

統計力学 A VT

講義 XE

2023 / 11 / 07

§ 今日の目標

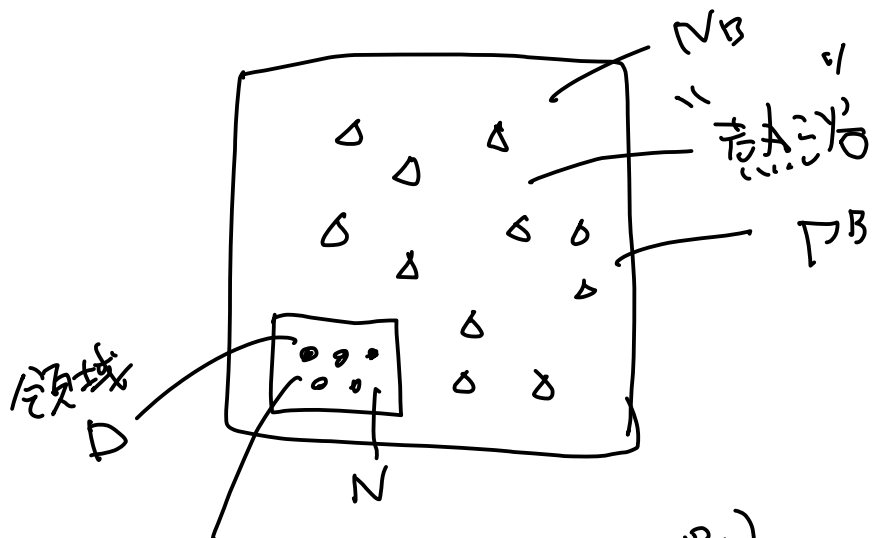
▷ 等重率の原理 から カニカル分布 を導く.

熱力学: (断熱環境 $\Rightarrow$ 等温環境

▷ カニカル分布を使って 運動エネルギーの
期待値を求める
 $\rightarrow$ 等分則 が見える

▷ 2原子分子希薄気体の熱容量を求める
 $\rightarrow$ パウリ双 !?

§ 設定: 熱浴と接した系



$$\sum_{i \in S} \Gamma = (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

$$H(\Gamma; D, N)$$

$$\rightarrow H(\Gamma)$$

$$|D| = V$$

$$\boxed{\mathcal{P}(\Gamma) ?}$$

$$\Gamma^B = (q_1^B, \dots, q_{N_B}^B, p_1^B, \dots, p_{N_B}^B)$$

$$H_B(\Gamma^B; D_B, N_B)$$

$$\Gamma^{\text{tot}} = (\Gamma, \Gamma^B)$$

$$H_{\text{tot}}(\Gamma^{\text{tot}}) = H(\Gamma) + H_B(\Gamma^B) + H_{\text{int}}^{AB}(\Gamma^A, \Gamma^B)$$

$$\bullet N_B \gg N$$

$$\bullet |D_B| \gg |D|$$

熱浴の条件

② 熱力学 大数 limit

$$\left\{ \begin{array}{l} N \rightarrow \infty, N_B \rightarrow \infty \\ \frac{N}{V}, \frac{N_B}{V_B} : \text{固定} \\ \frac{E_{\text{tot}}}{N+N_B} : \text{固定} \end{array} \right.$$

§ 前提

等重率の原理: $\rho_{E_{tot}}^{mc}(\Gamma^{tot}) = \frac{\delta(H_{tot}(\Gamma^{tot}) - E_{tot})}{\Sigma_{tot}}$

定義: $\mathcal{P}(\underline{\Gamma}) = \int d\Gamma^B \mathcal{P}_{E_{\text{tot}}}^{mc}(\underline{\Gamma}, \Gamma^B)$

$$= \frac{1}{\Sigma_{tot}} \int d\Gamma^B \delta(H_B(\Gamma^B) - (E_{tot} - \underbrace{H(\Gamma)}_{\Theta(N)} - \cancel{H_{int}^{AO}(\mathbf{p}, \mathbf{p}^0)})_{\Theta(N^{2/3})})$$

$$h_B \log \frac{\Omega(E, V, N)}{N!} + o(N)$$

$$S(E, V, N) = k_B \log \frac{\Sigma(E, V, N)}{N!} + o(\ln N)$$

Boltzmann's λ $\rightarrow$

$$= \frac{N_B!}{\sum_{tot}} \frac{\sum_B (E_{tot} - H(\underline{D}))}{N_B!} \quad \leftarrow \sum \text{over all } \underline{D}_B$$

$$= \frac{N_B!}{\Sigma_{tot}} e^{\frac{1}{k_B} S_B(E_{tot} - \hbar \omega, V_B, N_B) + \frac{1}{k_B} S_B(\hbar \omega, V_B, N_B)}$$

$$\S \quad N \ll N_B \text{ を使う}$$

$$S_B(E_{\text{tot}} - H(P), V_B, N_B)$$

$$H(P) \ll E_{\text{tot}}$$

$$= S_B(E_{\text{tot}}, V_B, N_B) - \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right|_{E_B = E_{\text{tot}}} H(P) + O\left(\frac{N^2}{N_B}\right)$$

$$= \text{const} - \frac{1}{T} H(P) + o(N)$$

$$\underbrace{N \times \frac{N}{N_B}}_{N \ll N_B} = o(N)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_B}{\partial E_B} : \text{熱浴の温度}$$

$$\therefore P(P) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{k_B T} H(P)}$$

