

Statistisk mekanikk (bittelitt)

(59)

Forrige uke fant vi:

- $g(v_x) \sim \exp\{-E(v_x)/k_B T\}$; $E(v_x) = \frac{1}{2} m v_x^2$
- $\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$, dvs $\langle E(v_x) \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

Gjelder generelt:

- Sannsynligheten for at en partikkel er i en tilstand med energi E er proporsjonal med Boltzmann-faktoren $\exp(-E/k_B T)$
 - En frihetsgrad (uavhengig variabel) som inngår kvadratisk i energifunksjonen bidrar med $\frac{1}{2} k_B T$ til indre energi pr partikkel. Dette kalles ekvipartisjonsprinsippet. (EPP)
- (Bevis for EPP følger direkte av Boltzmann-faktoren, med samme metode som s. 55-56.)

Begrunnelse for Boltzmannfaktoren:

Vi betrakter en gitt partikkel i et isolert system med mange partikler og temperatur T . Anta at i to tilstander 1 og 2 for partikkelen har den energi E_1 og $E_2 > E_1$. De øvrige partiklene, dvs omgivelsene eller "reservoaret", har da energi U_1 og U_2 slik at

$$E_1 + U_1 = E_2 + U_2 \quad (\text{energibevarelse})$$

Reservoarets entropi forskjell:

(60)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{1}{T} (\Delta U + p \Delta V)$$

Her kan $p \Delta V$ typisk neglisjeres:

$p \approx 1 \text{ atm}$ og $\Delta V \approx (1 \text{ \AA})^3 \Rightarrow p \Delta V \approx 10^5 \cdot 10^{-30} \text{ J} \approx 10^{-6} \text{ eV}$
mens $\Delta U \approx 1 \text{ eV}$ for energiidringer i et atom.

Dermed:

$$S_2 - S_1 \approx (U_2 - U_1)/T = (E_1 - E_2)/T$$

$$\Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{e^{S_2/k_B}}{e^{S_1/k_B}} = \frac{e^{-E_2/k_B T}}{e^{-E_1/k_B T}}$$

Normering av sannsynlighet:

Med kontinuerlig energifunksjon $E(s)$:

$$dP(s) = C \cdot \exp\{-E(s)/k_B T\} \cdot ds$$

= sanns. for E mellom $E(s)$ og $E(s+ds)$

$$\int dP(s) = 1$$

Middelverdi av fysisk størrelse $A(s)$:

$$\langle A \rangle = \int A(s) dP(s) = \frac{\int A(s) dP(s)}{\int dP(s)}$$

$$= \frac{\int A(s) \exp\{-E(s)/k_B T\} ds}{\int \exp\{-E(s)/k_B T\} ds}$$

Med diskrete energinivåer E_n :

(61)

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T}$$

$$\sum_n P_n = 1 \Rightarrow \frac{1}{Z} \sum_n e^{-E_n/k_B T} = 1$$

$$\text{Partisjonsfunksjonen: } Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T}$$

Varmekapasiteten for gasser og krystaller

Anta toatomig gass, f.eks N_2 , der eksperimenter gir

$$C_{V,m} \approx \frac{5}{2} R \quad (C_V \text{ pr mol})$$

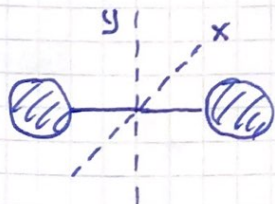
dvs $C_V/N = \frac{5}{2} k_B$ pr molekyl. Ifølge EPP burde molekylet dermed ha $f=5$ kvadratiske frihetsgrader. La oss telle opp.

Translasjon :

$$E_k^{\text{trans}} = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2} M (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) ; M = 2m_N ,$$

dvs 3 kvadr. frihetsgrader knyttet til translasjon

Rotasjon :

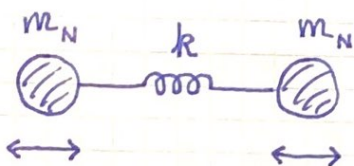


$$I_x = I_y = I ; I_z \approx 0$$

$$E_k^{\text{rot}} = \frac{1}{2} I (\omega_x^2 + \omega_y^2),$$

dvs 2 kvadr. frihetsgrader knyttet til rotasjon

Vibrasjon:



(62)

Harmonisk oscillator for små utsving fra likevekt, redusert masse μ (gitt ved $\mu^{-1} = m_N^{-1} + m_N^{-1}$), vinkelfrekvens $\omega = \sqrt{k/\mu}$, fjærkonstant k .

Avstanden mellom atomene svinger harmonisk omkring bindingslengden, $q(t) = q_0 \cos \omega t$.

$$E^{\text{vib}} = E_k^{\text{vib}} + E_p^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 q^2,$$

dvs 2 kvadratiske frihetsgrader knyttet til vibrasjon.

