

Дәріс № 10 Гармониялық осцилляторлар және жазық ротаторлар идеал газдары

- Дәріс жоспары:** 1) Гармониялық осцилляторлардың идеал газы.
2) Жазық ротаторлардың идеал газы. Классикалық жағдай.
3) Жазық ротаторлардың идеал газы. Классикалық жағдай.

а) классикалық қарастыру.

Өзара әсерлеспейтін бірөлшемді осцилляторлардан тұратын классикалық жүйе (осцилляторлардың идеал газы) үшін Гамильтон функциясы мына түрде жазылады:

$$H = \sum_{j=1}^N H(q_j, p_j); \quad H(q_j, p_j) = \frac{p_j^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_j^2.$$

Статистикалық интеграл қарапайым түрде бір осциллятордың фазалық кеңістіктегі интегралы арқылы өрнектеледі:

$$Z = Z_0^N; \quad Z_0 = \frac{e}{Nh^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_j^2}{2mkT}\right) dp_j \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m\omega^2}{2kT} q_j^2\right) dq_j = \frac{e}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi kT}{M\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi e}{Nh^3} \frac{kT}{\omega}. \quad (50)$$

Ары қарай **ішкі энергияны** (32)

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = NkT$$

және **жылусыйымдылықты** анықтаймыз:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk$$

Z_0 (50) теңдікте көпмүшелердің туындысы түрінде, яғни пропорциональды $T^{\frac{1}{2}}$ мен

осциллятордың кинетикалық және потенциалдық энергиясына қатысты берілген. Осыған сәйкес ішкі энергия мен жылусыйымдылық олардың үлесі туралы айтуға болатындай түрді қабылдайды, яғни кинетикалық және потенциалдық энергияға байланысты жылдамдықты жеке түрде.

$$E = E_c + E_{pot} = \frac{1}{2} NkT + \frac{1}{2} NkT; \quad C = C_c + C_{pot} = \frac{1}{2} Nk + \frac{1}{2} Nk.$$

б) Кванттық тұрғыдан қарастырсақ.

Осцилляторлар бір-біріне әрекет етпейтіндіктен, α жүйенің микрокүйі толықтай n_j жекелеген осцилляторлардың микрокүйімен анықталады ($\alpha \equiv (n_1, n_2, \dots, n_N) \equiv [n_j]$), ал жүйенің **энергиясы** жекелеген осцилляторлардың энергияларының қосындысына тең ($E_{[n_j]} = \sum_{j=1}^N \omega \left(n_j + \frac{1}{2} \right)$). Микрокүйлері бойынша қосу статистикалық қосындыда әрбір

осцилляторды n_j бойынша тәуелсіз қосуға теңгеріледі. Бірақ осыдан әрбір микрокүйді $N!$ рет деп есептейміз, себебі бірдей осцилляторлардың орнын ауыстыру (мүшелерін ретімен орын ауыстыру $(n_1, n_2, \dots, n_N)$) жаңа микрокүйге әкелмейді. Сондықтан қосудың нәтижесін $M \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$ -ге бөлу қажет.

$$Z = \left(\frac{e}{N}\right)^N \sum_{[n_j]} \exp\left(\frac{E_{[n_j]}}{kT}\right) = \prod_{j=1}^N \sum_{n_j=0}^{\infty} \left(\frac{e}{N}\right) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\right) = Z_0^N;$$

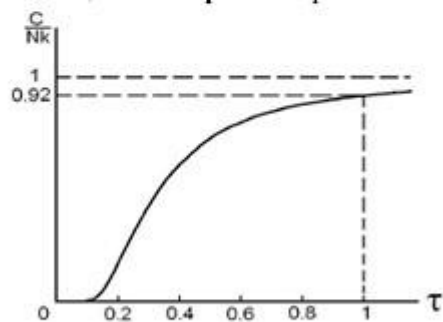
$$Z_0 = \left(\frac{e}{N}\right) \sum_{n_j=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\right) = \left(\frac{e}{N}\right) \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} = \left(\frac{e}{N}\right) \frac{\exp\left(-\frac{T_0}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)} = \left(\frac{e}{N}\right) \frac{\exp\left(-\frac{1}{2\tau}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{1}{\tau}\right)},$$

