統計力学 A Ⅵ

講義メモ

2022/11/15

§今日の目標

▷ 等重率の原理からカノニカル分布を導く.

熱学；断熱環境 ⟹ 等温環境

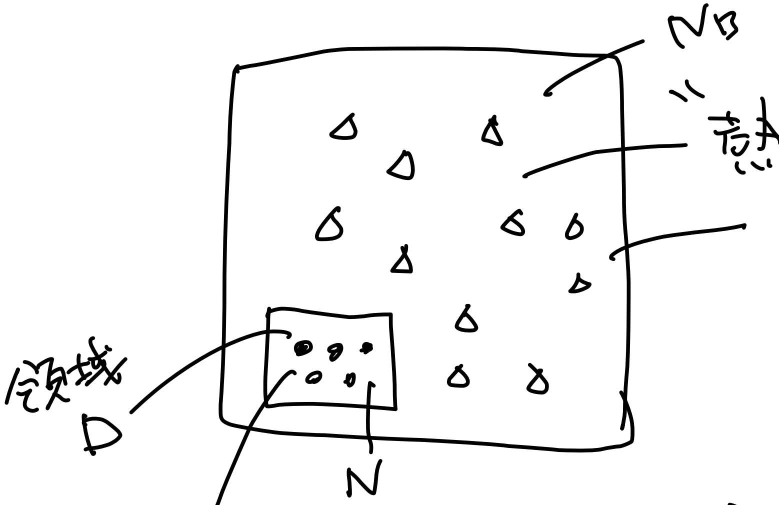
▷ カノニカル分布を使って運動エネルギーの期待値をもとめる

⟶ 等分配則

▷ 2原子分子希薄気体の熱容量をもとめる

⟶ パラドクス⁉

§ 設定：熱浴と接した系



系 $\Gamma = (q_1, \ldots, q_N, p_1, \ldots, p_N)$

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

$|D| = V$

$\Gamma^B = (q^B_1, \ldots, q^B_{N_B}, p^B_1, \ldots, p^B_{N_B})$

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

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

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

- $N_B \gg N$
- $|D_B| \gg |D|$

熱浴の条件

◎ 熱力学極限

$$\begin{cases} N \to \infty, \ N_B \to \infty \\ \dfrac{N}{V}, \ \dfrac{N_B}{V_B} : \text{固定} \\ \dfrac{E_{tot}}{N + N_B} : \text{固定} \end{cases}$$

問

$$\boxed{\rho(\Gamma)\ ?}$$

§ 前提

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

定義： $\rho(\Gamma) = \int d\Gamma^B \, \rho^{mc}_{E_{tot}}(\Gamma, \Gamma^B)$

$$= \frac{1}{\Sigma_{tot}} \int d\Gamma^B \, \delta\left(H_B(\Gamma^B) - (E_{tot} - H(\Gamma) - \cancel{H^{AB}_{int}(\Gamma, \Gamma^B)})\right)$$

$\Theta(N)$ $\quad$ $\Theta(N^{2/3})$

$k_B \log \dfrac{\Omega(E,V,N)}{N!} + o(N)$

$\shortparallel$

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

$$= \frac{N_B!}{\Sigma_{tot}} \frac{\Sigma_B(E_{tot} - H(\Gamma))}{N_B!}$$

← Σの定義

(V_B)

Boltzmann公式 →

$$= \frac{N_B!}{\Sigma_{tot}} e^{\frac{1}{k_B} S_B(E_{tot} - H(\Gamma), V_B, N_B) + o(N)}$$

熱力学極限

§ $N \ll N_B$ を使う

$$S_B(E_{tot} - H(\Gamma), V_B, N_B) \qquad H(\Gamma) \ll E_{tot}$$

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

$$\frac{N^2}{N_B} = N \times \underbrace{\frac{N}{N_B}}_{N \ll N_B} = o(N)$$

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

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

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

Z：定数をまとめた

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

$\int d\Gamma\, \rho(\Gamma) = 1$ より

$$Z = \int d\Gamma\, e^{-\frac{1}{k_B T} H(\Gamma)}$$

§ カノニカル分布

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

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

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

$$\rho^{c}_{\beta}(\Gamma) = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H(\Gamma)}$$ etc ---

文脈依存

$Z(T,V,N)$: 分配関数

§ 例：運動エネルギー

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbb{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i<j} V_{int}(|\mathbb{r}_i - \mathbb{r}_j|) + \sum_{i=1}^{N} V_{wall}(\mathbb{r}_i ; D)$$

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

$$\langle K \rangle_\beta^c \equiv \int d\Gamma\, K(\Gamma)\, \rho_\beta^c(\Gamma)$$

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

$$= \frac{1}{Z_K} \int d\mathbb{p}_1 \cdots d\mathbb{p}_N \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbb{p}_i|^2}{2m} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbb{p}_i|^2}{2m}}$$