Z : 定数 ちゃんと決まる

$$\int dP P(P) = 1 \text{ あり}$$

$$Z = \int dP e^{-\frac{1}{k_B T} H(P)}$$

$$\left(Z = \frac{\Sigma_{\text{tot}}}{N_B! S_B(E_{\text{tot}}, V_B, N_B)} \right)$$

§ カリニ分布

$$p_{T,V,N}^c(\Gamma) = \frac{1}{Z(T,V,N)} e^{-\frac{1}{k_B T} H(\Gamma; V, N)}$$

あるいは, $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ 逆温度

$$p_{\beta,V,N}^c(\Gamma) = \frac{1}{Z(\beta,V,N)} e^{-\beta H(\Gamma; V, N)}$$

$$p_{\beta}^c(\Gamma) = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H(\Gamma)} \quad \text{etc. ---}$$

文脈依存

$Z(T, V, N)$: 分配関数

§ 例: 運動エネルギー -

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m} + \sum_{i < j} V_{int}(|r_i - r_j|) + \sum_{i=1}^N V_{wall}(|r_i|; D)$$

$$K(\Gamma) \equiv \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m}$$

$$\langle K \rangle_{\rho}^c \equiv \int d\Gamma K(\Gamma) \rho_{\rho}^c(\Gamma)$$

$$= \int d\Gamma \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m} e^{-\beta H(\Gamma)} \frac{1}{Z}$$

$$= \frac{1}{Z_K} \int d|p_1| \dots d|p_N| \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m}}$$

($|p_1| \dots |p_N|$) 積分
は打ち消す。

$$Z_K \equiv \int d|p_1| \dots d|p_N| e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m}}$$

$$\therefore \langle K \rangle_{\beta}^c = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_K$$

$$\begin{aligned} Z_K &= \int dP_1 \dots dP_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{|P_i|^2}{2m}} \\ &= \left(\int dP e^{-\beta \frac{|P|^2}{2m}} \right)^N \\ &= \left(\int dP_x dP_y dP_z e^{-\beta \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m}} \right)^N \\ &= \left(\int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^{3N} \\ &= \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \end{aligned}$$

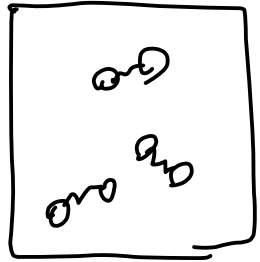
3N
 ・ガウス積分の次数
 ・自由度の数

$$\therefore \langle K \rangle_{\beta}^c = + \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{3N}{2} \log \beta = \frac{3N}{2} k_B T //$$

1自由度あたり $\frac{k_B T}{2}$ のエネルギー配分 ~ 等分定理

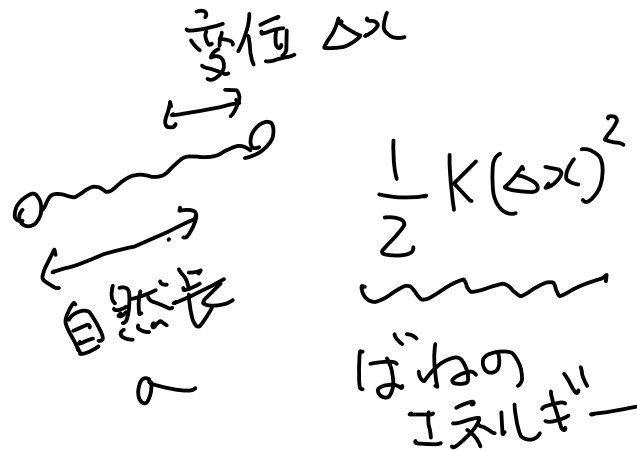
(ただし, ガウス積分になる場合)

§ 例: 2 原子分子希薄気体の熱容量



$$\Gamma = (r_1^{(1)}, r_1^{(2)}, \dots, r_N^{(1)}, r_N^{(2)}, p_1^{(1)}, p_1^{(2)}, \dots, p_N^{(1)}, p_N^{(2)})$$