мұндағы, $T_0 = \frac{\hbar\omega}{k}$ - сипаттамалық **тербелмелі температура**, $\tau = \frac{T}{T_0}$ - **өлшемсіз температура**. Бір өлшемді осцилляторлардың идеал газының **ішкі энергиясы** үшін

$$E = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) - 1} \right) = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{1}{\tau}\right) - 1} \right) \quad (51)$$

және оның **жылу сыйымдылығы** үшін

$$C = Nk \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_0}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) - 1\right)^2} = Nk \left(\frac{1}{\tau} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{1}{\tau}\right)}{\left(\exp\left(\frac{1}{\tau}\right) - 1\right)^2} \quad (52)$$



осы теңдіктерді аламыз.

5 - суретте жылу сыйымдылықтың жалпы түрі τ өлшемсіз температураның функциясы ретінде берілген.

Шекті жағдайларды қарастырайық.

5-сурет. C жылу сыйымдылықтың τ өлшемсіз температураға тәуелділігі.

а) Төменгі температуралар: $T \ll T_0$ немесе $\tau \ll 1$,

$$E = N \cdot \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) - 1} \right) \approx N \cdot \hbar\omega \frac{1}{\exp\left(\frac{T_0}{T}\right)} = N \cdot \hbar\omega \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right), \quad C = Nk \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_0}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) - 1\right)^2} \approx Nk \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right);$$

б) Жоғарғы температуралар: $T \gg T_0$ немесе $\tau \gg 1$,

$$E = NkT_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{1}{\tau}\right) - 1} \right) \approx NkT, \quad C = Nk.$$

Классикалық және кванттық қарастырулардың нәтижелерін салыстырғанда, классикалық және кванттық жүйелердің макроскопиялық құрылымдарындағы айырмашылықтарын айқын көрсетеді. Шекті жағдайда, жоғарғы температурада кванттық қарастырулар нәтижесі классикалық қарастырулардың нәтижелеріне ауысады. Төменгі және жоғарғы температуралар облысын бөліп тұратын T_0 температура, осциллятор жағдайында оның жиілігімен анықталады. Молекуладағы атомның тербелісінің сипаттамалық жиілігі $\omega \sim 10^{13} \div 10^{14}$; $T_0 \sim 10^3$ K.

Мысалы, екіатомды газдар үшін T_0 температураның мәндері 1-кестеде берілген.

Кейбір екіатомды газдар үшін T_0 температурасы

1-кесте

Газдар	N ₂	O ₂	H ₂	HCl	HBr
T ₀ , К	3340	2230	5800	4140	3700

Бөлме температурасын жоғары деп санауға болмайды, және де молекуладағы тербелістің кванттық сипатын есептеу көпатомды газдардың термодинамикалық құрылымын анықтауда өте қажет болып табылады.

Жазық ротаторлардың идеал газы

а) Классикалық тұрғыдан қарастыру.

Әрекеттеспейтін ротаторлардың жүйелері (ротаторлардың идеал газы) үшін Гамильтонның функциясы:

$$H = \sum_{j=1}^N p_{\varphi_j}^2 / 2I$$

Статистикалық интегралды

$$Z = Z_0^N; \quad Z_0 = \frac{e}{hN} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{\varphi}^2}{2IT}} dp_{\varphi} = \frac{2\pi e}{hN} (2\pi I k T)^{1/2},$$

ішкі энергияны

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{1}{2} NkT,$$

және жылусыйымдылықты

$$C = \frac{1}{2} Nk$$

табамыз.

