Лекция 8
Энергия и температура

Распределение Максвелла-Больцмана

• Идеальный одноатомный газ представляет собой набор N точечных невзаимодействующих одинаковых частиц массой m, помещенных во внешнее поле с потенциальной энергией Π. Гамильтониан такой системы равен

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \Pi(\mathbf{r}_i), \text{ где } \mathbf{r}_i \text{ — координаты, а } \mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i \text{ — импульс } i\text{-й частицы.}$$

• Каноническое распределение Гиббса в этом случае легко факторизуется:

$$w(\mathbf{r}\ldots, \mathbf{p}\ldots) = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^{N} \underbrace{\exp\left(-\frac{\beta|\mathbf{p}_i^2|}{2m}\right)}_{\sim w(\mathbf{p}_i)} \underbrace{\exp\left(-\beta\Pi(\mathbf{r}_i)\right)}_{\sim w(\mathbf{r}_i)} \qquad \text{да, } \beta \equiv \frac{1}{kT}, \text{ но это чуть позже}$$

1) все $\mathbf{p}_i$ распределены одинаково и независимо

$$w(\mathbf{p}_i) = \frac{1}{Z_K} \exp\left(-\frac{\beta|\mathbf{p}_i|^2}{2m}\right) \qquad \text{(Максвелла)}$$

2) все $\mathbf{r}_i$ распределены одинаково и независимо

$$w(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{Z_\Pi} \exp\left(-\beta\Pi(\mathbf{r}_i)\right) \qquad \text{(Больцмана)}$$

Распределение Максвелла-Больцмана

• Идеальный одноатомный газ представляет собой набор N точечных невзаимодействующих одинаковых частиц массой m, помещенных во внешнее поле с потенциальной энергией Π. Гамильтониан такой системы равен

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \Pi(\mathbf{r}_i),$$ где $\mathbf{r}_i$ — координаты, а $\mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i$ — импульс i-й частицы.

• Каноническое распределение Гиббса в этом случае легко факторизуется:

$$w(\mathbf{r}\ldots,\mathbf{p}\ldots) = \frac{1}{Z}\prod_{i=1}^{N} \underbrace{\exp\left(-\frac{\beta|\mathbf{p}_i^2|}{2m}\right)}_{\sim w(\mathbf{p}_i)} \underbrace{\exp\left(-\beta\Pi(\mathbf{r}_i)\right)}_{\sim w(\mathbf{r}_i)}$$ да, $\beta \equiv \dfrac{1}{kT}$, но это чуть позже

1) все $\mathbf{p}_i$ распределены одинаково и независимо

$$w(\mathbf{p}_i) = \frac{1}{Z_K}\exp\left(-\frac{\beta|\mathbf{p}_i|^2}{2m}\right) \quad \text{(Максвелла)}$$

2) все $\mathbf{r}_i$ распределены одинаково и независимо

$$w(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{Z_\Pi}\exp\left(-\beta\Pi(\mathbf{r}_i)\right) \quad \text{(Больцмана)}$$

Все выглядит красиво. Но за красотой скрывается подвох. Частицы не взаимодействуют между собой. Если $\Pi = 0$, то $d\mathbf{p}_i/dt = 0$. Как тогда выполнится нулевое начало? Как установится равновесное распределение?

Достигнем ли равновесия?

Приготовим состояние X_0, в котором все частицы летят в одну сторону с одной скоростью. Что с ним будет?

a) Абсолютно свободные частицы: $\mathcal{H}_a = \sum\limits_i |\mathbf{p}_i|^2/2m$

Частицы так и будут лететь, и распределения Гиббса не установятся.

b) Частицы в сосуде с абсолютно жесткими стенками: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \sum\limits_i \Pi(\mathbf{r}_i)$

Такие стенки описываются потенциальной энергией $\Pi(\mathbf{r})$, равной 0 внутри сосуда и $+\infty$ вне его (барьер). Соударения с ними не меняют модули $|\mathbf{p}_i|$. То есть направления скоростей «размажутся», а их величины — нет. Это тоже далеко от распределения Гиббса.

c) Межчастичное столкновительное упругое взаимодействие: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_b + \sum\limits_{\{ij\}} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$.

Частицы не взаимодействуют на расстоянии, но не могут приблизиться друг к другу больше, чем на d. Это описывается потенциальной энергией взаимодействия:

$$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \begin{cases} 0, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > d \\ +\infty, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \le d \end{cases}$$

При столкновении энергии частиц изменяются. В итоге не сохраняются величины их скоростей и распределения Гиббса могут быть достигнуты.

Достигнем ли равновесия?

Приготовим состояние X_0, в котором все частицы летят в одну сторону с одной скоростью. Что с ним будет?

так что там с факторизацией?

