דרגות חופש פנימיות בגז אידאלי קנוני

אמיר בר

2 במאי 2013

1 הקדמה

עד כה דיברנו על גז אידאלי המורכב מיחידות אטומיות, כלומר התעלמנו מהמצבים הפנימיים של יחידות הגז (מולקולות באופן כללי). בתרגול זה נראה מה ההשפעה של דרגות חופש פנימיות בדידות. אלה מופיעות כאשר מתייחסים למולקולות כאובייקטים קוונטיים, ולכן המצבים האפשריים שלהן - ורמות האנרגיה המתאימות - מקוונטטים. החשיבות של חשבון זה הוא עמוק יותר מהסבר של ניסויים מסויימים - קלאסית יש רצף של מצבים פנימיים מסוגים שונים (כגון מרחק בין אטומים במולקולה, מיקום האלטרונים באטום, מנח חלקי גרעין האטום אחד ביחס לשני), ולכן לפי חוק החלוקה השווה דרגות חופש פנימיות אלה אמורות לתרום הרבה מאוד לאנרגיה הפנימית והחישובים שעשינו עבור גז אידאלי אינם רלבנטיים. העובדה שהמצבים ורמות האנרגיה בדידים - בגלל מכניקת הקוונטים - מסבירה, כפי שנראה בתרגול, מדוע לא צריך לקחת בחשבון את כל דרגות החופש בחשבון (ואילו דרגות חופש כן צריך).

2 פונקציית החלוקה של גז אידאלי קנוני

נזכר ראשית כיצד מחשבים את פונקציית החלוקה של גז אידאלי בצבר הקנוני. ההימלטוניאן של גז אידאלי הוא כרגיל $\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ ולכן פוקציית החלוקה מתקבלת על ידי (כזכור $\beta = \frac{1}{k_B T}$)

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z} &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)} \\
&= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \prod_{j=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{i,j} exp\left[-\beta \frac{p_{i,j}^2}{2m}\right] \\
&= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \prod_{j=x,y,z} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \\
&= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3N/2} \equiv \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N
\end{aligned} \tag{1}$$

כאשר הגדרנו את אורך הגל התרמי

$$\lambda_T \equiv \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

בהנתן פונקציית החלוקה, אפשר למצוא את האנרגיה החופשית

$$F = -k_B T \log \mathcal{Z} = -N k_B T \left[\log\left(\frac{V}{N}\right) - \frac{3}{2} \log\left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m}\right)\right]$$

וממנה אפשר לגזור את הגדלים הפיסיקליים המעניינים כמו למשל אנרגייה ממוצעת

$$\begin{aligned}
E &= -\frac{\partial (\log \mathcal{Z})}{\partial \beta} = \frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} \\
&= \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T
\end{aligned}$$

ואת החום הסגולי

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B$$

3 דרגת חופש פנימית עם שני מצבים

כעת נניח שלכל מולקולה בגז יש שני מצבים אפשריים אשר נבדלים זה מזה באנרגיה בϵ (לדוגמה, מצבים שונים עבור האלקטרונים, או קונפורמציות שונות של המולקולה). כלומר, ההמילטוניאן ניתן על ידי

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \epsilon \sum_i s_i$$

כאשר s_i הוא משתנה בינארי (שווה 0 או 1) המסמל אם המולקולה הi נמצאת במצב הנמוך יותר אנרגטית ($s_i = 0$) או במצב הגבוה יותר אנרגטית ($s_i = 1$). עתה פונקציית החלוקה תנתן על ידי הנוסחה

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N! h^{3N}} \sum_{s_1 .. s_N} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\beta \mathcal{H}(p,q,s)}$$

הסכום הוא על כל האפשרויות של N המשתנים s_i להיות 0 או 1.

3.1 חישוב פונקציית החלוקה

אם נציב את ההמילטוניאן נקבל

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{1}{N! h^{3N}} \sum_{s_1 .. s_N} \int dp^{3N} dq^{3N} exp\left[-\beta \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \epsilon \sum_i s_i \right) \right] \\ &= \left\{ \sum_{s_1 .. s_N} exp\left[-\beta\epsilon \sum_i s_i \right] \right\} \times \left\{ \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} exp\left[-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right] \right\} \end{aligned} \tag{2}$$

