

系統計力学 A Ⅱ

2023 / 10 / 17

§ どこにいて、どこに向かう？

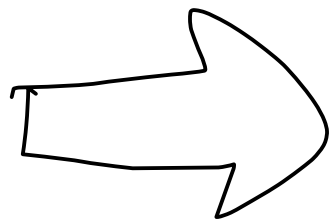
I. 統計力学 : ^{3D}力学 と ^{2D}熱力学 を つなぐ

II. 力学 から 出発

✓ 運動方程式 の 解は 複雑 (カオス)

✓ 2D なる 変数 の "平衡" 値 は

確率密度 を 使って かける.
(等重率の原理)

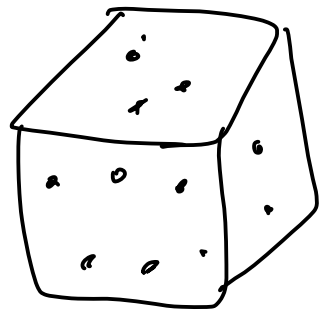


III. 圧力 を 計算 する

§ 前回の結果

$$H(\Gamma) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V_{int}(r_i - r_j) + \sum_i V_{wall}(r_i)$$

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



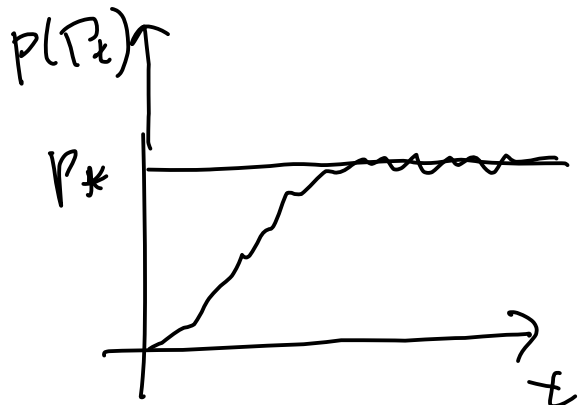
解

物理量: 圧力 $p(\Gamma)$

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

≡ 圧力

⇒ 平衡値: P_*



$$P_* = \int d\Gamma p(\Gamma) \rho_{EVN}^{mc}(\Gamma)$$

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

規格化因子

等重率の原理

≡ 圧力 = 圧力
分布

$$\int d\Gamma \rho_{EVN}^{mc}(\Gamma) = 1$$

§ 公式の導出

出発

$$P_{\#} = \int d\Gamma \frac{\partial H(\Gamma; V, N)}{\partial V} \frac{\delta(H(\Gamma; V, N) - E)}{\Sigma(E, V, N)}$$

熱力学極限: $E \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty$
 $E/N, V/N$ fixed

$$\Sigma(E, V, N) = \int d\Gamma \delta(H(\Gamma; V, N) - E)$$

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

技51

$\rho: \text{fix}$
 (E, V, N) の関数
 δ は (E, V, N) に対する微分

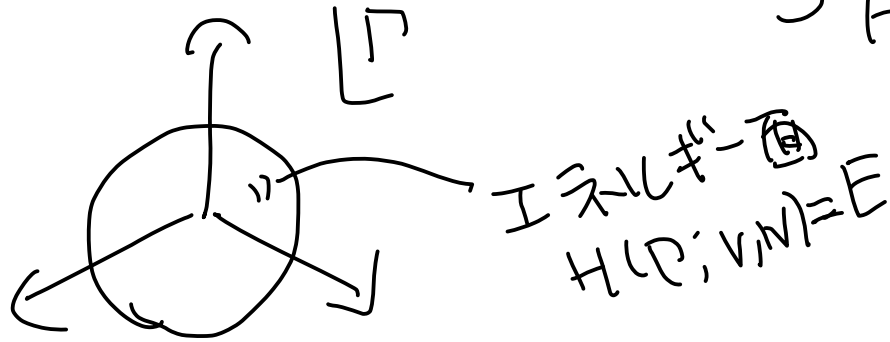
$$\frac{\partial}{\partial E} \theta(E - H(\Gamma; V, N)) = \delta(E - H(\Gamma; V, N)) = \delta(H(\Gamma; V, N) - E)$$