модель абсолютно упругих шариков

$$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \begin{cases} 0, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > d \\ +\infty, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \le d \end{cases}$$

просто ограничивает возможные $\mathbf{r}_i$,
но не влияет на значение гамильтониана

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \Pi(\mathbf{r}_i)$$

факторизация $w(\mathcal{H}(X))$ допустима,
если «занятый» объем $V' \sim Nd^3 \ll V$

a) Абсолютно с

Частицы

b) Частицы в с

Такие ст … три сосуда и $+\infty$
вне его (барьер … вления скоростей
«размажутся», … бса.

c) Межчастичн … $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$.

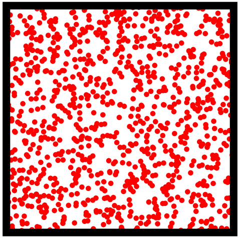
Частицы … ься друг к другу
больше, чем на …

$$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \begin{cases} 0, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > d \\ +\infty, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \le d \end{cases}$$

При столкновении энергии частиц изменяются.
В итоге не сохраняются величины их скоростей
и распределения Гиббса могут быть достигнуты.

Максвелл в замкнутом сосуде

В теплоизолированном сосуде находятся N точечных частиц с массой m.
Все столкновения упруги. Какое распределение установится?



Микроканоническое! Все разрешенные состояния с энергией E_0 равновероятны: расстояние между частицами больше d и

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{m|\mathbf{v}_i|^2}{2} = E_0, \text{ и все наборы } (\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) \text{ равновероятны.}$$

Хорошо. А как распределена какая-нибудь проекция какой-нибудь скорости? Например, чему равно $w(v_{1x})$?

- У нас есть $3N$ случайных величин со связью $v_{1x}^2 + v_{1y}^2 + v_{1z}^2 + \dots = 2E_0/m \equiv \mathcal{V}^2$.
- Совокупная PDF всех проекций всех скоростей

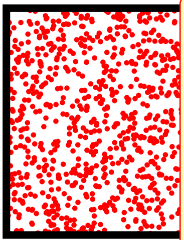
$$w(\mathbf{v}_1, \dots \mathbf{v}_N) = \frac{1}{\mathcal{V}^{3N-1} S_{3N}},$$ где S_{3N} — «площадь» единичной гиперсферы в $3N$-D.

- Маргинальная PDF вычисляется стандартно (через гиперсферические координаты):

$$w(v_{1x}) = \frac{1}{\mathcal{V}^{3N-1} S_{3N}} \int\limits_{\text{гсф}} dv_{1y} dv_{1z} \dots = \frac{\Gamma(3N/2)}{\mathcal{V}\sqrt{\pi}\,\Gamma((3N-1)/2)} \left(1 - \frac{v_{1x}^2}{\mathcal{V}^2}\right)^{\frac{3}{2}(N-1)}$$

Максвелл в замкнутом сосуде

В теплоизолированном сосуде находятся N точечных частиц с массой m.
Все столкновения упруги. Какое распределение установится?



нергией E_0
и

вероятны.

кой-нибудь

при $N \to \infty$

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) : \Gamma\left(\frac{3N}{2} - \frac{1}{2}\right) \to \sqrt{\frac{3N}{2}}$$

$$\left(1 - \frac{v_{1x}^2}{\mathcal{V}^2}\right)^{\frac{3}{2}(N-1)} \to \exp\left(-\frac{v_{1x}^2}{2\mathcal{V}^2/3N}\right)$$

в итоге

$$w(v_{1x}) \to \frac{1}{\sqrt{2\pi\mathcal{V}^2/3N}} \exp\left(-\frac{v_{1x}^2}{2\mathcal{V}^2/3N}\right) \equiv \mathcal{N}\left(0, \frac{\mathcal{V}^2}{3N}\right)$$

это распределение Максвелла!

$$\beta^{-1} = \frac{m\mathcal{V}^2}{3N} \equiv \frac{1}{3} m \left\langle v^2 \right\rangle = \frac{\mathrm{p}}{n}$$

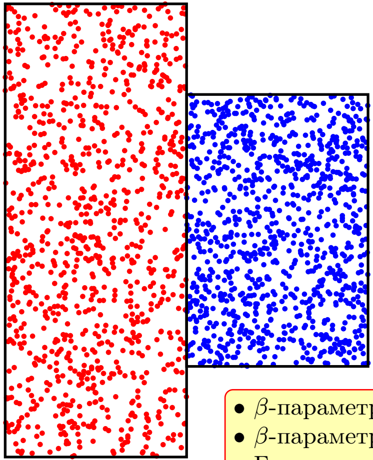
- У нас есть 3 … $\mathcal{V}^2$.
- Совокупная …

$w(\mathbf{v}_1, ..$ … ы в $3N$-D.