EPP gir dermed indre energi $U = N \cdot 7 \cdot \frac{1}{2} k_B T$ og $C_V/N = \frac{7}{2} k_B$ pr molekyl, mens $(C_V/N)_{\text{exp}} = \frac{5}{2} k_B$.

Med kvantemekanikk skal vi vise at vibrasjonsfrihetsgradene ikke bidrar til U og C_V ved normale temperaturer.

Harmonisk oscillator har kvantisert energi,

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Midlere vibrasjonsenergi pr molekyl ved temp. T :

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P_n$$

med

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T}$$

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T}$$

(63)

$$\langle E \rangle = \langle (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \langle n \rangle \hbar \omega$$

$$\langle n \rangle = \sum_n n P_n = \frac{1}{Z} \sum_n n e^{-E_n/k_B T}; \quad Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T}$$

Her inngår $\exp(-\frac{1}{2} \hbar \omega / k_B T)$ i alle ledd, i teller og nevner, og kan forkortes. Vi setter

$$\exp(-n \hbar \omega / k_B T) = x^n; \quad \text{dvs } x = e^{-\hbar \omega / k_B T}$$

$$\Rightarrow \tilde{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}; \quad \tilde{Z} = \sqrt{x} \cdot Z$$

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= (1-x) \sum_n n x^n = (1-x) x \frac{d}{dx} \sum_n x^n = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{1/x - 1} \\ &= [\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}$$

$$\Rightarrow C_V^{vib} / N = \frac{d}{dT} \langle E \rangle = k_B \cdot \frac{(\hbar \omega / k_B T)^2 \cdot \exp(\hbar \omega / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2}$$

$$k_B T \gg \hbar \omega \Rightarrow C_V^{vib} / N \approx k_B; \quad \text{i tråd med EPP.}$$

$$k_B T \ll \hbar \omega \Rightarrow C_V^{vib} / N \approx k_B \cdot (\hbar \omega / k_B T)^2 \cdot \exp(-\hbar \omega / k_B T) \approx 0$$

For N_2 : $k \approx 2.3 \text{ kN/m}$, $\hbar \omega \approx 0.29 \text{ eV}$, dvs

$\hbar \omega \gg k_B T \approx 25 \text{ meV}$ ved romtemperatur, dvs

$$C_V^{vib} / N \approx 0, \quad \text{dvs } C_V / N = \frac{5}{2} k_B.$$

"Alle" molekylene har vibrasjonsenergi $\hbar \omega / 2$. En liten temp.økning endrer ikke på dette; dermed $C_V^{vib} = 0$.

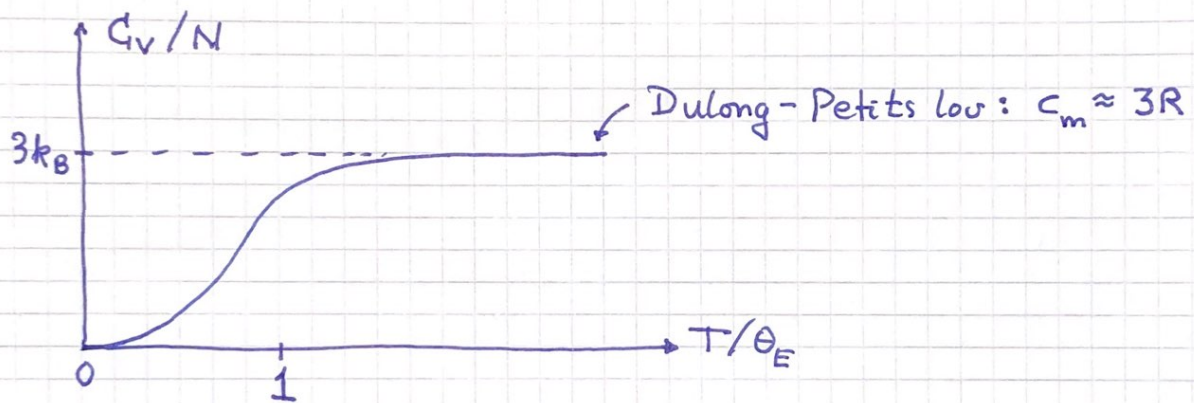
Einsteins modell for $C_V \approx C_P$ for krystaller: (64)

Hvert atom tilsvarer 3 (pga 3 romlige dimensjoner) uavhengige harmoniske oscillatorer, hver med kvantisert energi $E_n = n \cdot \hbar \omega$ ($n=0,1,2,\dots$).

[Einstein kjente ikke til nullpunktsenergien $\hbar \omega/2$ i 1906, men den påvirker ikke C_V .] Da må resultatet bli som på s.63, med en ekstra faktor 3:

$$C_V/N = 3k_B \cdot (\Theta_E/T)^2 \exp(\Theta_E/T) / [\exp(\Theta_E/T) - 1]^2$$

med Einstein-temperaturen $\Theta_E = \hbar \omega / k_B$.



Verdien av Θ_E varierer med typen materiale.