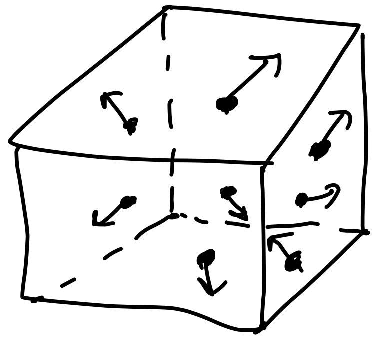
統計力学A Ⅳ

2020/10/27

統計力学の原理



- 力学状態 $\Gamma = (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \in \mathbb{R}^{6N}$
- ハミルトニアン $H(\Gamma; V, N)$

$H(\Gamma; V, N) = E$: エネルギー面

- 確率密度 : ミクロカノニカル分布

$$\rho^{mc}_{E,V,N}(\Gamma) = \frac{\delta(H(\Gamma; V, N) - E)}{\Sigma(E, V, N)}$$

$$\Sigma(E, V, N) = \int d\Gamma \, \delta(H(\Gamma; V, N) - E)$$

マクロな量は この確率密度 の 期待値

で決まる. (等重率の原理)

今日の目標

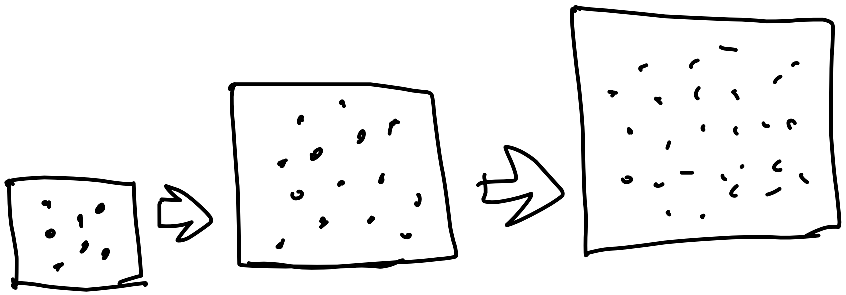
- 熱力学極限 (N：巨大な数)
- 温度の定義と公式
- ボルシマンの公式

~ Intermission ~

熱力学極限

- N が十分大　$N \gg 1$

$\frac{V}{N} = \underline{v}$, $\frac{E}{N} = \underline{u}$ 固定



数密度とエネルギー密度を固定に
系を大きくする極限

例：自由粒子

$$\Omega(E,V,N) \equiv \int_{H(p,q;V,N)\le E} d\Gamma = \int_{\sum_{i=1}^{N}\frac{|p_i|^2}{2m}\le E} dp_1\cdots dp_N \cdot \int_{r_i\in D} dr_1\cdots dr_N$$

$$= \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}(2mE)^{\frac{3N}{2}}\cdot V^N$$

$$\log\Omega(E,V,N) = N\log V + \frac{3}{2}N\log E + N c_0 - \frac{3N}{2}\log N + o(N)$$

c_0：定数 (E,V,N)に依存しない

$\cdot\ E = uN$
$\cdot\ V = vN$

$$= N\log N + o(N\log N)$$

$$\Rightarrow \log\frac{\Omega(E,V,N)}{N!} = N\cdot\log\left(\frac{E^{3/2}V}{N^{5/2}}\right) + c_0 N + o(N)$$

$u^{3/2}v$

動機：指数関数の肩で扱う（巨大数の扱いは）

一般の場合

仮定 $\log \dfrac{\Omega(E,V,N)}{N!} = N\omega\left(\dfrac{E}{N}, \dfrac{V}{N}\right) + o(N)$

粒子間相互作用が「短距離」ならば示せる

▷ 関数形 $\omega(u,v)$ は $H(\Gamma)$ に依存する

・$\Omega(E,V,N)$ の次元 $= [\text{運動量}]^{3N} \cdot [\text{位置}]^{3N}$

$= [h]^{3N}$ 　　h : プランク定数

$$\log \frac{\Omega(E,V,N)}{h^{3N} N!} = N\omega\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) + o(N)$$

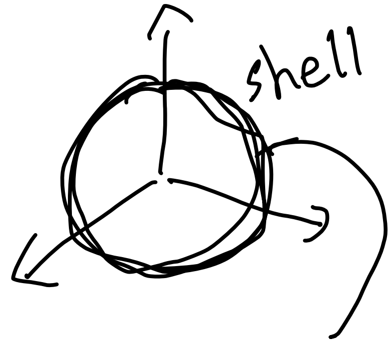
"c_0"

