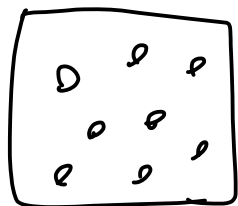


統計力学 A Ⅱ

講義 X 毛

2024 / 01 / 09

例1



§ 今日のテーマ

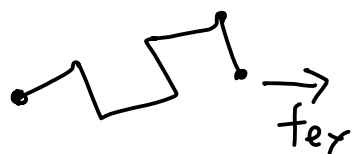
$$\Gamma = (r_1, r_2, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N)$$

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

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

$$\Rightarrow d\bar{F} = -SdT - pdV ; \quad \underline{\bar{F}(T, \alpha V, \alpha N) = \alpha \bar{F}(T, V, N)}$$

例2



$$\rho_{T, f_{ex}, N}^c(\Gamma) = \frac{1}{\tilde{Z}(T, f_{ex}, N)} e^{-\beta H(\Gamma; f_{ex}, N)}$$

$$\tilde{\bar{F}}(T, f_{ex}, N) = -k_B T \log \tilde{Z}(T, f_{ex}, N)$$

$$\Rightarrow d\tilde{\bar{F}} = -SdT - \chi df_{ex} ; \quad \underline{\tilde{\bar{F}}(T, f_{ex}, \alpha N) = \alpha \tilde{\bar{F}}(T, f_{ex}, N)}$$

$N!$ が ついたり, つかえたりする ??

置換 対称性

$$\sigma: (r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N) \longrightarrow (r_{\sigma(1)}, r_{\sigma(2)}, \dots, r_{\sigma(N)}, p_{\sigma(1)}, \dots, p_{\sigma(N)})$$

$\sigma: (1, \dots, N)$ の 置換

例 1

$$H(\sigma(\Gamma)) = H(\Gamma) \quad \Rightarrow \quad N! \text{ 割る}$$

例 2

$$H(\sigma(\Gamma)) \neq H(\Gamma) \quad \Rightarrow \quad N! \text{ 割らない}$$

何故 ?

§ 標準的(?) 説明

量子力学で考える.

$$|\psi(r_1, r_2)|^2 = |\psi(r_2, r_1)|^2$$

1粒子2粒子の対称性 $\Rightarrow$ 微視的状態.

の交換は
(粒子ラベルが) 区別不能

古典極限



$N!$ が加わる



$$(r_1, r_2) \neq (r_2, r_1)$$

古典力学では 微視的状態

が 置換 対称 じゃない

(粒子ラベルが) 区別可能

§ 論点

- ① N 依存性の議論に、量子力学が不可避か？
- ② 仮に そうだとすると、そもそも N 依存性 を
示す議論は？ (公式と ε と δ のため)
- ③ 有限の N の場合には、 $N!$ を 帰結できるのか？
(cf 熱力学極限では $N!$ と N^N は区別
できない.)

§ 論理の復習

カニカシ分布 $\rho_{\pi, V, N}^c(\Gamma) = \frac{1}{Z(\pi, V, N)} e^{-\beta H(\Gamma; V, N)}$

$$\rightarrow E = \langle H \rangle_{\pi, V, N}^c = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \quad (1)$$

$$\rightarrow P = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle_{\pi, V, N}^c = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \log Z \quad (2)$$

熱力学関係式

$$F = E - TS = E + T \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$\Rightarrow E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) \quad (1')$$

$$\Rightarrow P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\pi, N} \quad (2')$$

①, ①', ②, ②'

$$\Rightarrow F(T, V, N) = -k_B T \left[\log Z(T, V, N) - \underbrace{\phi(N)}_{\text{任意関数}} \right] \quad \textcircled{\circ}$$

