گسسته بودن ترازها ← فرض ضمنی که همیشه

برآورده نمی‌شود. از جمله در دماهای کم

درجه‌ی آزادی‌های سیستم برانگیخته نمی‌شوند

$k_BT \ll \Delta \longrightarrow$ شکاف انرژی

بررسی‌ی رفتار عمومی‌ی انرژی‌ی درونی و ظرفیت گرمایی

در دماهای کم و زیاد.

دماهای کم:

تراز a با چندگانگی‌ی a:

$\underset{\text{پایه}}{0} \longrightarrow g_0 \,,\, E_0 \longrightarrow$ انرژی‌ی تراز پایه

$a \longrightarrow g_a \,,\, E_a$

در هر دمایی

$$Z = \sum_a g_a e^{-\beta E_a}$$

دما کم: β بزرگ

اهمیت (وزن) حالات بالاتر کم میشود.

$$e^{-\beta E_a} = \underbrace{e^{-\beta (E_a - E_0)}}_{\xrightarrow{\beta \to \infty}\ 0} e^{-\beta E_0}$$

$$E_a - E_0 > 0 \ , \quad a \neq 0$$

$$Z = e^{-\beta E_0} \sum_a g_a e^{-\beta(E_a - E_0)}$$

$$Z \approx e^{-\beta E_0}\left[g_0 + g_1 e^{-\beta(E_1 - E_0)} + \cdots\right]$$ βی بزرگ:

$$\ln Z = -\beta E_0 + \ln\left(g_0 + g_1 e^{-\beta\Delta} + \cdots\right)$$

$$\Delta := E_1 - E_0$$

$$\ln\left(g_0 + g_1 e^{-\beta\Delta} + \cdots\right) = \ln g_0 + \ln\left(1 + \underbrace{\frac{g_1}{g_0} e^{-\beta\Delta}}_{\ll 1} + \cdots\right)$$

$$\ln(1+s) = s + \cdots$$

$$\ln Z = -\beta E_0 + \ln g_0 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\beta\Delta} + \cdots$$

$$U = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial\beta} = E_0 + \frac{g_1\Delta}{g_0} e^{-\beta\Delta} + \cdots$$

$$U = \left(1 - \frac{g_1}{g_0} e^{-\beta\Delta}\right) E_0 + \left(\frac{g_1}{g_0} e^{-\beta\Delta}\right) E_1 + \cdots$$

$$P_0 = 1 - \frac{g_1}{g_0} e^{-\beta\Delta} + \cdots \qquad P_1 = \frac{g_1}{g_0} e^{-\beta\Delta} + \cdots$$

عکسی شرح:

$$P_1 = \frac{g_1 e^{-\beta E_1}}{Z} = \frac{g_1 e^{-\beta E_1}}{g_0 e^{-\beta E_0} + \cdots} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\beta \Delta} + \cdots$$

$$1 = P_0 + P_1 + \cdots \qquad P_0 = 1 - P_1 + \cdots$$

$$\downarrow$$

$$\ll P_1 \qquad P_a = \frac{g_a e^{-\beta E_a}}{Z}$$

$$\frac{P_a}{P_1} = \frac{g_a}{g_1} e^{-\beta (E_a - E_1)} \ll 1$$

[illegible] ، a

$E_a > E_0$

$$P_0 = 1 - \frac{g_1}{g_0} e^{-\beta \Delta} + \cdots$$

تقریبن همه ی سیستم ها در حالت پایه اند، جز تعداد
بسیار کمی که به حالت برانگیخته ی اول رفته اند.

$$U = E_0 + \frac{g_1 \Delta}{g_0} e^{-\beta\Delta} + \cdots$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{T} T \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{\beta}{T}\frac{\partial U}{\partial \beta}$$

ظرفیت گرمایی

$$= -\frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial U}{\partial \beta} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta}$$

$$C = k_B \frac{g_1}{g_0} \beta^2 \Delta^2 e^{-\beta \Delta}$$

$$C = k_B \frac{g_1}{g_0} \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$$

$$T \to 0 \qquad \frac{\Delta}{k_B T} \to \infty$$

رفتار نمایی تندتر از رفتار چندجمله‌ای است.

$C \to 0$ به خاطر نمایی $e^{-\frac{\cdots}{T}}$

یک دمای مشخصه :
$$T_0 = \frac{\Delta}{k_B}$$

$$C = \frac{g_1}{g_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_0}{T}} + \dots$$

ترازهای گسسته : دما که کم شود C به صفر میل می‌کند.

این برای هر درجه‌ی آزادی‌ای درست است.