▷ $\omega(u,v)$ の相加定数にのみ影響

$$\frac{\Omega(E,V,N)}{h^{3N} N!} = e^{N\omega\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) + o(N)}$$

・気にしなくてよい

注意



[球殻の体積] $\simeq$ [球の体積]

$$\Sigma(E,V,N) \equiv \int d\Gamma\, \delta(H(\Gamma;V,N)-E)$$

$$= \frac{\partial}{\partial E}\int d\Gamma\, \Theta(E-H(\Gamma;V,N))$$

$$= \frac{\partial}{\partial E}\Omega(E,V,N)$$

$$= \frac{\partial}{\partial E}\left[N!\,h^N e^{N\omega\left(\frac{E}{N},\frac{V}{N}\right)+o(N)}\right]$$

$$= N!\,h^N e^{N\omega\left(\frac{E}{N},\frac{V}{N}\right)+o(N)} \left(N \left.\frac{\partial \omega}{\partial u}\right|_{u=E/N}\cdot\frac{1}{N}\right)$$

ここに吸収

$$= N!\,\frac{h^N}{u_0} e^{N\omega\left(\frac{E}{N},\frac{V}{N}\right)+o(N)}$$

次元合わせるためのエネルギー次元の量
(なくてよい)

$$\frac{\Sigma(E,V,N)}{N!\,h^{N-1}\tau_0} = e^{N\omega\left(\frac{E}{N},\frac{V}{N}\right)+o(N)}$$

時間次元の量
(なくてもよい)

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

~ Intermission ~

温度：定義

I. 自由粒子

$$\left(H(\Gamma;V,N)=\sum_{i=1}^{N}\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \ ; \ \mathbf{r}_i\in D \right)$$

$$\uparrow$$

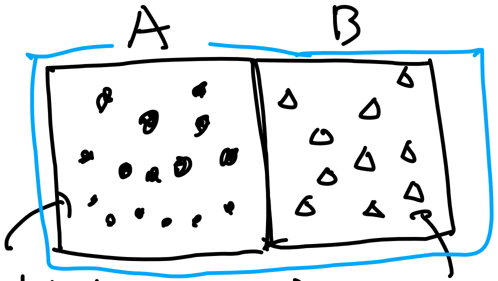
$$\left[H(\Gamma;V,N)\to\infty \quad \text{if } \mathbf{r}_i \notin D \right]$$

$$E=\frac{3}{2}Nk_BT$$

$$\left[nR = Nk_B \right]$$

モル数　気体定数

II.



$H_A(\Gamma_A;V_A,N_A)$　　$H_B(\Gamma_B;V_B,N_B)$

$$\left\{ \begin{aligned} \Gamma_A &= (\mathbf{r}_1^A,\dots,\mathbf{r}_{N_A}^A,\mathbf{p}_1^A\dots\mathbf{p}_{N_A}^A) \\ \Gamma_B &= (\mathbf{r}_1^B,\dots,\mathbf{r}_{N_B}^B,\mathbf{p}_1^B\dots\mathbf{p}_{N_A}^B) \end{aligned} \right.$$

$\downarrow$　　$\downarrow$

E_A　　E_B

$$T_A(E_A,V_A,N_A)=T_B(E_B,V_B,N_B)$$

温度：問題

- $H_{tot}(\Gamma_A,\Gamma_B;V_A,V_B,N_A,N_B)$

$= H_A(\Gamma_A;V_A,N_A)+H_B(\Gamma_B;V_B,N_B)$

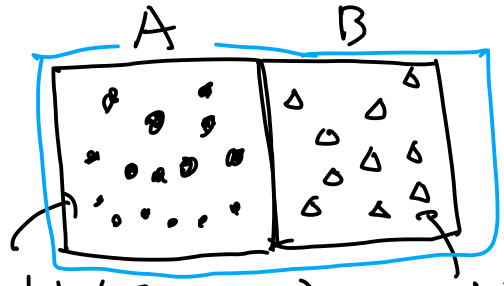
$\quad + H_{AB}(\Gamma_A,\Gamma_B)$ ← AとBの相互作用

