Здесь мы будем решать задачу, которой нет на экзамене, но похожая (усложённая) есть на экзамене - №76.

В прошлый раз мы познакомились со способом, как нам считать <E>.
А что, если нам нужно подсчитать что-то другое?

Например, у нас частицы – диполи, т.е. способные обретать дипольный момент $\vec{d}$ (произвольный). И они попали в электрическое поле. Тогда гамильтониан оказался равен

$$\varepsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \vec{d}\vec{D}$$

Тогда

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

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

Заметьте, что мы добавили интегрирование по **d**.

Давайте сразу избавимся от интеграла по $\boldsymbol{r}$: внизу и вверху будет V, объём сократится, поэтому

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

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

Такое возможно, потому гамильтониан не зависит от r - поле однородно. Было бы оно неоднородно… мы бы чокнулись ☺

Опять два интеграла, но мы же ленивые задницы. Нам бы один подсчитать – нижний, т.е. статсумму.

Для $<\varepsilon>$ мы уже знаем, как выразить верхний интеграл через нижний и найти среднюю энергию, приходящуюся на 1 частицу:

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

В прошлый раз мы выразили числитель через него… а нельзя ли применить такой же трюк здесь? Можно:

$$<\vec{d}>=\theta\frac{\partial lnZ}{\partial\vec{D}}$$

Как эта формула получается? Обозначим интеграл снизу привычно за Z и найдём его производную по электрической индукции:

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

Подставляем $\varepsilon(\boldsymbol{p},\boldsymbol{d},\boldsymbol{D})=\frac{\vec{p}^2}{2m}-\overrightarrow{dm}\vec{D}$ и получаем, что получили в точности числитель – с точностью до множителя $\frac{1}{\theta}$. Вот и получаем

$$<\vec{d}>=\frac{\theta\frac{\partial Z}{\partial\vec{D}}}{Z}=\theta\frac{\partial lnZ}{\partial\vec{D}}$$

У этого факта есть ещё термодинамическое «показательство»: говорится, что

$$\vec{d}=\frac{\partial F}{\partial\vec{D}}|_\theta=\frac{\partial\theta S}{\partial\vec{D}}|_\theta=\theta\frac{\partial S}{\partial\vec{D}}|_\theta=\theta\frac{\partial lnZ}{\partial\vec{D}}$$

Где F – свободная энергия Гельмгольца. Но выше я привёл гораздо более строгое доказательство, где к тому же нам была не нужна ни энтропия, ни свободная энергия Гельмгольца (и правильно, долой эти бесполезные потенциалы без физсмысла).

Осталось подсчитать Z!

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

Т.к. гамильтониан делится на две части:

$$\varepsilon=\frac{\vec{p}^2}{2m}-\vec{m}\vec{H}$$

То статсумма делится на два множителя:

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

$$Z_m=\int d^3\boldsymbol{d}\,exp\left(\frac{\boldsymbol{Dd}}{\theta}\right)$$

Первый мне считали и он равен $(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}$, а второй… расходится. Стоп, что?
А это ожидаемо, потому что мы изначально предположили, что дипольный момент **d** может быть любым. Естественно, тогда все частицы нарастят его огромных размеров, чтобы слагаемое $-\vec{d}\vec{D}$ было огромным.
Спасём положение: скажем, что у всех частиц одинаковый дипольный момент, но они могут направлять его куда угодно. Вот это уже больше похоже на правду. Но степеней свободы тогда тоже будет меньше: не три d_x, d_y, d_z, а всего две: θ и φ.
Тогда (направим ось аппликат вдоль оси электрического поля):

$$Z_m = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} sin\theta d\theta \exp\left(\frac{dcos\theta D}{\theta}\right) = 2\pi \int_0^{\pi} sin\theta d\theta \exp\left(\frac{dcos\theta D}{\theta}\right)$$

$$= -2\pi \int_0^{\pi} dcos\theta \exp\left(\frac{dcos\theta D}{\theta}\right) = 2\pi \int_{-1}^{1} du \exp\left(\frac{duD}{\theta}\right)$$

$$= \frac{2\pi\theta}{d*D} \int_{-\frac{dD}{\theta}}^{\frac{dD}{\theta}} dv \exp(v) = \frac{2\pi\theta}{d*D}\left(e^{\frac{d*D}{\theta}} + e^{-\frac{d*D}{\theta}}\right) = \frac{4\pi\theta}{d*D} ch\left(\frac{d*D}{\theta}\right)$$

$$Z = Z_p Z_m = (2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}} \frac{4\pi\theta}{Dd} ch\left(\frac{dD}{\theta}\right) = const * \frac{\theta^{\frac{5}{2}}}{D} ch\left(\frac{Dd}{\theta}\right)$$

$$lnZ = \frac{5}{2} ln\theta - lnD + lnch\left(\frac{Dd}{\theta}\right)$$

И находим средний вектор дипольного момента и энергии:

$$< \vec{d} > = \theta \frac{\partial lnZ}{\partial \vec{D}} = \theta\left(-\frac{\partial lnD}{\partial \vec{D}} + \frac{\partial lnch\left(\frac{dD}{\theta}\right)}{\partial \vec{D}}\right)$$

$$< \varepsilon > = \theta^2 \frac{\partial lnZ}{\partial \theta} = \theta^2\left(\frac{5}{2}\frac{\partial\left(ln\theta + lnch\left(\frac{mH}{\theta}\right)\right)}{\partial\theta}\right) = \frac{5}{2}\theta + \theta^2 \frac{\partial lnch\left(\frac{mH}{\theta}\right)}{\partial \vec{H}}$$