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i^{(1)}|^2 + |p_i^{(2)}|^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \frac{K}{2} (|r_i^{(1)} - r_i^{(2)}| - a)^2 + \cancel{V_{int}} + \sum_{i=1}^N (V_{wall}(r_i^{(1)}) + V_{wall}(r_i^{(2)}))$$



$$K(\Gamma) \equiv \sum_{i=1}^N \frac{|p_i^{(1)}|^2 + |p_i^{(2)}|^2}{2m}$$

$$V_{pot}(\Gamma) \equiv \sum_{i=1}^N \frac{K}{2} (|r_i^{(1)} - r_i^{(2)}| - a)^2$$

$$\langle H \rangle_\beta^c = \langle K \rangle_\beta^c + \langle V_{pot} \rangle_\beta^c$$

$$\langle K \rangle_{\beta}^c = \frac{6N}{2} k_B T = 3 N k_B T$$

等分定理 / ガウス積分 ($P_i^{(1)}, P_i^{(2)}$) の1D数

$$\langle V_{\text{pot}} \rangle_{\beta}^c = \frac{N}{2} k_B T$$

↑ ガウス積分でよく近似できるな

$$\text{かたいばね: } \frac{1}{2} k (\Delta x)^2 \sim \frac{1}{2} k_B T \Rightarrow \Delta x = \sqrt{\frac{k_B T}{k}}$$

$$\Delta x \ll a \Leftrightarrow \underline{k a^2 \gg k_B T}$$

この条件で ガウス積分が 主要な寄与 になる

(Page 13-16 を参照)

$$\langle E \rangle_{\beta}^c = \frac{7}{2} N k_B T$$

$$\underline{C = \frac{7}{2} N k_B}$$

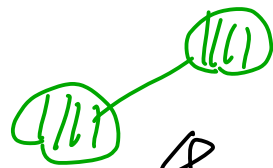
実馬策との比較

$$C = \frac{5}{2} N k_B$$

明らかなる矛盾

“こじつけ” 解釈

“完全な” 固り体



{ 並進の運動エネルギー 3 自由度
回転 “ 2 自由度

どのように力学で記述する??

ケルゼン (1900)

～ 19 世紀物理学の2つの暗黒 ～

エーテル? 等分配則?

以下、補足

Page10 の計算を

乙いねいに実行したトト

計算の7-ステップ

$$E = \langle H \rangle_{\beta, V, N} = \frac{1}{Z} \int dP \ H(P; V, N) e^{-\beta H(P; V, N)}$$

$$= - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

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

$$\times \int dP_1^{(1)} dP_1^{(2)} \dots dP_N^{(1)} dP_N^{(2)} e^{-\beta \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \left(|P_i^{(1)}|^2 + |P_i^{(2)}|^2 \right)}$$

Z_c

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

Z_k

Z_c の計算

$$Z_c = \left[\int dr^{(1)} dr^{(2)} e^{-\frac{\beta}{2} K (|r^{(1)} - r^{(2)}| - a)^2} \right]^N$$

$$|r^G| = \frac{r^{(1)} + r^{(2)}}{2}, \quad |r| = |r^{(1)} - r^{(2)}|$$

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & -1 \end{vmatrix} = 1$$

$$= \left[\int d|r^G| \int d|r| e^{-\frac{\beta}{2} K (|r| - a)^2} \right]^N$$

$$a \ll L \rightarrow \approx V^N \cdot I^N$$

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

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

I の計算

$$r = ua$$

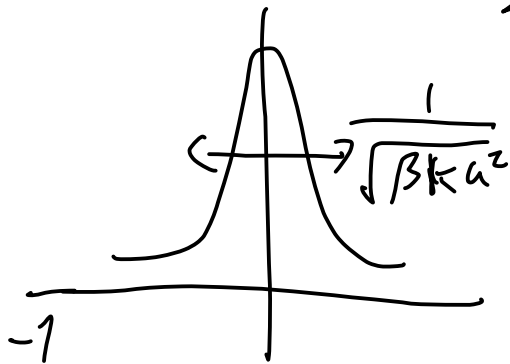
$$I = 4\pi a^3 \int_0^{\infty} du u^2 e^{-\frac{\beta k a^2}{2} (u-1)^2}$$

$$u = 1+t$$

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

$$\beta k a^2 \gg 1$$

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



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

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

計算のまとめ

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

$$= V^N \beta^{-\frac{7}{2}N} c_0^N \quad c_0: \text{定数 in } (\beta, V)$$

$$E(T, V) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{7}{2} k_B T N$$

$$\text{運動エネルギー} = \frac{1}{2} k_B T \times \textcircled{6} \times N$$

Gauss
積分の回数

$$\text{振動のポテンシャルエネルギー} = \frac{1}{2} k_B T \times \textcircled{1} \times N$$

*
(エネルギー等分配則)