- $H_{tot}(\Gamma_A,\Gamma_B;V_A,V_B,N_A,N_B)=E_{tot}$

$\Rightarrow$ $H_A(\Gamma_A;V_A,N_A)$, $H_B(\Gamma_B;V_B,N_B)$ の値は？

$\Rightarrow$ 等重率の原理で (Γ_A,Γ_B) の確率密度を仮定に H_A と H_B の期待値を決める。

（"温度"が等しくなるように エネルギー配分が決まる）



$H_A(\Gamma_A;V_A,N_A) \rightarrow E_A$

$H_B(\Gamma_B;V_B,N_B) \rightarrow E_B$

$\Gamma_A=(r_1^A,\dots,r_{N_A}^A,p_1^A,\dots,p_{N_A}^A)$

$\Gamma_B=(r_1^B,\dots,r_{N_B}^B,p_1^B,\dots,p_{N_A}^B)$

- $\left\{\begin{array}{l} \cdot\ T_A(E_A,V_A,N_A)=T_B(E_B,V_B,N_B) \\ \cdot\ T_A(E,V,N)=\dfrac{E}{Nk_B} \quad A=\text{自由粒子} \end{array}\right.$

となる物理量？

温度：エネルギー配分

$H_A(\Gamma_A; V_A, N_A) = E_A$ となる確率密度

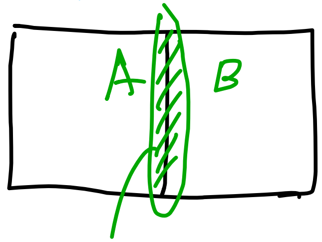
$$\rho_A(E_A) \equiv \int d\Gamma_A \, d\Gamma_B \cdot \frac{\delta(H_{tot}(\Gamma_A, \Gamma_B) - E_{tot})}{\Sigma_{tot}(E_{tot})} \cdot \delta(H_A(\Gamma_A) - E_A)$$

（セミコロン以下略）

$$H_{tot}(\Gamma_A, \Gamma_B) - E_{tot} = H_B(\Gamma_B) - (E_{tot} - H_A(\Gamma_A))$$

$$H_{tot}(\Gamma_A, \Gamma_B; V_A, V_B, N_A, N_B) = H_A(\Gamma_A; V_A, N_A) + H_B(\Gamma_B; V_B, N_B) + \cancel{H_{AB}(\Gamma_A, \Gamma_B)}$$

熱力学極限で変わらない



⇓

$$\rho_A(E_A) = \int d\Gamma_A \, d\Gamma_B \cdot \frac{\delta(H_B(\Gamma_B) - (E_{tot} - E_A))\,\delta(H_A(\Gamma_A) - E_A)}{\Sigma_{tot}(E_{tot})}$$

$$= \frac{\Sigma_B(E_{tot} - E_A)\,\Sigma_A(E_A)}{\Sigma_{tot}(E_{tot})}$$

$$\Sigma_A(E_A) = \int d\Gamma_A \, \delta(H_A(\Gamma_A) - E_A)$$

⟹ 指数関数の肩

温度：エネルギー配分

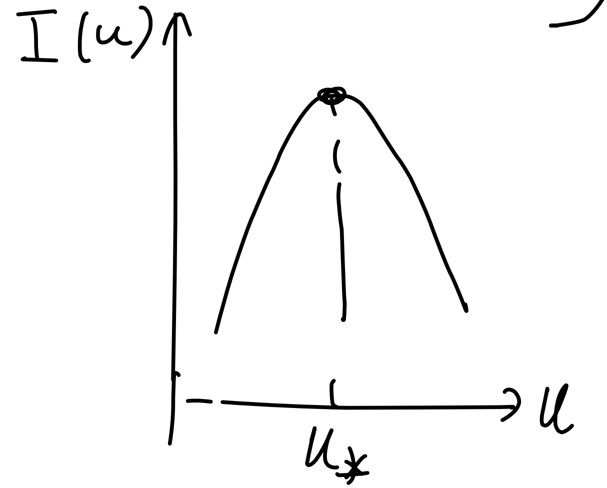
$$\log \rho_A(E_A) = \log \frac{\Sigma_B(E_{tot}-E_A, V_B, N_B)}{N_B!} + \log \frac{\Sigma_A(E_A, V_A, N_A)}{N_A!}$$

