統計力学A Ⅷ

2020/11/24

現状の理解のテーブル

- Γの積分

$$\Omega(E,V,N)=\int_{H(\Gamma;V,N)\le E} d\Gamma$$

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

- 熱力学関数

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

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

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

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

- 統計分布

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

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

断熱環境

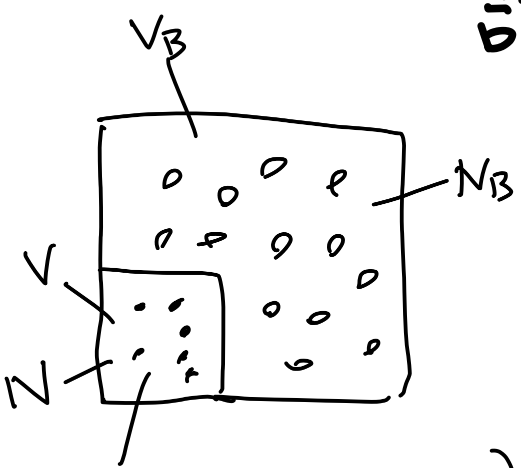
等温環境

現状の理解のテーブル

・Γの積分	$\Omega(E,V,N)=\int_{H(\Gamma;V,N)\leq E} d\Gamma$	$Z(\beta,V,N)=\int d\Gamma\, e^{-\beta H(\Gamma;V,N)}$
・熱力学関数	$S(E,V,N)=k_B \log \frac{\Omega(E,V,N)}{N!}$ $= k_B \log \frac{\Sigma(E,V,N)}{N!}$	$F(T,V,N)=-k_B T \log \frac{Z(\beta,V,N)}{N!}$ $\beta=\frac{1}{k_B T}$
・統計分布	$\rho^{mc}_{E,V,N}(\Gamma)=\frac{\delta(H(\Gamma;V,N)-E)}{\Sigma(E,V,N)}$ $\Sigma(E,V,N)=\frac{\partial\Omega(E,V,N)}{\partial E}$ ミクロカノニカル分布	$\boxed{\rho^{c}_{\beta,V,N}(\Gamma)=\frac{e^{-\beta H(\Gamma;V,N)}}{Z(\beta,V,N)}}$ カノニカル分布
	断熱環境	等温環境

~Intermission~

設定



$$\Gamma = (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1 \cdots \mathbf{p}_N)$$

$$\Gamma_B = (\mathbf{r}_1^B, \ldots, \mathbf{r}_{N_B}^B, \mathbf{p}_1^B, \ldots \mathbf{p}_{N_B}^B)$$

$$N \ll N_B$$

$$V \ll V_B$$

$$\Gamma_{tot} = (\Gamma, \Gamma_B)$$

$$\rho^{mc}_{E_{tot}, V_{tot}, N_{tot}}(\Gamma_{tot}) = \frac{\delta(H_{tot}(\Gamma_{tot}) - E_{tot})}{\Sigma_{tot}(E_{tot}, V_{tot}, N_{tot})}$$

$$H_{tot}(\Gamma_{tot}) = H(\Gamma; V, N) + H_B(\Gamma_B) + H_{int}(\Gamma_{tot})$$

$$\Downarrow$$

$$\rho(\Gamma) \equiv \int d\Gamma_B \, \rho^{mc}_{E_{tot}, V_{tot}, N_{tot}}(\Gamma, \Gamma_B)$$

を計算する。

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{cf: } P(X, Y) \\ \Longrightarrow P(X) = \sum_Y P(X, Y) \end{array}}$$

計算

$$\rho(\Gamma) \equiv \int d\Gamma_B \, \rho^{mc}_{E_{tot}, V_{tot}, N_{tot}}(\Gamma, \Gamma_B) \qquad \rho^{mc}_{E_{tot}, V_{tot}, N_{tot}}(\Gamma_{tot}) = \frac{\delta(H_{tot}(\Gamma_{tot}) - E_{tot})}{\Sigma_{tot}(E_{tot}, V_{tot}, N_{tot})}$$

$$= \frac{1}{\Sigma_{tot}} \int d\Gamma_B \, \delta\left(H(\Gamma; V, N) + H_B(\Gamma_B) + \cancel{H_{int}(\Gamma, \Gamma_B)} - E_{tot}\right)$$

$N^{2/3} \sim o(N)$

$$= \frac{1}{\Sigma_{tot}} \Sigma_B\left(E_{tot} - H(\Gamma; V, N), V_B, N_B\right)$$

$$= \frac{N_B!}{\Sigma_{tot}} e^{N_B w_B\left(\frac{E_{tot} - H(\Gamma; V, N)}{N_B}, \frac{V_B}{N_B}\right) + o(N_B)}$$

$$\frac{\Sigma_B(E_B, V_B, N_B)}{N_B!} = e^{N_B w_B\left(\frac{E_B}{N_B}, \frac{V_B}{N_B}\right) + o(N_B)}$$

$$= e^{\frac{1}{k_B} S_B(E_B, N_B, V_B)}$$

計算 II

$$\omega_B\Big(\underbrace{\frac{E_{tot}-H(\Gamma;V,N)}{N_B}}_{\substack{\parallel \\ u_B}},\underbrace{\frac{V_B}{N_B}}_{\substack{\parallel \\ v_B}}\Big)=\omega_B\Big(\frac{E_{tot}}{N_B},\frac{V_B}{N_B}\Big)+\underbrace{\frac{\partial \omega_B(u_B,v_B)}{\partial u_B}\bigg|_{u_B=\frac{E_{tot}}{N_B}}}_{\substack{\parallel \\ \frac{1}{k_B}\frac{\partial S_B(E_B,V_B,N_B)}{\partial E_B}=\frac{1}{k_BT}=\beta}}\Big(-\frac{H(\Gamma;V,N)}{N_B}\Big)+o\Big(\frac{N}{N_B}\Big)$$

$$\rho(\Gamma)=\underbrace{\frac{N_B!}{\Sigma_{tot}}e^{N_B\omega_B\left(\frac{E_{tot}}{N_B},\frac{V_B}{N_B}\right)}}_{\text{定数 (}\because\ \Gamma\text{に依存しない)}}e^{-\beta H(\Gamma;V,N)}$$

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

$\int d\Gamma\,\rho(\Gamma)=1$ より $Z=\int d\Gamma\, e^{-\beta H(\Gamma;V,N)}$

$Z(\beta,V,N)$ と書く.