Бір ротаторға $\frac{1}{2} kT$ энергиядан келеді, жылусыйымдылық үлесі (бір ротаторға) $\frac{1}{2} k$

ротаторды сипаттайтын шамаларға (I инерция моменті) тәуелді емес.

б) Кванттық тұрғыдан қарастыру.

Әрекеттеспейтін ротаторлар жүйесінің кванттық микроүйі жекелеген ротаторлардың күйлерінің берілуімен анықталады: $\alpha \equiv (m_1, m_2, \dots, m_N) \equiv \{m_j\}$, ал ротаторлар жүйесінің

энергиясы жекелеген ротаторлардың энергияларының қосындысына тең:

$$E\{m_j\} = \sum_{j=1}^N \frac{m_j^2}{2I}.$$

Жүйенің толықтай статистикалық қосындысы осцилляторлар жағдайындағыдай бір (53) ротатордың статистикалық қосындысы арқылы өрнектеледі:

келесі өрнекті ішкі энергия мен жылуsыйымдылық үшін жазамыз:

$$E = kT^2 N \frac{\partial \ln Z_0}{\partial T} \approx \frac{1}{2} NkT, \quad C = \frac{1}{2} Nk,$$

яғни, осы шектік жағдайда Z_0 , E және C үшін классикалық нәтиже аламыз.

Төменгі температурада ($T \ll T_r, \tau \ll 1$)

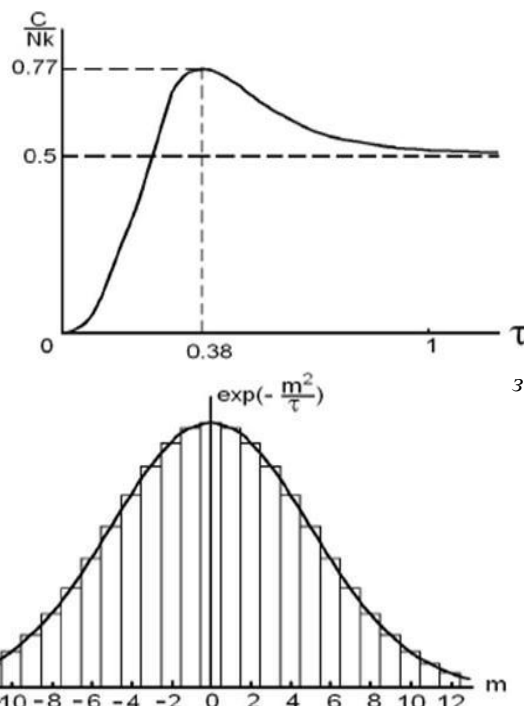
$$Z_0 \approx \frac{e}{hN} \left(1 + 2e^{-\frac{1}{\tau}} \right),$$

ішкі энергия мен жылуsыйымдылық мынаған тең:

$$E = kT^2 N \frac{\partial \ln Z_0}{\partial T} \approx 2NkT_r e^{-\frac{T_r}{T}} = 2NkT_r e^{-\frac{1}{\tau}},$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 2Nk \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_r}{T}} = 2Nk \tau^2 e^{-\frac{1}{\tau}},$$

яғни, төменгі температурада жазық ротаторлардың идеал газының жылуsыйымдылығы экспоненциальды аз болады.



4-сурет. Жоғары температураларда статсумманы (53) интегралмен

Кейбір екіатомды газдар үшін T_r температураның мәндері 2-кестеде берілген.

Кейбір екіатомдық газдар үшін T_r температурасы

2-кесте

Газдар	N ₂	O ₂	H ₂	HCl	HBr
T _r , К	2,86	2,07	85,4	15,2	12,1

Алдыңғы дәрістерде кванттық статистикалық физиканың негізгі ұғымдарымен таныстық. Классикалық статистикалық физикада бөлшектердің энергиясы үздіксіз өзгереді деп қарастырылса, кванттық механикада микрожүйелердің энергиясы белгілі бір дискретті мәндер ғана қабылдайды. Сондықтан төмен температураларда немесе микроскопиялық жүйелерді зерттеген кезде кванттық эффектілерді міндетті түрде ескеру қажет.