$$\Rightarrow \Sigma(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} \int d\Gamma \theta(E - H(\Gamma; V, N))$$

$$\Omega(E, V, N) \equiv \int d\Gamma \Theta(E - H(\Gamma; V, N))$$

$$= \int_{H \leq E} d\Gamma$$

エネルギー面で
囲まれた $6N$ 次元
領域の体積



付録 2

$$\frac{\partial}{\partial V} \Theta(E - H(\Gamma; V, N)) = - \frac{\partial H(\Gamma; V, N)}{\partial V} \delta(H(\Gamma; V, N) - E)$$

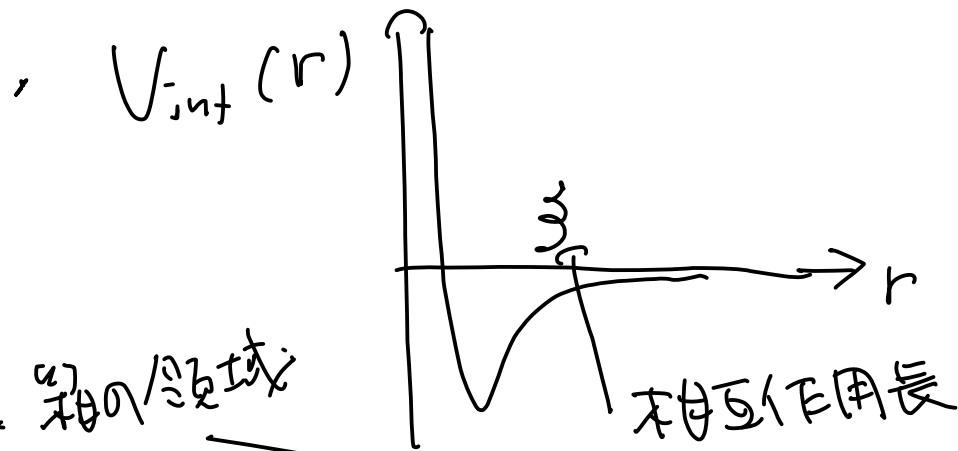
$$\therefore P_{\#} = \int d\Gamma \frac{\frac{\partial}{\partial V} \Theta(E - H(\Gamma; V, N))}{\Omega(E, V, N)} = \frac{\frac{\partial}{\partial V} \Omega(E, V, N)}{\frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, V, N)}$$

~~~~~

圧力は  $\Omega(E, V, N)$  で決まる!!

~~~~~  
圧力公式

§ 例: 希薄気体



• $N \lambda^3 \ll V$ (条件)

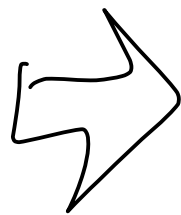
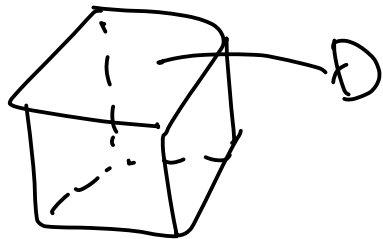


≡ 箱の中心から十分離れたところ
を考えると ほぼ $V_{\text{int}} \approx 0$

• 相互作用は無視できる

• 箱の中に完全に閉じ込める

• $V_{\text{wall}}(r) = \begin{cases} 0 & r \in D \\ \infty & r \notin D \end{cases}$



$$H(\mathbf{p}; \mathbf{v}, N) = \begin{cases} \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} & \text{if } \mathbf{r}_i \in D \\ \infty & \text{if } \mathbf{r}_i \notin D \end{cases}$$

(自由粒子モデル)