カノニカル分布

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

✓ 分配関数

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

自由エネルギー

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

✓ $A(\Gamma)$ に対して

$$\langle A \rangle^{c}_{\beta,V,N} \equiv \int d\Gamma\, A(\Gamma)\, \rho^{c}_{\beta,V,N}(\Gamma)$$

カノニカル分布の特徴

エネルギーの相加性

$\Longleftrightarrow$ 分布の独立性

便利（本質?）

e.g. $H(\Gamma) = K(\mathbf{p}_1 \cdots \mathbf{p}_N) + V(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)$

$$P^{C}_{\beta V N}(\Gamma) = \underbrace{\frac{1}{Z_K} e^{-\beta K(\mathbf{p}_1 \cdots \mathbf{p}_N)}}_{\text{運動量空間上の分布}} \cdot \underbrace{\frac{1}{Z_C} e^{-\beta V(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)}}_{\text{配置空間上の分布}}$$

~Intermission~

エネルギー

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

$$\left(= \langle H \rangle^{c}_{\beta, V, N} \right)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta, V, N)} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta, V, N) \right)$$

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

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta, V, N)$$

$$F = -k_B T \log \frac{Z}{N!}$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F)$$

$$= F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_{V, N}$$

$$= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$= F + TS$$

圧力

$$p(\Gamma;V,N) \equiv -\frac{\partial H(\Gamma;V,N)}{\partial V}$$

$$p_* = -\int d\Gamma \frac{\partial H(\Gamma;V,N)}{\partial V} \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\Gamma;V,N)} \quad \left(= \langle p \rangle^{c}_{\beta,V,N} \right)$$

$$= +\frac{k_B T}{Z} \int d\Gamma \frac{\partial}{\partial V}\left(e^{-\beta H(\Gamma;V,N)}\right)$$

$$= k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} Z$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \log Z$$

$$= -\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V}\right)_{T,N} \longleftarrow \bar{F} = -k_B T \log \frac{Z}{N!}$$

運動量の分布

$$\rho(\mathbf{p}_1, \cdots, \mathbf{p}_N) = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} - \beta V(\mathbf{r}_1, \cdots \mathbf{r}_N)}$$

$$= \frac{1}{Z_K} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}}$$

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

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

$$= \left(Z_K^{(1)} \right)^N$$

$$\rho(\mathbf{p}) = \frac{1}{Z_K^{(1)}} e^{-\beta \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}}$$

$$Z_K^{(1)} = \int d\mathbf{p} \, e^{-\beta \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}}$$

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

マクスウェル分布

運動エネルギー

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

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

$$= \frac{N}{Z_K^{(1)}} \int d\mathbb{P} \frac{|\mathbb{P}|^2}{2m} e^{-\beta \frac{|\mathbb{P}|^2}{2m}}$$

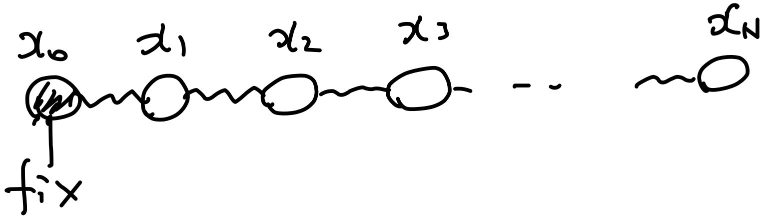
$$= -N \frac{1}{Z_K^{(1)}} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_K^{(1)} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_K^{(1)}$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T$$

「1自由度」あたり $\frac{1}{2} k_B T$ のエネルギーが配分される

エネルギー等分配則

例：



$$\Gamma = (x_1, x_2, \cdots, x_N, p_1 \cdots p_N)$$

$$H(\Gamma; N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \frac{K}{2} \left[(x_i - x_{i-1}) - a \right]^2$$

$$y_i = x_i - x_{i-1} - a$$

※ 真空中の電磁場

〜 多数の振動子

※ 固体

結晶格子の振動

$$\rightarrow \quad \Gamma = (y_1, \cdots, y_N, p_1 \cdots p_N)$$

$$p_\beta^c(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \frac{K}{2} y_i^2 \right]}$$

$$\underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}}_{N} \qquad \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{K}{2} y_i^2}_{N}$$

"2N自由度"

$$E = \frac{1}{2} \times 2N \times k_B T = N k_B T$$

注意！

- ▷ 調和振動子（線形振動子）のみ
- ▷ 非線形振動子の「1自由度あたり」のエネルギー配分は $\frac{1}{2}k_BT$ ではない

~ Intermission ~

まとめ

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

(カノニカル分布)

様々な統計量を計算できる。(cf レポート)

▷ 熱力学量の計算は 分配関数による公式 と同じ結果を与える。

レポート

エネルギーゆらぎの分散 σ_E を

$$\sigma_E \equiv \left\langle \left(H - \langle H \rangle^c_{\beta,V,N} \right)^2 \right\rangle^c_{\beta,V,N}$$ で定義する

σ_E を熱力学関数で表わせ