$$- \log \frac{\Sigma_{tot}(E_{tot}, V_A, V_B, N_A, N_B)}{N_A!\, N_B!} + o(N_A, N_B)$$

cf ▷ $N_A = N_B = N$

$$= N\,\omega_B\left(\frac{E_{tot}-E_A}{N}, \frac{V_B}{N}\right) + N\,\omega_A\left(\frac{E_A}{N}, \frac{V_A}{N}\right) + \text{const} + o(N)$$

$$= N\, I\left(\frac{E_A}{N}\right) + \text{const} + o(N)$$



E_A の確定値 E_{A*}

$$\frac{\partial}{\partial E_A} \log \rho_A(E_A)\Big|_{E_{A*}} = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial E_B} \log \frac{\Sigma_B(E_B, V_B, N_B)}{N_B!}\Bigg|_{E_B = E_{tot} - E_{A*}} = \frac{\partial}{\partial E_A} \log \frac{\Sigma_A(E_A, V_A, N_A)}{N_A!}\Bigg|_{E_A = E_{A*}}$$

温度：公式

$$\frac{\partial}{\partial E_B}\log\frac{\Sigma_B(E_B,V_B,N_B)}{N_B!}\Bigg|_{E_B=E_{tot}-E_{A*}=E_{B*}} = \frac{\partial}{\partial E_A}\log\frac{\Sigma_A(E_A,V_A,N_A)}{N_A!}\Bigg|_{E_A=E_{A*}} \quad ☆$$

A：自由粒子

$$\log\frac{\Sigma_A(E_A,V_A,N_A)}{N_A!} = \log\frac{\Omega_A(E_A,V_A,N_A)}{N_A!} + o(N) = N_A\log\frac{E_A^{3/2}V_A}{N_A^{5/2}} + o(N)$$

$$☆ \ :\ 右辺 = \frac{3}{2}\frac{N_A}{E_A} = \frac{1}{k_B T}$$ （温度の条件 I）

一般の $H(\Gamma;V,N)$ に対して （B は任意に選べる）

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial E}\log\frac{\Sigma(E,V,N)}{N!} = \frac{1}{k_B T}}$$

~ Intermission ~

公式のまとめ

エネルギー面に囲まれる領域の体積
・ $\Omega(E,V,N) = \int_{H(\Gamma;V,N)\le E} d\Gamma$

ミクロカノニカル分布の規格化
・ $\Sigma(E,V,N) = \int d\Gamma\, \delta(H(\Gamma;V,N)-E) = \frac{\partial \Omega(E,V,N)}{\partial E}$

熱力学極限
・ $\log \frac{\Omega(E,V,N)}{N!} = \log \frac{\Sigma(E,V,N)}{N!} + o(N)$

分母分子を$N!$で割る.

圧力
・ $p = \frac{\frac{\partial}{\partial V}\Omega(E,V,N)}{\frac{\partial}{\partial E}\Omega(E,V,N)} = \frac{\frac{\partial}{\partial V}\log\left[\Omega(E,V,N)/N!\right]}{\frac{\partial}{\partial E}\log\left[\Omega(E,V,N)/N!\right]}$

温度
・ $\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial E} \log \Sigma(E,V,N) = k_B \frac{\partial}{\partial E} \log \frac{\Sigma(E,V,N)}{N!}$

$= k_B \frac{\partial}{\partial E}\left[\log \frac{\Omega(E,V,N)}{N!} + o(N)\right]$

$= k_B \frac{\partial}{\partial E} \log \frac{\Omega(E,V,N)}{N!} + o(1)$

ボルツマン公式

$$S(E,V,N) \equiv k_B \log \frac{\Omega(E,V,N)}{h^N N!}$$

$$\begin{cases} \dfrac{1}{T} = \dfrac{\partial S(E,V,N)}{\partial E} \\ p = T \dfrac{\partial S(E,V,N)}{\partial V} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

$$dE = TdS - pdV$$

熱力学の基本関係式

ボルツマン公式

$$\boxed{S = k_B \log W}$$

W：マクロな状態が指定されたとき
(e.g. E, V, N)
とりうるミクロな状態の数

$$W \equiv \frac{\Omega(E,V,N)}{h^N N!}$$

- エネルギー面近くのshellの体積を基本単位 h^N で数えたもの
- $N!$：粒子の入れ換えによる重複度