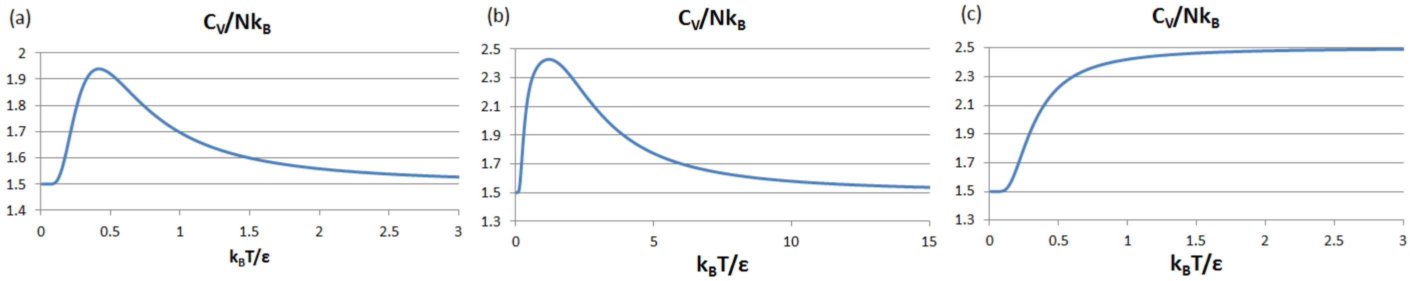
כלומר, פונקציית החלוקה היא מכפלה של פונקציית חלוקה של גז אידאלי ושל מערכת שני המצבים. התפרקות פונקציית החלוקה למכפלה של של פונקציות חלוקה על תת מערכות (שבמקרה זה שתיהן מוגדרות על אותם N חלקיקים!) נובעת מחוסר האינטראקציה בהמילטוניאן בין המערכות, ולכן הינה כללית (תחת הנחת חוסר אינטראקציה). אילו היינו עובדים בצבר המיקרוקנוני היינו רואים ששם אי אפשר לרשום את מספר המצבים בתור מכפלה (בדיוק) של איבר המתאים לגז אידאלי ואיבר המתאים לדרגת החופש הפנימית, ולכן החשבון קשה יותר - זה (אי התלות בין "חלקי" המערכת) הוא היתרון החישובי של האנסמבל הקנוני על פני המיקרוקנוני.

הסכום ב(2) מחושב כ

$$\begin{aligned} \sum_{s_1 .. s_N} exp\left[-\beta\epsilon \sum_i s_i \right] &= \left(\sum_{s_1 = 0,1} exp\left[-\beta\epsilon s_1 \right] \right)^N \\ &= \left(1 + exp\left[-\beta\epsilon \right] \right)^N \end{aligned} \tag{3}$$

ואם נשתמש בתוצאה (1) מהסעיף הקודם נקבל

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N \left(1 + e^{-\beta\epsilon} \right)^N \tag{4}$$



איור 1: קיבול החום כפונקציה של טמפרטורה בגז אידאלי עם דרגת חופש פנימית (a) בינארית (שני מצבים); (b) עם $n=10$ מצבים ו (c) עם ∞ מצבים

3.2 קיבול חום

עתה נמצא את האנרגיה החופשית וקיבול החום

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \log \mathcal{Z} \\ &= -Nk_B T\left[\log\left(\frac{V}{N}\right) - \frac{3}{2}\log\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right) + \log\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)\right] \end{aligned}$$

ולכן האנרגיה הממוצעת היא

$$\begin{aligned} E &= \frac{\partial\left(\beta F\right)}{\partial\beta} \\ &= \frac{3}{2}Nk_B T + N\frac{\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}} \end{aligned}$$

וקיבול החום הוא

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3}{2}Nk_B + N\left(\frac{\partial\beta}{\partial T}\right)\frac{-\epsilon^2 e^{-\beta\epsilon}\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)+\epsilon^2 e^{-2\beta\epsilon}}{\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)^2} \\ &= \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B\beta^2\epsilon^2\frac{e^{-\beta\epsilon}}{\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)^2} \end{aligned} \tag{5}$$

כאשר השתמשנו בעובדה ש $\frac{\partial\beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} = -k_B\beta^2$.

