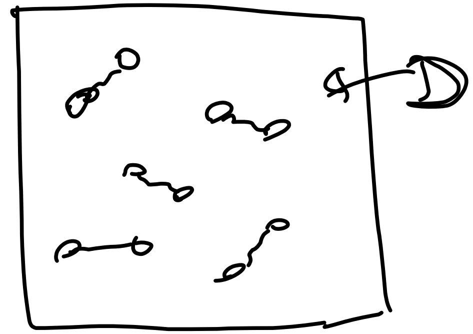
統計力学A Ⅶ

2020/11/17

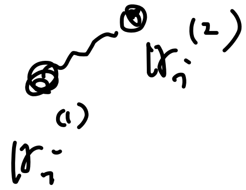
問題

希薄2原子分子

$$\Gamma = (\mathbf{r}_1^{(1)}, \mathbf{r}_1^{(2)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(1)}, \mathbf{r}_N^{(2)}, \mathbf{P}_1^{(1)}, \mathbf{P}_2^{(2)} \dots \mathbf{P}_N^{(1)}, \mathbf{P}_N^{(2)})$$



$$H(\Gamma;V,N) \equiv \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i^{(1)}|^2 + |\mathbf{p}_i^{(2)}|^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} V_2(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_i^{(2)}|)$$



$$+ \cancel{\sum_{i<j} V_{int}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{N} V_{wall}(\mathbf{r}_i^{(\alpha)})}_{\to\ \mathbf{r}_i^{(1)},\ \mathbf{r}_i^{(2)} \in D}$$

⇓

熱容量を計算したい。

前回のまとめ

$$Z(\beta, V, N) = \int d\Gamma\, e^{-\beta H(\Gamma; V, N)}$$ ：分配関数

$$F(T, V, N) = -k_B T \log \frac{Z(\beta, V, N)}{N!}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

自由エネルギー

$dF = -SdT - pdV$

$$S(T, V, N) = -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$$

今日，希薄な原子分子で

C_V を計算する!!

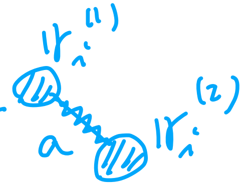
~Intermission~

原子間相互作用

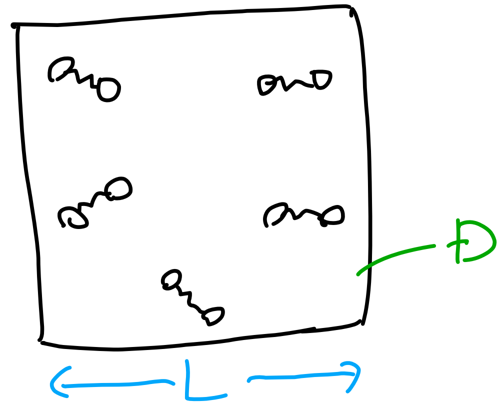
$$\Gamma = (\mathbf{r}_1^{(1)}, \mathbf{r}_1^{(2)}, \cdots, \mathbf{r}_N^{(1)}, \mathbf{r}_N^{(2)}, \mathbf{p}_1^{(1)}, \mathbf{p}_2^{(2)} \cdots \mathbf{p}_N^{(1)}, \mathbf{p}_N^{(2)})$$

$$H(\Gamma; V, N) \equiv \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i^{(1)}|^2 + |\mathbf{p}_i^{(2)}|^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} V_2(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_i^{(2)}|)$$

$$+ \cancel{\sum_{i<j} V_{int}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{N} V_{wall}(\mathbf{r}_i^{(\alpha)})}_{\mathbf{r}_i^{(1)},\ \mathbf{r}_i^{(2)} \in D}$$



"束縛"



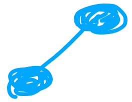
$$V_2(\mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)}) = \frac{1}{2}K\left(|\mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)}| - a\right)^2$$

a: 原子間距離

$a \ll L$

"かたいバネ で 束縛されている"

〜 "剛体棒"



