткнуться на некие a и b:

$$z = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m\theta}}dp_x \int_{a<0}^{b>0} e^{-\frac{U(x)}{\theta}}dx$$

которые затем всё равно устремляются к ∞:

$$\frac{(2\pi m\theta)^{1/2}}{2\pi\hbar}\int_{a\to-\infty}^{b\to+\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{\theta}}\left[1 - \frac{\beta x^3}{\theta} - \frac{\gamma x^4}{\theta} + \frac{\beta^2 x^6}{2\theta^2} + \ldots\right]dx$$

Что это было? Оказывается, можно заморочиться границами интегрирования по x:



Ведь вдали от минимума функция себя ведёт явно не как многочлен четвёртой степени $\alpha x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4$. Но ничего страшного (если аккуратно поисследовать) от этого не произойдёт и мы можем интегрировать по x от -∞ до $+\infty$.

2) Также, глядя на решение этой задачи у других, вы можете наткнуться на коэф $\frac{1}{2\pi h}$ у статсуммы. Видимо, семинаристы очень любят считать все газы квантовыми… но самое прекрасное, что он никак не повлияет на ответ. А если не повлияет – так чего париться? ☺ Тут фишка в том, что S определена с точностью до константы, а S= ln Z и поэтому определена с точностью до множителя.

3) Автору попалась именно эта задача на досроке. Идейно она очень простая. Но вот интегралы, конечно, бронебойные. Увы, кафедра занимает совершенно людоедскую позицию «считать нужно до конца и без Вольфрама».

Решим ещё одну экзаменационную задачу - 66. В отличие от предыдущей – более-менее интересной – 66-я задача никакого физического смысла не имеет. Увы, раз она предлагается на экзамене, посмотреть мы её должны.

66 С помощью канонич. распр-я Гиббса показать, что на каждую степень свободы классич. равновесн. статистич. системы приходится в ср. одна и та же величина кинетич. эн., равная $\frac{\theta}{2}$, а на колеб. еще и ср. потенц. $= \frac{\theta}{2}$. С помощью теоремы о равнораспр-и энергии по степеням свободы классич. стат. системы оценить теплоёмкость многоатомного идеального газа и теплоёмкость классич. тв. тела.

На самом деле она очень простая. В первой части просят показать, что энергия каждой степени свободы θ/2. Как в прошлой задаче, делим гамильтониан:

$$H = H_{\text{ненужн}} + H_{\text{нужн}}$$

и работаем далее с нужной частью. Она у нас одномерна

$$Z = \int d^3\boldsymbol{r} \int d^3\boldsymbol{p}\, exp\left(-\frac{H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})}{\theta}\right)$$

Для кин.энергии интеграл по координате даст V, а по импульсу

$$Z = V \int d^3\boldsymbol{p}\, exp\left(-\frac{\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}}{\theta}\right)$$

мы уже считали и получили $\sqrt{\pi * 2m\theta}$. Зависимость от θ у нас вида $\sqrt{\theta}$, когда будем подставлять в $< E > = \frac{\theta^2 \partial lnZ}{\partial\theta}$, и получим θ/2.

Для колебательных степеней свободы у нас ещё вылезает потенциал U(x) аналогично прошлой задаче.

$$z_x = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{kx^2}{2\theta}} dx$$

будет совершенно аналогично $\sqrt{\pi * \frac{2\theta}{k}}$. Опять зависимость от θ у нас вида $\sqrt{\theta}$, когда будем подставлять в $< E > = \frac{\theta^2 \partial lnZ}{\partial\theta}$, и получим θ/2.

Собсна, первая половина задачи решена ☺ Что во второй - теплоёмкость твёрдого тела? Так это уже было на молекуле, закон Дюлонга-Пти. Забыли? Вот напоминание:

3) Пусть газ состоит из n-атомных молекул, не лежащих на одной прямой ($n \geq 3$)
Всего $3n$ степеней свободы: 3 трансляционных $(\cdot \frac{\theta}{2})$, 3 вращ. $(\cdot \frac{\theta}{2})$, $3n-6$ колеб $(\cdot \theta)$

$\Rightarrow$ для уд. внутр энергии $\varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{N} = 3(n-1) \cdot \theta$

для теплоёмкости $\underline{\underline{C_{VN}}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = 3(n-1)$

Если линейная цепочка ($n \geq 2$), то $\rightarrow$ 3 трансляц. $\rightarrow$ 2 вращ $\rightarrow$ $3n-5$ колеб $\Rightarrow \varepsilon = 3(n - \frac{5}{6})\theta$

$\underline{\underline{C_{VN}}} = 3(n - \frac{5}{6})$

4) Тв. тело как классич. система N упруго связ. атомов.

$\mathcal{E} = 3(N-1)\theta \overset{as}{=} 3N\theta \qquad \varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{N} = 3\theta$

$c = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = 3$