הבה ננתח את התנהגות קיבול החום עבור טמפרטורות נמוכות וגבוהות: עבור $T\to 0$, $\beta\to\infty$ ולכן $e^{-\beta\epsilon}\to 0$ ואנו מקבלים $C_V(T\to 0)\to\frac{3}{2}Nk_B$. עבור $T\to\infty$, $\beta\to 0$ ולכן $e^{-\beta\epsilon}\to 1$ ואנו מקבלים $C_V(T\to\infty)\to\frac{3}{2}Nk_B$. האם מכאן ניתן ללמוד שדרגות החופש הפנימיות לא משפיעות? אם מציירים במחשב את קיבול החום כפונקציה של טמפרטורה, כמו באיור 1a, מקבלים מקסימום באזור הערך $\beta\epsilon\sim 1$. ההתנהגות הלא מונוטונית של קיבול החום נקראת "אנומליית שוטקי" והיא נמדדה ניסויית (בעיקר במוצקים ולא בגזים, אבל הסיבה היא זהה). מקסימום צר של קיבול החום משמעו דרגות חופש חסומות (כלומר, עם אנרגיה מקסימלית) שלא מעוררות מתחת לטמפרטורה מסויימת, ורוויות מעל לטמפרטורה אחרת. מכאן אפשר ללמוד שבחשבון יש לקחת רק דרגות חופש רלבנטיות, כלומר שהאנרגיה שלהן $\epsilon\sim k_B T$, ודרגות חופש עם אנרגיה גדולה בהרבה או קטנה בהרבה אפשר להזניח.

3.3 חישוב בצבר המיקרו קנוני

מלבד הרלבנטיות הפיסיקלית של מערכת זו, זו גם דוגמה הממחישה את היתרון של הצבר הקנוני על פני המיקרוקנוני.

4 דרגת חופש פנימית בדידה

4.1 מולקולה עם n מצבים פנימיים

אילו למולקולת הגז היו n מצבים אפשריים במקום רק שניים (אם לוקחים בחשבון עוד רמות אנרגיה אפשריות, או יותק קונפורציות של המולקולה), כל שהיה משתנה הוא שהסכום (3) היה על כל המצבים. לשם הפשטות נניח שהאנרגיה של המצב הk היא ϵk. אז

$$\sum_{s_1=0}^{n-1} exp\left[-\beta\epsilon s_1\right] \quad = \quad \frac{1-exp\left[-\beta\epsilon n\right]}{1-exp\left[-\beta\epsilon\right]}$$

ולכן פונקציית החלוקה היתה

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N\left(\frac{1-exp\left[-\beta\epsilon n\right]}{1-exp\left[-\beta\epsilon\right]}\right)^N \tag{6}$$

אם נחשב את קיבול החום כעת נקבל כמו באיור 1b, שרוחב המקסימום גדל מכיוון שיש תחום גדול יותר של טמפרטורות עבורו יש רמות חדשות לעורר. עם זאת, עבור טמפרטורה גבוהה מספיק קיבול החום יחזור לערך של גז אידאלי רגיל (כלומר, נראה אנומליית שוטקי)

4.2 מולקולה עם ∞ מצבים פנימיים

באותה שיטה ניתן לחשב את קיבול החום כאשר יש אינסוף מצבים עבור דרגת החופש הפנימית (עם הפרש אנרגיה קבוע ϵ). זהו המצב עבור מולקולה דו אטומית שממודלת כקפיץ קוונטי. במצב כזה הסכום יהיה

$$\sum_{s_1=0}^{\infty} exp\left[-\beta\epsilon s_1\right] \quad = \quad \frac{1}{1-exp\left[-\beta\epsilon\right]}$$

ולכן

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N\left(1-exp\left[-\beta\epsilon\right]\right)^{-N} \tag{7}$$

קיבול החום במקרה זה הוא

$$C_V = Nk_B\left(\frac{3}{2}+\frac{e^{-\beta\epsilon}\left(\beta\epsilon\right)^2}{\left(1-e^{-\beta\epsilon}\right)^2}\right)$$

והוא מופיע באיור 1c. כפי שניתן לראות במקרה זה, אין מקסימום צר בקיבול החום אלא יש עלייה מונוטונית מהערך $C_V=\frac{3}{2}$ המתאים לגז אידאלי ללא דרגות חופש פנימיות, לערך $C_V=\frac{5}{2}$ המתאים לגז אידאלי של קפיצים (חד מימדיים, שאינם יכולים להסתובב - כמו בתרגיל הבית). שימו לב שהגרף מתאר התנהגות קוונטית, מכיוון שרק קוונטית יש רמות אנרגיה בדידות, שאינן מעוררות בטמפרטורות נמוכות מספיק. קלאסית (כפי שתמצאו בתרגיל הבית) דרגות החופש הפנימיות (בעלות אנרגיה רציפה) מעוררות בכל טמפרטורה גדולה מאפס. גרף מהסוג הזה אכן נמדד בניסוי ומהווה אישוש למכניקת הקוונטים!