Кванттық статистикалық физикада күрделі жүйелердің қасиеттерін зерттеу үшін қарапайым модельдер қолданылады. Солардың ішіндегі маңызды модельдерге **гармониялық осциллятор** және **ротатор** жатады.

Гармониялық осциллятор молекулалардың тербелмелі қозғалысын, кристалдық тордағы атомдардың тербелісін және басқа да периодты қозғалыстарды жуықтап сипаттайды. Ал ротатор моделі молекулалардың айналмалы қозғалысын зерттеуде қолданылады.

Гармониялық осцилляторлардың идеал газы. Гармониялық осциллятор деп тепе-теңдік күйінен ауытқыған кезде оған ауытқуға пропорционал қайтарушы күш әсер ететін жүйені айтамыз. Мұндай қозғалыс үшін күш: $F = -kx$ түрінде жазылады.

Мұндағы: F — қайтарушы күш; k — серпімділік коэффициенті; q — бөлшектің тепе-теңдік күйінен ығысуы; «—» таңбасы күштің ығысу бағытына қарама-қарсы бағытталғанын көрсетеді.

Осциллятордың циклдік жиілігі: $\omega = \sqrt{k/m}$

Мұндағы: ω — циклдік жиілік; k — серпімділік коэффициенті; m — бөлшектің массасы.

Гармониялық осциллятордың классикалық Гамильтон функциясы оның кинетикалық және потенциалдық энергияларының қосындысынан тұрады:

$$H = p^2 / (2m) + m\omega^2 q^2 / 2$$

Мұндағы: H — толық энергия; p — бөлшектің импульсі; m — бөлшектің массасы; q — координата немесе ығысу; ω — циклдік жиілік.

Енді бір-бірімен әсерлеспейтін N гармониялық осциллятордан тұратын жүйені қарастырайық. Мұндай жүйені **гармониялық осцилляторлардың идеал газы** деп атауға болады. Өзара әсерлесу болмағандықтан, жүйенің толық энергиясы жеке осцилляторлардың энергияларының қосындысына тең:

$$H = \sum_{i=1 \dots N} [p_i^2 / (2m) + m\omega^2 q_i^2 / 2]$$

Мұндағы: N — осцилляторлар саны; p_i — i -осциллятордың импульсі; q_i — i -осциллятордың координатасы; m — осциллятор массасы; ω — циклдік жиілік.

Классикалық физикада осциллятордың энергиясы үздіксіз мәндер қабылдай алады. Ал кванттық механикада оның энергиясы дискретті болады:

$$E_n = \hbar\omega (n + 1/2)$$

Мұндағы: E_n — n -кванттық күйдің энергиясы; $\hbar$ — қысқартылған Планк тұрақтысы; ω — циклдік жиілік; $n = 0, 1, 2, \dots$ — негізгі кванттық сан.

Бұл формуладан көретініміз — энергия деңгейлері бірдей аралықпен орналасқан:

$$\Delta E = \hbar\omega$$

Мұндағы: ΔE — көршілес энергия деңгейлерінің айырмасы; $\hbar$ — қысқартылған Планк тұрақтысы; ω — циклдік жиілік.

Ең төменгі энергия да нөлге тең емес: $E_0 = \hbar\omega/2$. Бұл **нөлдік энергия** деп аталады. Оның пайда болуы кванттық табиғаттың маңызды көрінісі болып табылады.