T_0 برای درجه‌ی آزادی‌های مختلف فرق می‌کند : به شکاف (Δ) متناسب است.

این که C دورها به صفر به صفر میگردد) به شرط گسسته بودن

وجود گاف است.

برای حرکت انتقالی مرکز جرم

(هنوز: حرکت یک ذره‌ی نقطه‌ای: گاف صفر است.

حرکت یک ذره‌ی نقطه‌ای در یک جعبه‌ی یک بعدی به طول L :

تابع موج باید در $x=0$ و $x=L$ صفر شود.

$\psi(x) \propto \sin(kx)$ $\qquad kL = n\pi$

$k = \frac{n\pi}{L}$ $\qquad \Delta k =$ اختلاف دو عدد موج متوالی

$= \frac{\pi}{L}$

$L \to \infty$

حد پیوسته شدن طیف:

$\Delta k \to 0$

کاف ِ Δ ؟

نا نسبیتی:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$E_{\text{دومین تراز برانگیخته}} - E_{\text{پایه}} = \frac{\hbar^2}{2m}(4-1)\frac{\pi^2}{L^2} = \Delta \xrightarrow[L\to\infty]{} 0$$

فرا نسبیتی

$E = c\hbar k$

$$= \hbar c (2-1)\frac{\pi}{L} = \Delta \xrightarrow[L\to\infty]{} 0$$

در واقع نوع بستگی E به k مهم نیست: کافی است

E نسبت به k پیوسته باشد.

$$E(k) \qquad |\Delta k| \to 0 \implies |\Delta E| \to 0$$

پس برای حرکت انتقالی (یا مرکز جرم) "کافی" صفر است.

ظرفیت گرمایی متناظر با حرکت مرکز جرم،
در نهایت هنوز هم باقی می‌ماند.
(البته فعلاً از کوانتم مکانیک فقط گاف انرژی
وارد شده، دیده خواهد شد که اگر تشخیص ناپذیری
کوانتمی هم در نظر گرفته شود، این نتیجه عوض خواهد شد.)

برای مولکول :

حرکت انتقالی از مرکز جرم ← طیف ندارد

حرکت دورانی ← ؟

حرکت ارتعاشی ← $\Delta \hbar\omega$

حرکت دورانی: در شکل ساده:

$$E = \frac{J^2}{2I}$$

J: تکانه‌ی زاویه‌ای I: لختی دورانی.

در شکل مفصل‌تر، I عدد نیست، ماتریس لختی دورانی است:

$$\frac{J^2}{I} \longrightarrow J \cdot I^{-1} J$$

برای بررسی ما، شکل ساده کافی است.

J کوانتیده است	در شکل ساده	$J = j\hbar$

به عبارتی، حالت با (j, m) مشخص می‌شود:

$$\vec{J}\cdot\vec{J} \rightarrow j(j+1)\,\hbar^2$$

$$J_3 \rightarrow m\hbar$$

$$\hbar \sim \Delta J$$

$$\Delta E \sim \frac{\hbar^2}{I} \qquad \frac{\hbar^2}{2} \neq 0$$

شکاف صفر نیست.

$\hbar \sim \Delta J$ عجیب نیست.

تکانه‌ی زاویه‌ای، تکانه‌ی همتای زاویه است.

گستره‌ی این زاویه محدود است، از مرتبه‌ی π (یا 2π).

پس طانه‌ی تکانه گسسته میشود.

$$\frac{\pi}{L} \longrightarrow \frac{\pi}{\pi} = 1 \qquad J=\hbar$$ (کمترین تکانه با زاویه

$\Delta J \sim \hbar \times 1$

پس برای حرکت دورانی، کاف ناهمواست.

ظرفیت گرمایی مولکولها:

نانسبیتی:

3 درجه‌ی آزادی‌ی انتقالی $\longrightarrow \dfrac{3k_B}{2}$

بقیه: دورانی و ارتعاشی $\xrightarrow{T\downarrow} 0$

پس در دمای کم:

$$\frac{C_V}{N} = \frac{3k_B}{2}$$

از جمله، برای یک گاز با مولکول‌های دو اتمی (H_2، HCl، ...)

3 درجه‌ی انتقالی

2 درجه‌ی دورانی

یک درجه‌ی ارتعاشی

هم‌پاری (کلاسیک)

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{3}{2}+\frac{2}{2}+1=\frac{7}{2}$$

اگر فقط انتقالی فعال باشد $\rightarrow \frac{3}{2}$

تجربه در دماهای معمول $\rightarrow \frac{5}{2}$

برای مولکول‌های کوچک و بزرگ نیستند

یعنی یک نتیجه‌ی تجربی: از دوران‌ها و ارتعاش،

بعضی درجات منجمدند (سیستم در حالت پایه است)

بعضی‌ها فعال شده‌اند (سیستم برانگیخته می‌شود).