熱力学極限 z''

$$F(T, \alpha V, \alpha N) = \alpha F(T, V, N) + o(N)$$

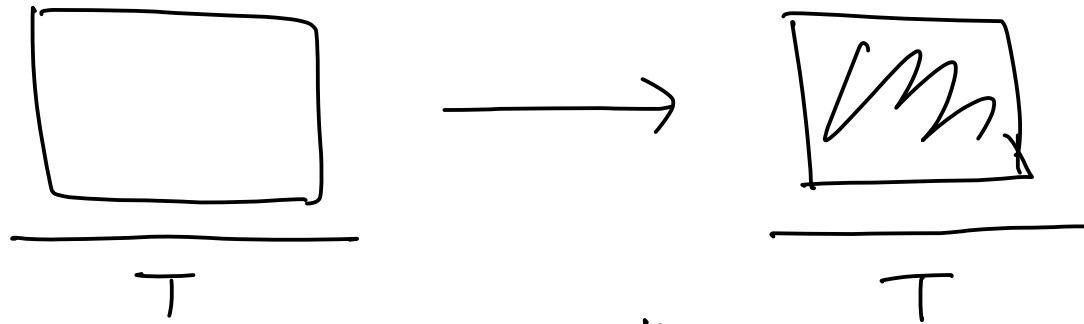
$$\Rightarrow \phi(N) = \log N' + o(N \log N)$$

Case by case
の計算が必要
.....

$\phi(N)$ を決める条件 ?

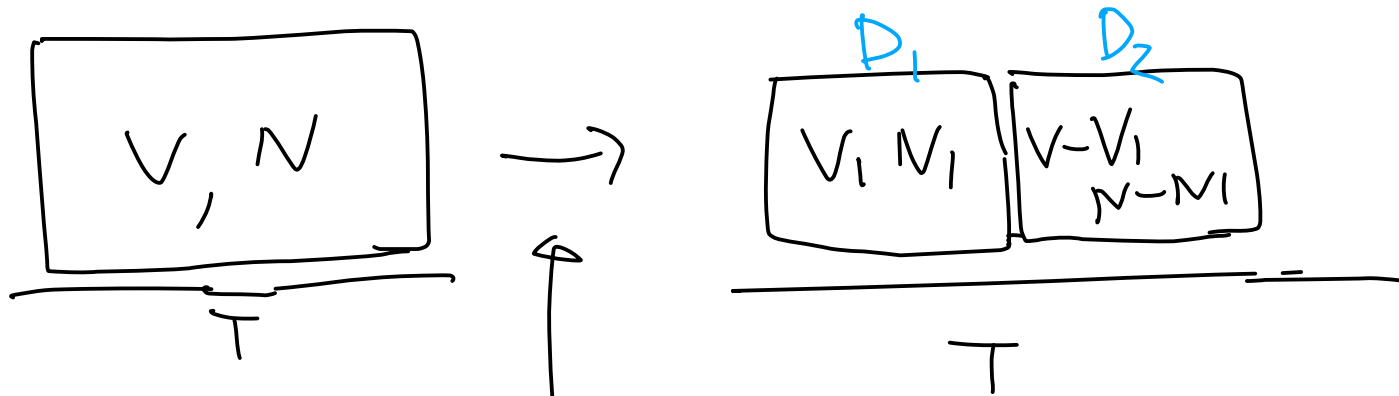
熱力学極限を使わない

§ 要 請



自由エネルギー差 = 平衡的仕事

例



平衡的分割操作

$$\star \bar{F}(T, V_1, N_1) + \bar{F}(T, V-V_1, N-N_1) - \bar{F}(T, V, N) = W_{\text{decomp}}^{\text{fs}}$$

分割ポテンシャル

$$V_{\text{decomp}}(\Gamma) = \alpha \left[|\hat{n}_1(\Gamma) - N_1| + |\hat{n}_2(\Gamma) - (N-N_1)| \right] K$$

$$\hat{n}_j(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \chi(W_i \in D_j)$$