Бір осциллятор үшін канондық статистикалық қосынды:

$$Z_1 = \sum_{n=0 \dots \infty} \exp[-E_n / (k_B T)]$$

Энергия деңгейін орнына қойсақ:

$$Z_1 = \sum_{n=0 \dots \infty} \exp[-\hbar\omega (n + 1/2) / (k_B T)]$$

Мұндағы: Z_1 — бір осциллятордың статистикалық қосындысы; E_n — n -деңгейдің энергиясы; k_B — Больцман тұрақтысы; T — абсолют температура. Бұл қосындыны есептеу нәтижесінде:

$$Z_1 = 1 / [2 \sinh(\hbar\omega / (2k_B T))]$$

өрнегі алынады. **Мұндағы:** $\sinh$ — гиперболалық синус функциясы; $\hbar\omega / (2k_B T)$ — кванттық энергия мен жылулық энергияның арақатынасын сипаттайтын шама. Егер осындай N осциллятор өзара әсерлеспесе, олардың статистикалық қосындысы:

$Z = Z_1^N$ болады. **Мұндағы:** Z — бүкіл жүйенің статистикалық қосындысы; Z_1 — бір осциллятордың статистикалық қосындысы; N — осцилляторлар саны. Жүйенің еркін энергиясы:

$$F = -k_B T \ln Z$$

Мұндағы: F — Гельмгольцтің еркін энергиясы; k_B — Больцман тұрақтысы; T — абсолют температура; Z — статистикалық қосынды. Осыдан осцилляторлар жүйесінің ішкі энергиясы, энтропиясы және жылу сыйымдылығы сияқты термодинамикалық шамаларын анықтауға болады.

Жазық ротаторлардың идеал газы. Классикалық жағдай. Енді бөлшектердің тербелмелі емес, айналмалы қозғалысын қарастырайық. **Ротатор** — айналмалы қозғалысы қарастырылатын жүйе. Жазық ротатор тек бір жазықтықта айнала алады. Жазық ротатордың негізгі координатасы — айналу бұрышы φ . Оның сәйкес импульстік айнымалысы — импульс моменті L . Классикалық айналмалы қозғалыстың энергиясы:

$$E = L^2 / (2I)$$

Мұндағы: E — айналмалы қозғалыстың энергиясы; L — импульс моменті; I — ротатордың инерция моменті. Екі атомды молекула үшін инерция моменті шамамен:

$$I = \mu r^2$$

Мұндағы: I — инерция моменті; μ — келтірілген масса; r — атомдар арасындағы қашықтық. Классикалық статистикалық физикада ротатордың статистикалық қосындысы оның фазалық кеңістігі бойынша интегралдау арқылы табылады:

$$Z_1 = (1/h) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dL \exp[-L^2 / (2I k_B T)]$$

Мұндағы: Z_1 — бір жазық ротатордың статистикалық қосындысы; φ — айналу бұрышы; L — импульс моменті; I — инерция моменті; h — Планк тұрақтысы; k_B — Больцман тұрақтысы; T — абсолют температура.

Бұрыш бойынша интегралдау 2π береді, ал импульс моменті бойынша Гаусстық интеграл есептелгеннен кейін:

$$Z_1 = (2\pi/h) \cdot \sqrt{2\pi I k_B T}$$

нәтижесі алынады. **Мұндағы:** I — ротатордың инерция моменті; $k_B T$ — жылулық энергия масштабы; h — Планк тұрақтысы. Егер жүйеде N бірдей және тәуелсіз ротатор болса:

$$Z = Z_1^N$$

Мұндағы: Z — жүйенің статистикалық қосындысы; Z_1 — бір ротатордың статистикалық қосындысы; N — ротаторлар саны. Классикалық ротатор үшін орташа энергия:

$$U = N k_B T / 2$$

Мұндағы: U — жүйенің ішкі энергиясы; N — ротаторлар саны; k_B — Больцман тұрақтысы; T — абсолют температура. Бұл нәтиже энергияның бір квадраттық еркіндік дәрежесіне $k_B T / 2$ сәйкес келетінін көрсетеді.

