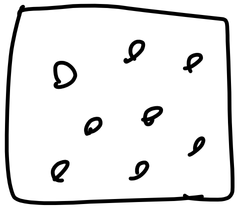
統計力学A XII

講義メモ

2023/01/17

§ 今日のテーマ

例1



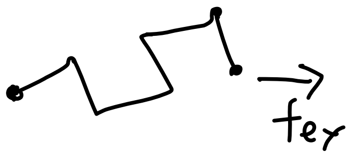
$$\Gamma = (\mathbb{r}_1, \mathbb{r}_2 \ldots \mathbb{r}_N, \mathbb{p}_1 \cdots, \mathbb{p}_N)$$

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

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

$$\Rightarrow \quad dF = -S\,dT - p\,dV \; ; \quad \underline{F(T,\alpha V,\alpha N) = \alpha F(T,V,N)}$$

例2



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

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

$$\Rightarrow \quad d\tilde{F} = -S\,dT - X\,df_{ex} \; ; \quad \underline{\tilde{F}(T,f_{ex},\alpha N) = \alpha \tilde{F}(T,f_{ex},N)}$$

N! がついたり，つかなかったりする？？

置換対称性

$$\sigma : (\mathbb{r}_1, \ldots \mathbb{r}_N, \mathbb{p}_1, \ldots, \mathbb{p}_N) \longrightarrow (\mathbb{r}_{\sigma(1)}, \mathbb{r}_{\sigma(2)} \ldots \mathbb{r}_{\sigma(N)}, \mathbb{p}_{\sigma(1)} \ldots \mathbb{p}_{\sigma(N)})$$

σ : $(1, \ldots, N)$ の置換

例1 $\quad H(\sigma(\Gamma)) = H(\Gamma) \Rightarrow$ N! で割る

例2 $\quad H(\sigma(\Gamma)) \neq H(\Gamma) \Rightarrow$ N! いらない

何故？

§ 標準的(?)説明

量子力学で考える.

$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2$

ハミルトニアンの対称性 $\Longrightarrow$ 微視的状態の対称性

(粒子ラベルが)区別不能

古典極限 $\longrightarrow$ $N!$ がかかる

$(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq (\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$

古典力学では微視的状態が置換対称でない

(粒子ラベルが)区別可能

§ 論点

◎ N依存性の議論に，量子力学が不可避か？

◎ 仮にそうだとしても，そもそも N依存性を
決める論理は？ （公式として与えるのではなく）

◎ 有限の N の場合に，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

- カノニカル分布

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

$$\rightarrow \quad E = \langle H \rangle^{c}_{T,V,N} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z \qquad ①$$

$$\rightarrow \quad P = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle^{c}_{T,V,N} = k_B T \frac{\partial}{\partial V}\log Z \qquad ②$$

- 熱力学関係式

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

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

$$\Rightarrow \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad ②'$$

①, ①′, ②, ②′

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

(熱力学極限で

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

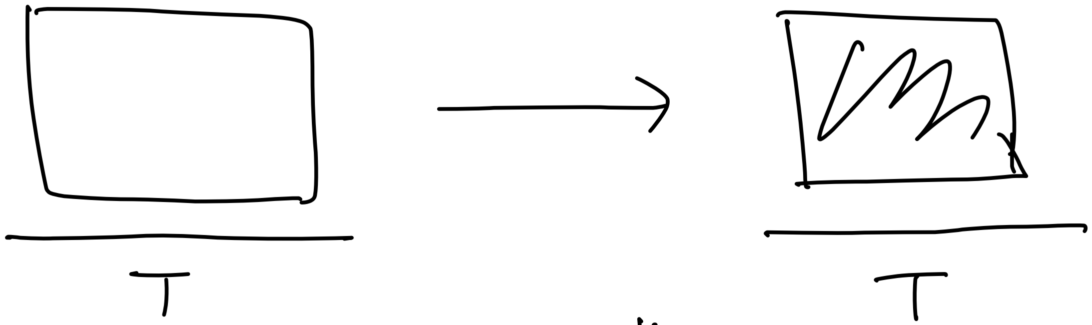
$$\Rightarrow \quad \phi(N) = \log N! + o(N\log N)\ )$$

case by case の計算となる . . .

$\phi(N)$ を決める条件 ?