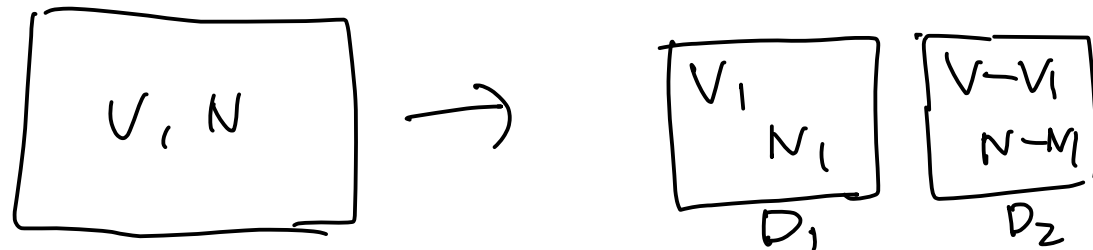
$K \gg k_B T$: (最後は $\beta K \rightarrow \infty$)

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

$$\alpha = 0$$

指定した領域 D_1, D_2 に
指定した個数 $N_1, N-N_1$ 個
 $\alpha = 1$ 入れ込み

領域 D_j に
 λ_j 個の粒子



$$\rho_\alpha^\zeta(\Gamma) = \frac{1}{Z(\alpha)} e^{-\beta(H(\Gamma) + V_{\text{decomp}}(\Gamma))}$$

$$W_{\text{decomp}}^{\text{gs}} = \int_0^1 d\alpha \left\langle \frac{\partial V_{\text{decomp}}}{\partial \alpha} \right\rangle_{\alpha}^{\text{can}} = \int_0^1 d\alpha \frac{1}{Z(\alpha)} \frac{\partial V_{\text{decomp}}}{\partial \alpha} e^{-\beta(H + V_{\text{decomp}})}$$

$$= -k_B T \left. \frac{\partial}{\partial \alpha} \log Z(\alpha) \right|_0^1$$

$$= -k_B T [\log Z(1) - \log Z(0)]$$

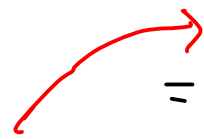
$$Z(\alpha) = \int d\Gamma e^{-\beta(H(\Gamma) + V_{\text{decomp}}(\Gamma))}$$

$\beta \rightarrow \infty$

$$Z(1) = \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} \delta(\hat{n}_1(\Gamma), N_1) \delta(\hat{n}_2(\Gamma), N - N_1)$$

$H(\Gamma)$

の置換対称性



$$= N C_{N_1} \left(\int d\Gamma_1 e^{-\beta H(\Gamma_1, V_1, N_1)} \right) \left(\int d\Gamma_2 e^{-\beta H(\Gamma_2, V_2, N_2)} \right)$$

$$= N C_{N_1} Z(T, V_1, N_1) Z(T, V_2, N_2)$$

$$Z(0) = Z(T, V, N)$$

5, 2 $\odot$ (page 7) $\propto W_{\text{decomp}}^{q, j} \propto \lambda$:

$$- k_B T \left[\log Z(T, V_1, N_1) - \phi(N_1) \right]$$

$$- k_B T \left[\log Z(T, V - V_1, N - N_1) - \phi(N - N_1) \right]$$

$$+ k_B T \left[\log Z(T, V, N) - \phi(N) \right]$$

$$= - k_B T \left[\log Z(T, V_1, N_1) + \log Z(T, V_2, N_2) + \log N(N_1) - \log Z(T, V, N) \right]$$

$$\Rightarrow \phi(N_1) + \phi(N - N_1) - \phi(N) = - \log N(N_1)$$

$$\Rightarrow \phi(N) = \log N!$$

~~~~~

5.2

≡ 静的分割操作による仕事

= 自由エネルギー差 』 いう要請をかける:

•  $H(P) = H(\sigma(P))$

$$\Rightarrow F(T, V, N) = -k_B T \left[ \log \frac{Z(T, V, N)}{N!} + \text{const } N \right]$$

• 2種類目の原子の混合系 (1, 2 = A の対称性が下がる)

$$\Rightarrow F(T, V, N_1, N_2) = -k_B T \left[ \log \frac{Z(T, V, N_1, N_2)}{N_1! N_2!} + \text{const } N \right]$$

• 対称性が下がる。  $N!$  はつかない。

cf. S. Sasa et al, J. Stat. Phys 189 31 (2022)