Жазық ротаторлардың идеал газы. Кванттық жағдай. Кванттық механикада ротатордың айналу энергиясы үздіксіз емес, дискретті мәндер қабылдайды. Жазық ротатор үшін энергия деңгейлері:

$$E_n = \hbar^2 n^2 / (2I)$$

Мұндағы: E_n — n -кванттық күйдің энергиясы; $\hbar$ — қысқартылған Планк тұрақтысы; $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ — кванттық сан; I — инерция моменті. Кванттық санның әрбір мәні ротатордың белгілі бір айналмалы күйін сипаттайды. $n = 0$ кезінде энергия: $E_0 = 0$ болады. **Мұндағы:** E_0 — негізгі күйдің энергиясы. Канондық ансамбльде бір жазық ротатордың статистикалық қосындысы барлық кванттық күйлер бойынша қосылады:

$$Z_1 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp[-\hbar^2 n^2 / (2I k_B T)]$$

Мұндағы: Z_1 — бір ротатордың статистикалық қосындысы; n — кванттық сан; $\hbar$ — қысқартылған Планк тұрақтысы; I — инерция моменті; k_B — Больцман тұрақтысы; T — абсолют температура. Бұл өрнектің маңызды ерекшелігі — температураға байланысты әртүрлі кванттық деңгейлердің толтырылу ықтималдығы өзгереді. Кванттық статистикалық физикада микрокүйдің Больцман бойынша ықтималдығы:

$$p_n = \exp[-E_n / (k_B T)] / Z_1$$

Мұндағы: p_n — n -кванттық күйдің ықтималдығы; E_n — осы күйдің энергиясы; k_B — Больцман тұрақтысы; T — абсолют температура; Z_1 — статистикалық қосынды. Бұл

формуладан энергиясы төмен күйлердің ықтималдығы жоғары болатынын көреміз. Температура артқан сайын жоғары энергиялы күйлердің де толтырылу ықтималдығы артады. Жазық ротаторлардың идеал газы үшін:

$$Z = Z_1^N$$

Мұндағы: Z — N ротатордан тұратын жүйенің статистикалық қосындысы; Z_1 — бір ротатордың статистикалық қосындысы; N — ротаторлар саны. Жүйенің еркін энергиясы:

$$F = -k_B T \ln Z$$

Мұндағы: F — еркін энергия; k_B — Больцман тұрақтысы; T — абсолют температура; Z — жүйенің статистикалық қосындысы. Кванттық және классикалық сипаттамалардың арасындағы байланысты температура арқылы түсіндіруге болады. Егер:

$$k_B T \gg \hbar^2 / (2I)$$

шарты орындалса, жылулық энергия кванттық деңгейлердің арақашықтығынан әлдеқайда үлкен болады. Мұндай жағдайда энергия деңгейлері өте жиі орналасқандай көрінеді және жүйені классикалық жуықтаумен сипаттауға болады. **Мұндағы:** $k_B T$ — бөлшектердің жылулық энергиясының масштабы; $\hbar^2 / (2I)$ — ротатордың кванттық энергия масштабы; I — инерция моменті. Ал төмен температурада:

$$k_B T \lesssim \hbar^2 / (2I)$$

болғанда, энергия деңгейлерінің дискреттілігі маңызды болады. Бұл жағдайда классикалық статистика жеткіліксіз болып, кванттық сипаттамаларды пайдалану қажет. Осылайша температура кванттық және классикалық сипаттамалардың арасындағы маңызды байланысты анықтайды.

Бақылау сұрақтары:

- 1) Гармониялық осцилляторлардың идеал газының ішкі энергияны және жылу сыйымдылығы қалай анықталады?
- 2) Классикалық жазық ротаторлар газының ішкі энергиясы мен жылу сыйымдылығы қалай анықталады?
- 3) Тербелмелі және өлшемсіз температуралардың формуласын жазыңыз.

Пайдаланған әдебиеттер: негізгі әдебиет – [1-7], қосымша әдебиет [1-3].