"かたい"ばね？

$K \to \infty$ ？

次元のある量の大小は「○○と比べて」という比較が必要！

$Kx^2 \sim k_B T$

変位 1分子のエネルギー

$x = \sqrt{\frac{k_B T}{K}}$

"かたい"ばね $\Longleftrightarrow$ $x \ll a$

$\sqrt{\frac{k_B T}{K}} \ll a$

$\boxed{\therefore\ Ka^2 \gg k_B T}$

$(\beta K a^2 \gg 1$ $(\beta = \frac{1}{k_B T})$

計算するターゲット

$$Z(\beta,V,N) \equiv \int_{r_i^{(1)},\, r_i^{(2)} \in D} dr_1^{(1)} dr_1^{(2)} \cdots dr_N^{(1)} dr_N^{(2)}\, e^{-\beta \frac{K}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(|r_i^{(1)}-r_i^{(2)}|-a\right)^2} \rightarrow Z_c$$

$$\times \int dp_1^{(1)} \cdots dp_N^{(2)}\, e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{|p_i^{(1)}|^2+|p_i^{(2)}|^2}{2m}} \rightarrow Z_k$$

$$= Z_c(\beta,V,N) \times Z_K(\beta,V,N)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$e^{x+y} = e^x \cdot e^y$$

条件

- $a \ll L$
- $\beta K a^2 \gg 1$

$\Longrightarrow$ Z_c と Z_k を計算する.

- $Z(\beta,V,N) = \int d\Gamma\, e^{-\beta H(\Gamma; V,N)}$
- $H(\Gamma; V,N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{|p_i^{(1)}|^2+|p_i^{(2)}|^2}{2m} + \frac{K}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(|r_i^{(1)}-r_i^{(2)}|-a\right)^2$

Z_k の計算

$$Z_k = \int d\mathbb{P}_1^{(1)} d\mathbb{P}_1^{(2)} \cdots d\mathbb{P}_N^{(1)} d\mathbb{P}_N^{(2)}\, e^{-\beta \sum_{j=1}^{N} \frac{|\mathbb{P}_j^{(1)}|^2 + |\mathbb{P}_j^{(2)}|^2}{2m}}$$

$$= \left[\int d\mathbb{P}_1^{(1)} e^{-\beta \frac{|\mathbb{P}_1^{(1)}|^2}{2m}}\right]\left[\int d\mathbb{P}_1^{(2)} e^{-\beta \frac{|\mathbb{P}_1^{(2)}|^2}{2m}}\right] \cdots\cdots$$

$$= \left[\int d\mathbb{P}\, e^{-\beta \frac{|\mathbb{P}|^2}{2m}}\right]^{2N}$$

$$= \left[\int dp_x\, dp_y\, dp_z\, e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}\right]^{2N}$$

$$= \left[\int dp_x\, e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2} \int dp_y\, e^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2} \cdot \int dp_z\, e^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2}\right]^{2N}$$

$$= \left[\int dp\, e^{-\frac{\beta}{2m}p^2}\right]^{6N} = \underline{\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Z_c の計算

$$Z_c = \int_{\mathbf{r}_i^{(1)},\, \mathbf{r}_i^{(2)} \in D} d\mathbf{r}_1^{(1)} d\mathbf{r}_1^{(2)} \cdots d\mathbf{r}_N^{(1)} d\mathbf{r}_N^{(2)}\, e^{-\beta \frac{K}{2} \sum_{i=1}^{N} \left(\left| \mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_i^{(2)} \right| - a \right)^2}$$

$$\mathbf{r}_i^G = \frac{\mathbf{r}_i^{(1)} + \mathbf{r}_i^{(2)}}{2}$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_i^{(2)}$$

$$= \int_{\mathbf{r}_i^G \in D} d\mathbf{r}_1^G d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N^G d\mathbf{r}_N\, e^{-\beta \frac{K}{2} \sum_{i=1}^{N} \left(|\mathbf{r}_i| - a \right)^2}$$

- $\beta K a^2 \gg 1$
- $a \ll L$

※ $e^{\Theta\left(N \frac{a}{L}\right)}$

$a \ll L$ で無視可能

$$= \int_{\mathbf{r}_1^G \in D} d\mathbf{r}_1^G \cdots d\mathbf{r}_N^G \left[\int d\mathbf{r}_1\, e^{-\beta \frac{K}{2} (|\mathbf{r}_1| - a)^2} \right] \text{------}$$