دما برای بعضی‌ها کم است. برای بعضی‌ها زیاد است.

Δ_v گاف ارتعاشی

Δ_r گاف دورانی

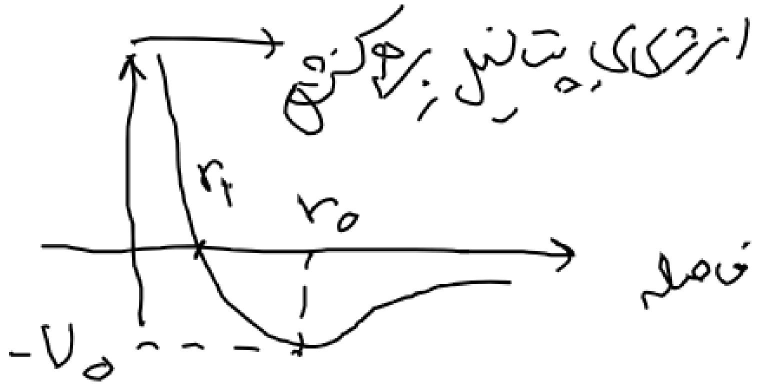
$$\Delta_r \sim \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{\mu l^2}$$

μ: جرم کاسته

l: فاصله‌ی دو اتم در مولکول از هم.

$$\Delta_v = \hbar\omega \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k: ضریب سختی (مشتق دوم انرژی پتانسیل برهمکنشی)



$$U(r) \to 0$$
$$r \to \infty$$

$$U = \overbrace{U(r_0)}^{-V_0} + \frac{(r-r_0)^2}{2} U''(r_0) + \cdots$$

از نزدیکی را تقی دل

$$U'(r_0) = 0$$

$$U(r_1) = 0 \qquad r_1 \neq 0 \qquad |r_1 - r_0| \sim r_0$$

$$-V_0 + \frac{r_0^2}{2} U''(r_0) \simeq 0 \qquad k = U''(r_0) \sim \frac{V_0}{r_0^2}$$

$r_0 = \ell$: فاصله‌ی تقریبی دو اتم از هم.

$$\Delta_v = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} \approx \hbar\sqrt{\frac{V_0}{\mu \ell^2}} = \sqrt{V_0\,\frac{\hbar^2}{\mu \ell^2}}$$

$$\Delta_r \sim \frac{\hbar^2}{\mu \ell^2}$$

$$\ell \sim 10^{-10}\,\mathrm{m}$$

$$\frac{\hbar^2}{\mu \ell^2} = \frac{\hbar^2 c^2}{(\mu c^2)\,\ell^2}$$

$$\hbar c \approx 200\ \mathrm{nm\,eV}$$

$$\mu c^2 \approx \begin{cases} 10^9\,\mathrm{eV} & : H_2 \\ 10^{10}\,\mathrm{eV} & : O_2 \end{cases}$$

$$\frac{\hbar^2}{\mu l^2} \sim \begin{cases} \dfrac{(200)^2}{10^9 (0.1)^2}\, eV = 4\times 10^{-3}\, eV & H_2 \\[2ex] \dfrac{(200)^2}{10^{10} (0.1)^2}\, eV = 4\times 10^{-4}\, eV & O_2 \end{cases}$$

میانه: $\frac{\hbar^2}{\mu l^2} \sim 10^{-3}\, eV$

$U_0 \sim 1\, eV$

$\Delta_r \sim 10^{-3}\, eV$

$\Delta_v \sim 30\times 10^{-3}\, eV$

$\Delta_v > \Delta_r$

حرکت ارتعاشی زودتر (در دماهای بیشتر) منجمد میشود..

$$1\,eV = 1.6\times10^{-19}\,J$$

$$\frac{1\,eV}{k_B} = \frac{1.6\times10^{-19}\,J}{1.38\times10^{-23}\,\frac{J}{K}} \sim 10^4\,K$$

$$T_r \approx 10\,K$$

$$T_v \sim 300\,K$$

در دمای اتاق، ارتعاشی کوانتومی منجمد، دورانی فعال.

