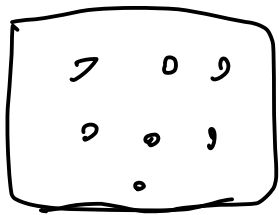


統計力学 A ⅤⅢ

講義 X Ⅴ

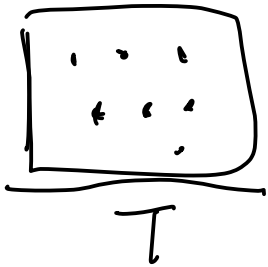
24 / 01 / 16

§ 復習: 様々な確率分布



$E = \text{const}$

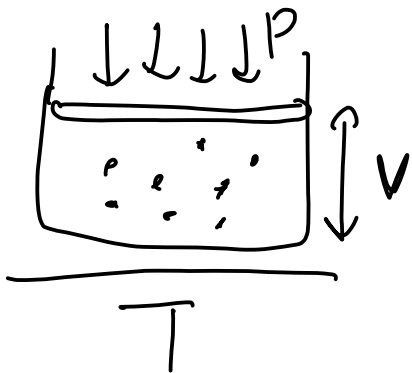
$$\rho_{ENV}^{\text{mc}}(\Gamma) = \frac{\delta(H(\Gamma; V, N) - E)}{\Sigma(E, V, N)} \quad \text{エネルギーに拘束された分布}$$



T

$$\rho_{TVN}^c(\Gamma) = \frac{1}{Z(T, V, N)} e^{-\beta H(\Gamma; V, N)} \quad \text{エネルギーに拘束された分布}$$

▶ $E (= H(\Gamma; V, N))$ は確率変数



T

$$\rho_{TpN}^c(\Gamma, v) = \frac{1}{\tilde{Z}(T, p, N)} e^{-\beta(H(\Gamma; v, N) + vp)} \quad \text{エネルギーと体積に拘束された分布}$$

▶ (E, v) は確率変数

§ 復習: 熱力学との関係

$$\text{エネルギーにカノ分布} \Rightarrow S = k_B \log \frac{\Sigma}{N!}$$

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

$$\text{カノ分布} \Rightarrow F = -k_B T \log \frac{Z}{N!}$$

$$dF = -S dT - p dV$$

$$T-p \text{ 分布} \Rightarrow G = -k_B T \log \frac{\tilde{Z}}{N!}$$

$$dG = -S dT + V dp$$

§ 問題

▶ N を確率変数とする分布？

▨ 熱力学との関係？

▨ 分布の導出？

§ 熱力学

$\bar{H}(T, V, N)$ given

$$\Rightarrow \mu \equiv \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial N} \right)_{V, N}$$

化学ポテンシャル

$$d\bar{H} = -S dT - p dV + \mu dN$$

グランドポテンシャル

$$\Omega(T, V, \mu) \equiv \bar{H} - \mu N$$

(T, V, μ) を3変数とする

完全な熱力学関数

$$\rightarrow d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu \quad \textcircled{0}$$

さらに、 $dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad \textcircled{1}$ (変数)

$$G = G(T, p, N) = N g(T, p) \Rightarrow g = \mu$$

$$\hookrightarrow dG = N d\mu + \mu dN \quad \textcircled{1} \Rightarrow N d\mu = -S dT + V dp \quad \textcircled{2}$$

$$\therefore \textcircled{0} \& \textcircled{2} \Rightarrow d\Omega = -p dV - V dp \Rightarrow \underline{\underline{\Omega = -pV}}$$

§ 熱力学 $\Rightarrow$ 統計力学

$$e^{-\beta \Omega(T, V, \mu)} = \Xi(T, V, \mu) \quad \text{大分配関数}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = \bar{H}(T, V, N^*) - \mu N^* \quad \text{例}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial N} \right)_{N^*} = \mu$$

$$\Xi(V, \mu, N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta (H(T, V, N) - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z(T, V, N)}{N!} e^{\beta \mu N}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int d\Gamma_N e^{-\beta (H(\Gamma_N; V, N) - \mu N)}$$

$$\Gamma_N = (r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N)$$

§ グランドカノニカル分布

$$P_{T, V, \mu}^{GC}(\mathcal{R}, N) = \frac{1}{\Xi(T, V, \mu)} \frac{1}{N!} e^{-\beta (H(\mathcal{R}; V, N) - \mu N)}$$

この分布で 熱力学量 を 計算してもよい.

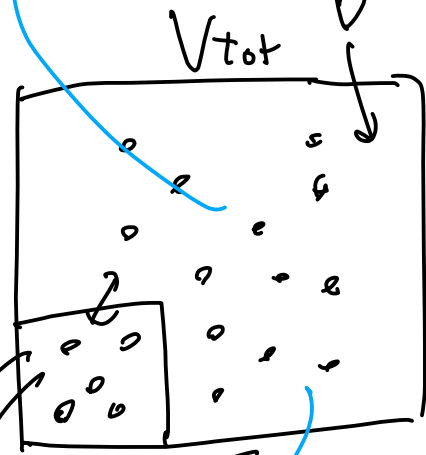
量子理想気体の計算は

この分布で「たいてい」できる。

$$\Omega = -k_B T \log \Xi$$

$$\Rightarrow d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

粒子系



Vの箱
領域 D

化学ポテンシャル
 μ

§ 物理的小さい (開放系)

$$\tilde{\Gamma}_{tot} = (\tilde{r}_1, \dots, \tilde{r}_{N_{tot}}, \tilde{p}_1, \dots, \tilde{p}_{N_{tot}})$$