$$= V^N \cdot I^N$$

$$I = \int d\mathbf{r}\, e^{-\beta \frac{K}{2} (|\mathbf{r}| - a)^2}$$

I の計算

$$I = \int d\mathbf{r}\, e^{-\beta\frac{k}{2}(|\mathbf{r}|-a)^2}$$

極座標 $d\mathbf{r} = 4\pi r^2 dr$

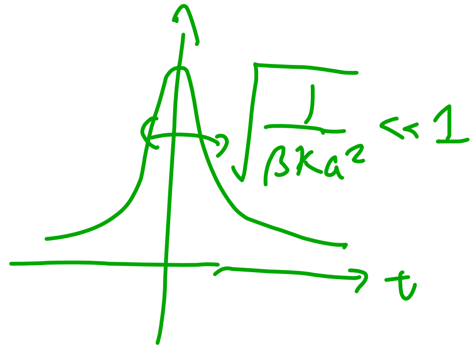
$$= 4\pi \int_0^\infty dr\, r^2 e^{-\beta\frac{k}{2}(r-a)^2}$$

$r = ua$

$$= 4\pi a^3 \int_0^\infty du\, u^2 e^{-\beta\frac{k}{2}a^2(u-1)^2}$$

$u = 1+t$

$$= 4\pi a^3 \int_{-1}^\infty dt\, (1+t)^2 \underline{e^{-\beta\frac{k}{2}a^2 t^2}}$$



($e^{-O(\beta k a^2)}$ 程度の差)

$$= 4\pi a^3 \int_{-\infty}^\infty dt\, (1+t)^2 e^{-\beta\frac{k}{2}a^2 t^2}$$

主要項だけ取り出すという意味のこ

$$= 4\pi a^3 \int_{-\infty}^\infty dt\, (1+t^2) e^{-\beta\frac{k}{2}a^2 t^2}$$

I の計算(2)

$$I = 4\pi a^3 \int_{-\infty}^{\infty} dt\,(1+t^2)\,e^{-\beta\frac{k}{2}a^2 t^2}$$

$$= 4\pi a^3 \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k a^2}}\left(1+\cancel{\frac{1}{\beta k a^2}}\right)$$

$$= 4\pi a^3 \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k a^2}}$$

//

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^2 e^{-ax^2} = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

計算のまとめ

$$Z(\beta, V, N) = Z_c \cdot Z_k$$

$$Z_c = V^N \left(4\pi a^3 \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \kappa a^2}}\right)^N$$

$$Z_k = \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N}$$

$$Z(\beta, V, N) = V^N \beta^{-\frac{7N}{2}} \cdot C_0^N$$

$$= V^N T^{\frac{7N}{2}} \cdot C_1^N$$

C_0, C_1: (β, V, N)に依存しない定数 //

~Intermission~

熱力学

$$F(T, V, N) = -k_B T \log \frac{Z(\beta, V, N)}{N!}$$

$$= -k_B T \log\left(\frac{V^N T^{7N/2}}{N^N} \cdot c_2^N\right)$$

C_2：定数

$$= -k_B T N\left(\log \frac{V T^{7/2}}{N} + c_2\right)$$

✓ $dF = -SdT - pdV$

$$S(T, V, N) = -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T}$$

$$= k_B N \log \frac{V T^{7/2}}{N} + k_B \cancel{T} N \frac{7}{2} \frac{1}{\cancel{T}}$$

✓ $C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N$

$$C_V(T, V, N) = T k_B N \frac{7}{2} \frac{1}{T} = \frac{7}{2} k_B N$$

//

$$\begin{cases} p = \dfrac{N k_B T}{V} \\ E = \dfrac{7}{2} k_B N T \end{cases}$$

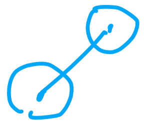
実験との比較

$$C_V = \frac{5}{2} N k_B$$ （実験結果）

明らかに矛盾している。

何故？？

い"完全な剛体棒"？



並進の運動エネルギー　3自由度
回転の 〃　2自由度

振動の運動エネルギー　1自由度
振動のポテンシャルエネルギー　1自由度

余談

ケルビン（1900）

「19世紀物理学の2つの暗雲」

- ▷ エーテル：光を伝える媒質？
- ▷ 「等分配則」の破れ？

~Intermission~

まとめ

▷ 統計力学によって希薄な2原子分子の熱容量を計算した。

▷ 結果は実験と合わないが、科学の発展は長時間尺度で捉えたい。

次回、公式の背後にある理論…
"カノニカル分布"の登場