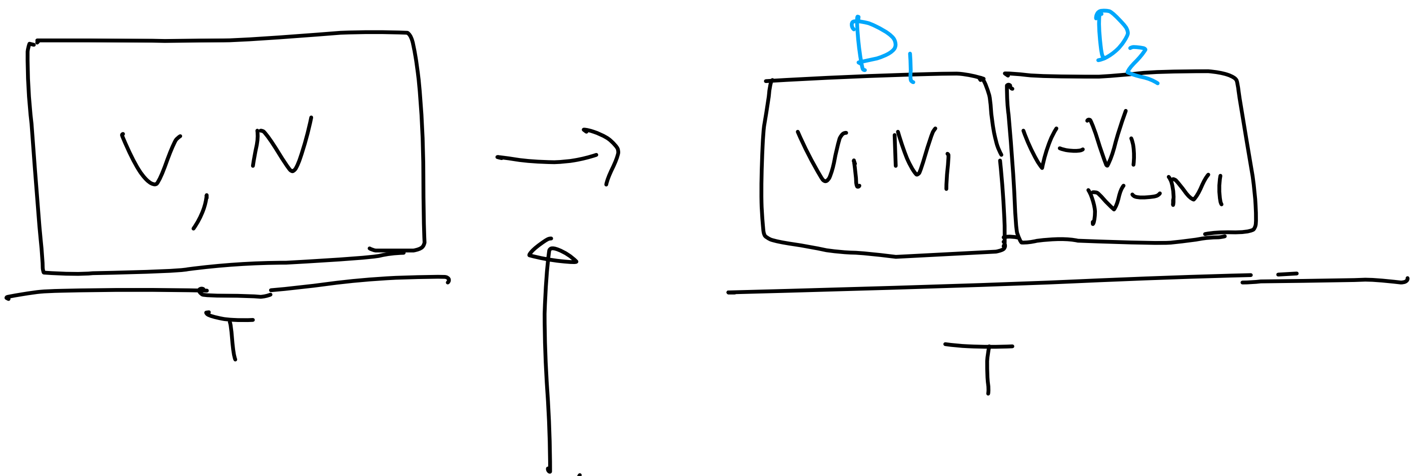
熱力学極限を使わない

§ 要請



自由エネルギー差 = 準静的仕事

例



準静的分割操作

☆ $F(T,V_1,N_1)+F(T,V-V_1,N-N_1)-F(T,V,N)=W^{fs}_{\mathrm{decomp}}$

分割ポテンシャル

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

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

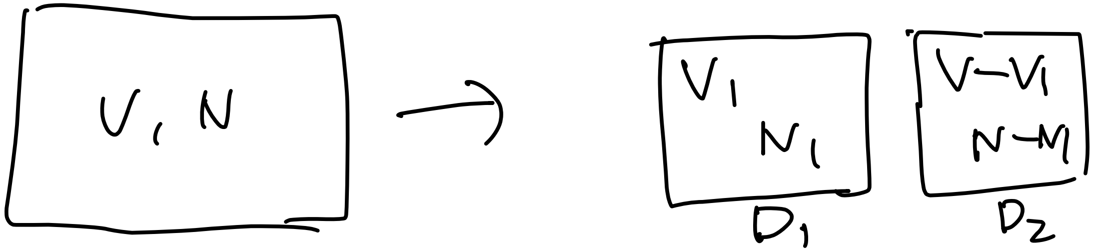
領域 D_j に入っている個数

$K \gg k_BT$: （最後に $\beta K\to\infty$）

$0\le\alpha\le 1$

指定した領域 D_1, D_2 に
指定した個数 $N_1, N-N_1$ 個 閉じ込める

$\alpha=0$ $\alpha=1$



$$\rho^c_\alpha(\Gamma)=\frac{1}{Z(\alpha)}e^{-\beta\left(H(\Gamma)+V_{\mathrm{decomp}}(\Gamma)\right)}$$

$$W^{qs}_{decomp} = \int_0^1 d\alpha \left\langle \frac{\partial V_{decomp}}{\partial \alpha} \right\rangle^{can}_\alpha = \int_0^1 d\alpha \frac{1}{Z(\alpha)} \frac{\partial V_{decom}}{\partial \alpha} e^{-\beta(H + V_{dec})}$$

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

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

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

$\beta k \to \infty$

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

$H(\Gamma)$ の置換対称性

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

$$= {}_N C_{N_1} \; Z(T, V_1, N_1) Z(T, V_2, N_2)$$

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

⑨ (page 7) と $W^{分子}_{decomp}$ を ☆ に代入：

よって

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

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

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

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

$$\Rightarrow \quad \phi(N_1) + \phi(N-N_1) - \phi(N) = -\log {}_N C_{N_1}$$

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

よって「準静的分割操作による仕事
= 自由エネルギー差」という要請を加える：

・$H(\Gamma) = H(\sigma(\Gamma))$

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

・2種類の原子の混合系（ハミルトニアンの対称性が下がる）

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

・対称性がなければ、$N!$ はつかない。

cf. S. Sasa et al, J. Stat. Phys <u>189</u> 31 (2022)