✓ N個の粒子が領域 D にいる

$$\Gamma_N = (r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N)$$

$$\sigma: (1, \dots, N_{tot}) \rightarrow (1, \dots, N_{tot}) \text{ 置換}$$

Such that $\sigma(1) < \sigma(2) < \dots < \sigma(N)$

$$\sigma(N+1) < \sigma(N+2) < \dots < \sigma(N_{tot})$$

G: この置換全体

N_{tot} 個の N 個選ぶ方法の総数

領域 D に N 個の粒子がいる $\tilde{\Gamma}_{tot}$ の条件

$$\exists \sigma \in G, \tilde{r}_{\sigma(i)} \in D \text{ for } 1 \leq i \leq N$$

$$\tilde{r}_{\sigma(i)} \in D' \text{ for } 1 \leq i \leq N+1$$

§ 定義

$P(\Gamma_N, N)$: 全相域 D に N 個の粒子があり、力学状態が Γ_N である 平衡状態

$$P(\Gamma_N, N) = \int d\tilde{\Gamma}_{tot} \frac{1}{Z_{tot}} e^{-\beta H_{tot}(\tilde{\Gamma}_{tot}; N_{tot})} \times \sum_{\sigma \in G} \prod_{i=1}^N \chi(\tilde{r}_{\sigma(i)} \in D) \prod_{i=N+1}^{N_{tot}} \chi(\tilde{r}_{\sigma(i)} \in D')$$

$\tilde{\Gamma}_{tot}$ とい
があるから

$$\times \delta(r_1 - \tilde{r}_{\sigma(1)}) \delta(p_1 - \tilde{p}_{\sigma(1)}) \dots \delta(r_N - \tilde{r}_{\sigma(N)}) \delta(p - \tilde{p}_{\sigma(N)})$$

$$\tilde{\Gamma}_{\sigma} \equiv (\tilde{r}_{\sigma(1)}, \dots, \tilde{r}_{\sigma(N)}, \tilde{p}_{\sigma(1)}, \dots, \tilde{p}_{\sigma(N)})$$

$$\tilde{\Gamma}'_{\sigma} \equiv (\tilde{r}_{\sigma(N+1)}, \dots, \tilde{r}_{\sigma(N_{tot})}, \tilde{p}_{\sigma(N+1)}, \dots, \tilde{p}_{\sigma(N_{tot})})$$

$$H_{tot,0}(\tilde{\Gamma}; V_{tot}, N_{tot}) = H_0(\tilde{\Gamma}_{\sigma}; N) + H_0(\tilde{\Gamma}'_{\sigma}; N') + H_{int}$$

熱力学
極限
無限

§ 書き直し

$$P(\Gamma_N, N) = \int d\tilde{\Gamma}_{tot} \frac{1}{Z_{tot}} \sum_{\sigma \in G} e^{-\beta H_0(\tilde{\Gamma}_\sigma; N)} e^{-\beta H_0(\tilde{\Gamma}'_\sigma; N')} \\ \times \prod_{i=1}^N \chi(u_{\sigma(i)} \in D) \prod_{i=N+1}^{N_{tot}} \chi(u_{\sigma(i)} \in D') \\ \times \delta(\tilde{\Gamma}_\sigma - \Gamma_N)$$

$$= \frac{1}{Z_{tot}} e^{-\beta H_0(\Gamma_N; N)} \prod_{i=1}^N \chi(u_i \in D) \\ \cdot \sum_{\sigma \in G} \int d\tilde{\Gamma}'_\sigma e^{-\beta H_0(\tilde{\Gamma}'_\sigma; N')} \prod_{i=N+1}^{N_{tot}} \chi(u_{\sigma(i)} \in D')$$

$$= \frac{1}{Z_{tot}} e^{-\beta H(\Gamma_N; V, N)} \sum_{\sigma \in G} Z(\tau, V', N')$$

$$= \frac{1}{Z_{tot}} e^{-\beta H(\Gamma_N; V, N)} Z(\tau, V', N') \frac{N_{tot}!}{N! N'!}$$

§ 展開

$$\frac{Z(T, V_{tot}-V, N_{tot}-N)}{Z_{tot}(T, V_{tot}, N_{tot})} \frac{N_{tot}!}{N! (N_{tot}-N)!}$$

$$= \frac{1}{N!} e^{-\beta(\bar{H}(T, V_{tot}-V, N_{tot}-N) - \bar{H}(T, V_{tot}, N_{tot}))}$$

$$= \frac{1}{N!} e^{-\beta(pV - \mu N)} + o(N^{-1})$$

$$\therefore Z \rho(P_N, N) = \frac{1}{N!} e^{-\beta(H(P_N, N) - \mu N)} \cdot e^{-\beta pV}$$

$$\equiv \frac{1}{\Xi(T, V, \mu)} \frac{1}{N!} e^{-\beta(H(P_N, N) - \mu N)}$$

$$\Xi(T, V, \mu) = e^{\beta pV}$$

規格化因子

$$\therefore -pV = -k_B T \log \Xi$$

∴ " " " " " " " " " " " "