- Маргинальна … динаты):

$$w(v_{1x}) = \frac{1}{\mathcal{V}^{3N-1} S_{3N}} \int\limits_{\text{гсф}} dv_{1y} dv_{1z} \ldots = \frac{\Gamma(3N/2)}{\mathcal{V}\sqrt{\pi}\,\Gamma((3N-1)/2)} \left(1 - \frac{v_{1x}^2}{\mathcal{V}^2}\right)^{\frac{3}{2}(N-1)}$$

β-параметр как абсолютная температура



- Возьмем две системы «1» и «2», изначально изолированные. В каждой из их достаточно малых подсистем установится каноническое распределение. Для подсистем первой системы β-параметры одинаковы, и для подсистем второй — тоже, но между собой они могут быть различны.
- Если между системой «1» и «2» есть даже малое взаимодействие, это уже можно рассматривать как единую систему «1+2». Энергии систем «1» и «2» не будут сохраняться по отдельности, и со временем микроканоническое распределение установится в системе «1+2». Теперь уже для любой малой подсистемы «1+2» β-параметры будут одинаковы.

Напоминает выравнивание температур при контакте

- β-параметры одинаковы для любой подсистемы термостата
- β-параметры выравниваются при взаимодействии термостатов
- Газовые законы дают $\mathrm{p} = nkT$, а статистика: $\mathrm{p} = n/\beta$

Значит $\beta \equiv \dfrac{1}{kT}$, а каноническое распределение $w(X) = \dfrac{1}{Z} \exp\left(-\dfrac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right)$

Теорема о равнораспределении

- Для распределения Максвелла $\langle K\rangle = \langle mv^2/2\rangle = 3\cdot kT/2$
- Для барометрического распределения Больцмана $\langle\Pi\rangle = \langle mgz\rangle = kT$
- Все это — отголоски теоремы, справедливой для канонического распределения Гиббса:

$$\boxed{\text{Если } w(X) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right),\text{ то } \left\langle \zeta_a \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\zeta_b}\right\rangle = kT\delta_{ab} \quad \forall(\zeta_a,\zeta_b)\in X}$$

Доказательство:

1) Интегрируем сначала по $d\zeta_b$, а потом по остальным $d\{X\backslash\zeta_b\}$

$$\left\langle \zeta_a \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\zeta_b}\right\rangle = \frac{1}{Z}\int\limits_{\infty} d\{X\backslash\zeta_b\}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\zeta_a \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\zeta_b}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)d\zeta_b, \qquad \bullet = -kT\frac{\partial}{\partial\zeta_b}\left(\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)\right)$$

2) Интегрируем по частям, учитывая, что $d(\zeta_a) = \delta_{ab}d\zeta_b$

$$\left\langle \zeta_a \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\zeta_b}\right\rangle = \frac{kT}{Z}\int\limits_{\infty} d\{X\backslash\zeta_b\}\left\{\delta_{ab}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)d\zeta_b - \zeta_a\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)\Bigg|_{\zeta_b=-\infty}^{\zeta_b=\infty}\right\}$$

После интегрирования первое слагаемое дает $kT\delta_{ab}$ из-за условия нормировки
«Второе слагаемое зануляется, т.к. значение $\langle\zeta_a\rangle$ не бесконечно» ©Стратонович-Полякова

Расчет средней энергии $\langle \mathcal{H} \rangle$

$$\boxed{\left\langle \zeta_a \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta_b} \right\rangle = kT\delta_{ab}}$$

• Пусть $\mathcal{H}(X) = \alpha\zeta^n + \mathcal{H}(X \backslash \zeta)$. Иными словами, есть степень свободы ζ, входящая в гамильтониан, как степенная функция. Тогда $\langle \mathcal{H}(X) \rangle = \langle \alpha\zeta^n \rangle + \langle \mathcal{H}(X \backslash \zeta) \rangle$. Вычислим $\langle \alpha\zeta^n \rangle$:

$$\langle \alpha\zeta^n \rangle = \frac{1}{n} \langle \zeta \cdot n\alpha\zeta^{n-1} \rangle = \frac{1}{n} \left\langle \zeta \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta} \right\rangle = \frac{kT}{n}$$

• Говорят, что на каждую степень свободы n-го порядка приходится средняя энергия kT/n. Это утверждение тоже называется **теоремой о равнораспределении энергии**.

• Аналогичное утверждение верно, если $\mathcal{H}(X) = Q\left(\vec{\zeta}\right) + \mathcal{H}\left(X \backslash \vec{\zeta}\right)$, где $\vec{\zeta} = (\zeta_1, \ldots \zeta_l)$ и

$$Q\left(\vec{\zeta}\right) = \sum_{(i_1,\ldots,i_l)} \alpha_{i_1,\ldots,i_l} \underbrace{\zeta_{i_1} \ldots \zeta_{i_l}}_{n \text{ сомнож.}}$$ — n-форма над $\vec{\zeta}$. В этом случае $\left\langle Q\left(\vec{\zeta}\right) \right\rangle = l\dfrac{kT}{n}$

Пример: кинетическая энергия — квадратичная форма над обобщ. импульсами.

Поэтому $\langle K \rangle = \dfrac{f_p}{2} kT$, где f_p — полное число обобщенных импульсов.

• Среднее значение $\langle \mathcal{H} \rangle$ это и есть внутренняя энергия U (*но есть нюансы*).