$(\mathbb{r}_1 \cdots \mathbb{r}_N)$ 積分は打ち消す.

$$Z_K \equiv \int d\mathbb{p}_1 \cdots d\mathbb{p}_N\, e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbb{p}_i|^2}{2m}}$$

$$\therefore \langle K \rangle^c_\beta = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_K$$

$$Z_K = \int d\mathbb{p}_1 \cdots d\mathbb{p}_N \, e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbb{p}_i|^2}{2m}}$$

$$= \left(\int d\mathbb{p} \, e^{-\beta \frac{|\mathbb{p}|^2}{2m}}\right)^N$$

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

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

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

3N

・ガウス積分の数

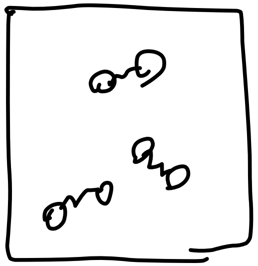
・自由度の数

$$\therefore \langle K \rangle^c_\beta = +\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{3N}{2}\log\beta = \frac{3N}{2} k_B T$$

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

(ただし, ガウス積分になる場合)

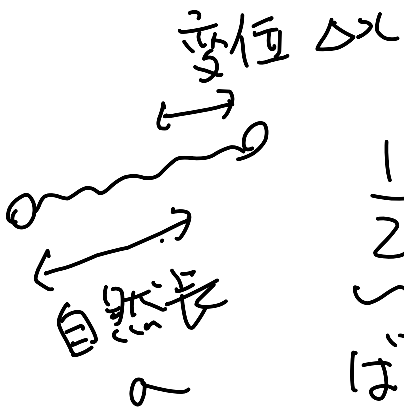
§ 例：2原子分子希薄気体の熱容量



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

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i^{(1)}|^2 + |\mathbf{p}_i^{(2)}|^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \frac{K}{2}\left(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_i^{(2)}| - a\right)^2$$

$$+ \cancel{V_{int}} + \sum_{i=1}^{N}\left(V_{wall}(\mathbf{r}_i^{(1)}) + V_{wall}(\mathbf{r}_i^{(2)})\right)$$



$$\underbrace{\frac{1}{2}K(\Delta x)^2}_{\text{ばねのエネルギー}}$$

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

$$V_{pot}(\Gamma) \equiv \sum_{i=1}^{N} \frac{K}{2}\left(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_i^{(2)}| - a\right)^2$$

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

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

等分配則 / ガウス積分 ($p_i^{(1)}, p_i^{(2)}$)の個数

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

ガウス積分でよく近似できるなら

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

$\Delta x \ll a \iff ka^2 \gg k_B T$

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))

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

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

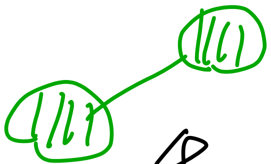
実験との比較

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

明らかな矛盾

"こじつけ"解釈

"完全な"剛体棒



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??

ケルビン(1900)

〜19世紀物理学の2つの暗雲〜

エーテル?　等分配則?

以下，補足

Page10の計算を

ていねいに実行したノート

計算のターゲット

$$E = \langle H \rangle^{c}_{\beta, V, N} = \frac{1}{Z}\int d\Gamma \; H(\Gamma; V, N)\, e^{-\beta H(\Gamma; V, N)}$$

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

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

$$\times \underbrace{\int d\mathbf{p}_1^{(1)} d\mathbf{p}_1^{(2)} \cdots d\mathbf{p}_N^{(1)} d\mathbf{p}_N^{(2)} \, e^{-\beta \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} \left(|\mathbf{p}_i^{(1)}|^2 + |\mathbf{p}_i^{(2)}|^2 \right)}}_{Z_K}$$

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

Z_cの計算

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

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

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

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

$a \ll L \rightarrow$

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

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

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

I の計算

$r = ua$

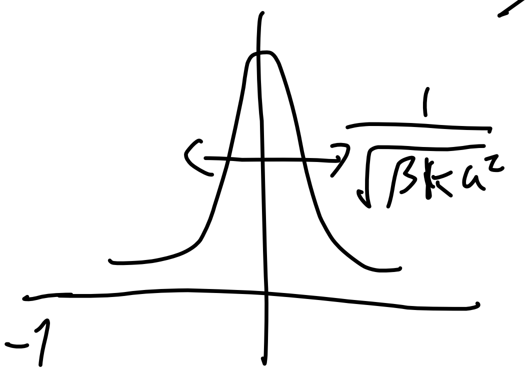
$$I = 4\pi a^3 \int_0^\infty du\, u^2 e^{-\frac{\beta\kappa a^2}{2}(u-1)^2}$$

$u = 1 + t$

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

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

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



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

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

計算のまとめ

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

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

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

Gauss積分の個数

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

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

※（エネルギー等分配則）