Seria 4

Zespół kanoniczny

Konwencje. N liczy cząstki lub oscylatory, nie mole. Przyjmujemy $T > 0$, $\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$, $h = 2\pi\hbar$. Energia układu nie jest ustalona; $U = \langle E \rangle$.

Przypomnienie. Dla energii niezależnych jawnie od temperatury:

$$Z = \sum_{\alpha} \mathrm{e}^{-\beta E_\alpha}, \qquad F = -k_{\mathrm{B}}T \ln Z, \qquad U = -\partial_\beta \ln Z, \qquad S = k_{\mathrm{B}}(\ln Z + \beta U).$$

Pochodne bierzemy przy ustalonych parametrach modelu i liczbie cząstek.

Zadanie 1. Układ dwustanowy

Rozważ N niezależnych atomów zajmujących ustalone, rozróżnialne miejsca. Uwzględniamy wyłącznie dwa niezdegenerowane stany wewnętrzne każdego atomu, o energiach $-\epsilon$ i $+\epsilon$, gdzie $\epsilon > 0$ jest stałe. Układ ma temperaturę T. Oblicz sumę statystyczną Z_N, energię swobodną Helmholtza F oraz energię wewnętrzną $U(T)$.

Wskazówka: najpierw zsumuj wagi dwóch stanów jednego atomu, a następnie wykorzystaj niezależność miejsc.

Zadanie 2. Klasyczny gaz doskonały

W sześciennym zbiorniku o objętości V znajduje się N identycznych, nierelatywistycznych, nieoddziałujących cząstek punktowych o masie m. Nie uwzględniamy wzbudzeń wewnętrznych. Przyjmij klasyczny reżim Maxwella–Boltzmanna, $N\lambda_T^3/V \ll 1$, gdzie $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}$. Wyznacz $Z_N(T, V)$ oraz S, U i p.

Wskazówka: użyj miary $\mathrm{d}^{3N}r\ \mathrm{d}^{3N}p/(N!h^{3N})$ i energii $H = \sum_i \mathbf{p}_i^2/(2m)$. Entropię podaj najpierw z $\ln N!$, a następnie w granicy dużego N.

Zadanie 3. Defekty Frenkla

Kryształ zawiera N identycznych atomów, N węzłów sieci oraz N' równoważnych miejsc międzywęzłowych. Każde miejsce może zawierać najwyżej jeden atom. Przeniesienie atomu z węzła w położenie międzywęzłowe tworzy wakans i atom międzywęzłowy, o łącznym koszcie energii $w > 0$. Dla n przeniesionych atomów energia wynosi nw; zależy tylko od n. Pomijamy oddziaływania defektów i zmiany widma drgań kryształu.

a) Policz liczbę konfiguracji $W(n)$ i zapisz rozkład kanoniczny $P(n)$, gdzie $0 \le n \le \min(N, N')$.

b) Wyznacz najbardziej prawdopodobną liczbę defektów w przybliżeniu makroskopowym. Następnie uprość wynik dla $1 \ll n \ll N, N'$.

(c*) Bez wzoru Stirlinga podaj dokładny warunek na całkowitą modę rozkładu. Kiedy najbardziej prawdopodobne jest $n = 0$?

Wskazówka: niezależnie wybieramy puste węzły i zajęte miejsca międzywęzłowe. Nie liczymy historii przeskoków atomów.

Zadanie 4. Jednowymiarowy gaz twardych odcinków

N identycznych sztywnych odcinków o masie m i długości $\sigma > 0$ porusza się wzdłuż przedziału $[0, L]$, gdzie $L > N\sigma$. Odcinki nie mogą się nakładać i muszą **w całości** mieścić się między dwiema twardymi ściankami. W dozwolonych konfiguracjach energia wynosi $\sum_i p_i^2/(2m)$. Układ jest klasyczny i ma temperaturę T.

Wyznacz sumę statystyczną i dokładne równanie stanu z siłą sprzężoną z długością:

$$p_{1\mathrm{D}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T,N,\sigma}.$$

Sprawdź granicę rozrzedzoną $L \gg N\sigma$ rozważaną w oryginale.

Wskazówka: dla uporządkowanych lewych końców odcinków $0 \le x_1$, $x_{i+1} \ge x_i + \sigma$, $x_N \le L - \sigma$ wprowadź $y_i = x_i - (i-1)\sigma$. Pilnuj, aby czynnika $N!$ nie uwzględnić dwukrotnie. $p_{1\mathrm{D}}$ ma wymiar siły, nie ciśnienia w trzech wymiarach.

Zadanie 5. Kwantowe oscylatory harmoniczne

Rozważ N **niezależnych, rozróżnialnych oscylatorów jednowymiarowych** o tej samej stałej częstości kołowej $\omega > 0$. Nie są to swobodnie przemieszczające się cząstki gazu. Każdy oscylator ma niezdegenerowane poziomy

$$\boxed{E_j = \hbar\omega\left(j + \frac{1}{2}\right), \qquad j = 0, 1, 2, \ldots.}$$

Widmo przyjmij jako dane; rozwiązanie równania Schrödingera nie jest potrzebne.

a) Oblicz sumę statystyczną Z_N i energię wewnętrzną $U(T)$. Uwzględnij energię zerową $N\hbar\omega/2$.

b) Porównaj wynik z zespołem mikrokanonicznym dla tej samej liczby oscylatorów i tego samego zera energii. Wskaż, gdzie potrzebna jest granica termodynamiczna. W porównaniu z modelem Einsteina serii 3 podstaw $N = 3N_{\mathrm{at}}$, gdzie N_{at} jest liczbą atomów.

(c*) Oblicz pojemność cieplną przy stałych N, ω. Zbadaj granice małych i dużych temperatur oraz wpływ przesunięcia zera energii.

Wskazówki: skorzystaj z szeregu $\sum_{j=0}^{\infty} r^j = (1-r)^{-1}$ dla $|r| < 1$. Mikrostan układu to ciąg $(j_1, \ldots, j_N)$. Przy $\sum_i j_i = q$ liczba mikrostanów wynosi $\Omega(q, N) = \binom{q+N-1}{q}$.