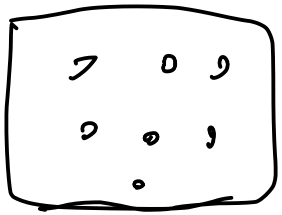
統計力学A XIII

講義メモ

23/01/24

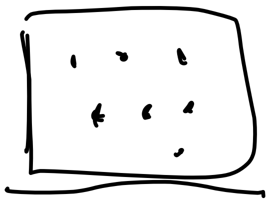
§ 復習： 様々な確率分布



$E = \mathrm{const}$

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

ミクロカノニカル分布

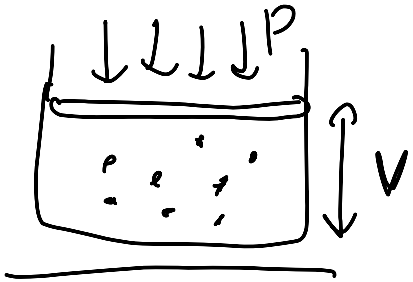


T

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

カノニカル分布

▶ $E\ (= H(\Gamma;V,N))$ は確率変数



T

$$\rho^{c}_{TpN}(\Gamma,V) = \frac{1}{\Xi(T,p,N)} e^{-\beta(H(\Gamma;V,N) + Vp)}$$

T-p分布

▶ (E,V) は確率変数

§ 復習：熱力学との関係

ミクロカノニカル分布 $\Longrightarrow$ $S = k_B \log \frac{\Sigma}{N!}$

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

カノニカル分布 $\Longrightarrow$ $F = -k_B T \log \frac{Z}{N!}$

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

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

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

§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

$F(T,V,N)$ given

$\Rightarrow \mu \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,N}$ 化学ポテンシャル

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

グランドポテンシャル

$\Omega(T,V,\mu) \equiv F - \mu N$　(T, V, μ) を引数とする 完全な熱力学関数

$\rightarrow \quad d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$ ⓪

さらに、　$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ ①　(補足)

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

$\hookrightarrow dG = Nd\mu + \mu dN \underset{\&①}{\Rightarrow} Nd\mu = -SdT + Vdp$ ②

$\therefore$ ⓪ & ② $\Rightarrow d\Omega = -pdV - Vdp$

$\Rightarrow \underline{\Omega = -pV}$

§ 熱力学 ⇒ 統計力学

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

$$\Omega(T,V,\mu) = F(T,V,N_*) - \mu N_*$$ より

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{N_*} = \mu$$

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

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

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

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

§ グランドカノニカル分布

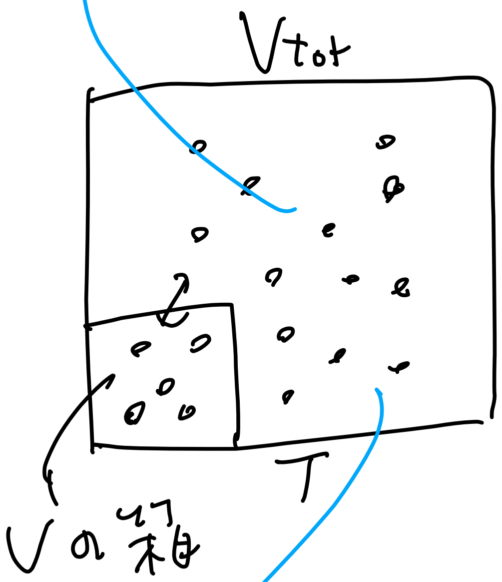
$$\rho^{GC}_{TV\mu}(\Gamma_N, N) = \frac{1}{\Xi(T,V,\mu)} \frac{1}{N!} e^{-\beta(H(\Gamma_N;V,N)-\mu N)}$$

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ないとできない.

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

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



§ 物理的状況 (開放系)

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

✓ N個の粒子が体積Vの箱に入っている

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

$$\sigma : (1, \dots, N) \to (1, \dots, N_{tot})$$

$$\rho(\Gamma_N, N) = \int d\Gamma_{tot}\, \rho^{C}_{tot}(\Gamma_{tot}) \sum_{\sigma} \delta(r_1 - \tilde{r}_{\sigma(1)}) \cdots \delta(p_N - \tilde{p}_{\sigma(N)})$$

$$\vdots$$

$$= \rho^{GC}_{T,V,\mu}(\Gamma_N, N)$$

- $N_{tot} \gg N$
- $V_{tot} \gg V$

$$F(T, V_{tot} - V, N_{tot} - N) = \text{const} - \mu N + o(N)$$

参考

$$\rho(\Gamma_N, N) = \int d\Gamma_{tot}\, \rho^{C}_{tot}(\Gamma_{tot}) \sum_\sigma \delta(\mathbf{r}_1 - \tilde{\mathbf{r}}_{\sigma(1)}) \cdots \delta(\mathbf{p}_N - \tilde{\mathbf{p}}_{\sigma(N)})$$

$$\Gamma_{tot} = (\Gamma_N, \check{\Gamma}_N) \qquad N' = N_{tot} - N,\ V' = V_{tot} - V$$

$$\text{右辺} = e^{-\beta H(\Gamma_N; V, N)} \sum_\sigma \int d\check{\Gamma}_N\, e^{-\beta H(\check{\Gamma}_N; V', N')} \cdot \text{const}$$

Γ_N と $\check{\Gamma}_N$ の相互作用無視

$$= e^{-\beta H(\Gamma_N; V, N)} \sum_\sigma (N_{tot} - N)!\, e^{-\beta F(T, V', N_{tot} - N)} \cdot \text{const}$$

$$= e^{-\beta H(\Gamma_N; V, N)} \frac{N_{tot}!}{\cancel{(N_{tot}-N)!}\, N!} \cancel{(N_{tot} - N)!}\, e^{\beta \mu N}\ \text{const}$$

$$= e^{-\beta(H(\Gamma_N; V, N) - \mu N)} \frac{1}{N!}\ \text{const}$$

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

//