در این صورت ، انتظار میرود برای گازهای با مولکولهای دو اتمی

(که بسیار سنگین نباشد)

انتقالی دورانی

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} = \frac{5}{2}$$

در دمای اتاق

$$\frac{C_P}{Nk_B} = \frac{C_V}{Nk_B} + 1 = \frac{7}{2}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.4 \checkmark$$

سازگار با تجربه

در دمای کم

$$C = \frac{g_1}{g_0}(\beta\Delta)^2 e^{-\beta\Delta} + \dots$$

رفتار در دماهای زیاد:

$$Z = \sum_a g_a e^{-\beta E_a}$$

در هر دمایی

دمای زیاد یعنی β ها کم ← بسط $e^{-\beta E_a}$ بر حسب β

به شرطی که E از بالا کراندار باشد. آخرش، β هر قدر هم کوچک باشد E_a هایی هستند که (βE_a) بزرگ است. پس در آن‌ها بسط مفید نیست.

پس این فرض هست که E از بالا کرانه دار است.

معلوم است که این فرض مثلث برای انرژی های جنبشی درست نیست: انرژی جنبشی از بالا کراندار نیست.

برای درجه ی آزادی که انرژی از بالا کراندار است:

$$Z = \sum_a g_a \left(1 - \beta E_a + \frac{\beta^2 E_a^2}{2} + \dots\right)$$

$$g = \sum_a g_a$$

$$Z = g - \beta \sum_a g_a E_a + \frac{\beta^2}{2} \sum_a g_a E_a^2 + \cdots$$

$$\langle Q \rangle_\infty := \frac{\sum_a g_a Q_a}{g}$$

$$Z = g - g\beta \langle E \rangle_\infty + \frac{g\beta^2}{2} \langle E^2 \rangle_\infty + \cdots$$

$$\ln Z = \ln g + \ln\left(1 - \beta \langle E \rangle_\infty + \frac{\beta^2}{2} \langle E^2 \rangle_\infty + \cdots\right)$$

$$\ln(1+s) = s - \frac{s^2}{2} + \cdots$$

$$\ln Z = \ln g + \left(-\beta\langle E\rangle_\infty + \frac{\beta^2}{2}\langle E^2\rangle_\infty + \cdots\right)$$

$$- \frac{1}{2}\left(-\beta\langle E\rangle_\infty + \frac{\beta^2}{2}\langle E^2\rangle_\infty + \cdots\right)^2$$

$$= \ln g - \beta\langle E\rangle_\infty + \frac{\beta^2}{2}\underbrace{\left[\langle E^2\rangle_\infty - \langle E\rangle_\infty^2\right]}_{\mathrm{Var}_\infty(E)}$$

$$+ \cdots$$

∞: همه‌ی حالت‌ها (مستقل از انرژی) هم‌احتمال.

$$U = -\frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta} = \langle E \rangle_\infty - \beta \, Var_\infty (E) + \dots$$

$$\lim_{T \to \infty} U = \langle E \rangle_\infty$$

میانگینِ هم‌احتمالِ انرژی

که برابر نیست با بیشینه‌ی انرژی

$(\beta \to 0)$

وارونگی جمعیت رخ نمی‌دهد: همه‌ی سیستم‌ها به حالتِ (حالت‌های) با بیشینه‌ی انرژی نمی‌روند: حالت‌ها هم‌احتمال می‌شوند.

این همان است که برای سیستم دو حالتی دیده شد:

در دما به بی‌نهایت، دو حالت هم احتمال شدند.

همچنین نشان داد که احتمال حالت با انرژی بیشتر هیچ

وقت بیشتر از احتمال حالت با انرژی کمتر نمی‌شود.

$$U = \langle E \rangle_\infty - \beta \mathrm{Var}_\infty(E) + \cdots$$

$$= \langle E \rangle_\infty - \frac{\mathrm{Var}_\infty(E)}{k_B T} + \cdots$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\mathrm{Var}_\infty(E)}{k_B T^2} + \cdots$$

$$\frac{C}{k_B} = \frac{\mathrm{Var}_\infty(E)}{(k_B T)^2} + \cdots = \beta^2 \mathrm{Var}_\infty(E) + \cdots$$

[illegible] که برای μ و C به دست آمدند، با این شرط درست اند

که $\langle E\rangle_\infty$ و $Var_\infty(E)$ محدود باشند.

که اگر انرژی از بالا کران‌دار باشد، چنین می‌شود.

(انرژی باید از پایین هم کران‌دار باشد تا ~~x~~ خوش تعریف باشد: سری کل متناظر با آن همگرا باشد)

با این فرض

$$\lim_{T\to\infty}\begin{pmatrix} U \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle E\rangle_\infty \\ 0 \end{pmatrix}$$

در T بزرگ

$$\frac{C}{k_B} = \beta^2 \,\mathrm{Var}_\infty(E) + \cdots$$

$$= \frac{\mathrm{Var}_\infty(E)}{(k_B T)^2} + \cdots$$

C مثل T^{-2} به سمت صفر می‌رود.