§ 希薄気体の圧力

$\Omega(E, V, N)$: (エネルギー面に囲まれる領域の体積)

$$\begin{aligned}\Omega(E, V, N) &= \int dP \, \theta\left(E - \sum_{i=1}^N \frac{|P_i|^2}{2m}\right) \prod_{i=1}^N \chi(r_i \in D) \\ \chi(r_i \in D) &= \begin{cases} 1 & \text{if } r_i \in D \\ 0 & \text{if } r_i \notin D \end{cases} \\ &= \int dr_1 \dots dr_N \prod_{i=1}^N \chi(r_i \in D) \int dP_1 \dots dP_N \theta\left(E - \sum_{i=1}^N \frac{|P_i|^2}{2m}\right) \\ &= \underbrace{\left(\int dV \chi(r \in D)\right)^N}_V \underbrace{\int dP_1 \dots dP_N \theta\left(2mE - \sum_{i=1}^N |P_i|^2\right)}_{\substack{\text{半径 } \sqrt{2mE} \text{ の } 3N \text{ 次元} \\ \text{玉球の体積}}}\end{aligned}$$

$$= V^N \cdot \frac{\pi^{\frac{3}{2}N}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \quad (N: \text{偶数})$$

$\underbrace{\left(\frac{3N}{2}\right)!}_{\text{当面は定数と見做す...}}$

$$p_* = \frac{\frac{\partial}{\partial V} \Omega(E, V, N)}{\frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, V, N)} = \frac{\frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial V} \Omega}{\frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial E} \Omega} = \frac{\frac{\partial}{\partial V} \log \Omega(E, V, N)}{\frac{\partial}{\partial E} \log \Omega(E, V, N)}$$

$$\log \Omega(E, V, N) = N \log V + \frac{3N}{2} \log E + \text{const}_{\text{in } (E, V)}$$

$\therefore$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial V} \log \Omega(E, V, N) = \frac{N}{V} \\ \frac{\partial}{\partial E} \log \Omega(E, V, N) = \frac{3N}{2E} \end{array} \right.$$

$$\therefore p_* = \frac{\frac{N}{V}}{\frac{3N}{2E}} = \frac{2E}{3V} //$$

(n!!/2-1の式)

§ 熱力学極限

$$\log \Omega(E, V, N) = \frac{3N}{2} \log E + N \log V - \log \left(\frac{3N}{2}\right)! + \frac{3N}{2} \log \pi$$

$$= \frac{3N}{2} \log E + N \log V - \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} + c_0 N + o(N)$$

• $\log N!$
の近似

↑
定数

• Small-o
 $f(N) = o(g(N))$

$$\log N! = N \log N - N + o(N) \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \left| \frac{f(N)}{g(N)} \right| \rightarrow 0$$

$$\log \Omega(E, V, N) \sim N \log N \quad \text{as} \quad \begin{matrix} E \rightarrow \infty, & V \rightarrow \infty, & N \rightarrow \infty \\ E/N, & V/N & \text{fix} \end{matrix}$$

$$\xi \subset \mathbb{R}^3, \quad \log \frac{\Omega(E, V, N)}{N!} = N \log \frac{E^{3/2} V}{N^{5/2}} + c_1 N + o(N)$$

$$\text{熱力学極限} \quad \log \frac{\Omega(E, V, N)}{N!} \sim N$$

§ 一般化

相互作用する粒子系についても、
ある関数 $\omega(u, v)$ が存在して

$$\log \frac{\Omega(E, V, N)}{N!} = N \omega\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) + o(N) \text{ が成り立つ,}$$

(※ 短距離相互作用の場合、証明されている。)

• 2D 相互作用はダメ

• 自由粒子モデルの場合 $\omega(u, v) = u^{3/2} v$

この物理的意味は不明

次回から仮定
する。

補足 : d次元球の体積

$$V_d(r) = \int_0^r dr' S_d(r')$$

: $S_d(r)$: 表面積

$$V_d(r) = C_d r^d$$

$$S_d(r) = d C_d r^{d-1}$$

d次元 ガウス積分

$$\int dx_1 \dots dx_d e^{-(x_1^2 + \dots + x_d^2)}$$

$$\left(\int dx e^{-x^2} \right)^d$$

$$= (\sqrt{\pi})^d$$

$$= \pi^{d/2}$$

$$t = r^2$$

$$dt = 2r dr$$

$$= \int_0^\infty dr S_d(r) e^{-r^2}$$

$$= d C_d \int_0^\infty dr r^{d-1} e^{-r^2}$$

$$= \frac{d}{2} C_d \int_0^\infty dt t^{\frac{d-2}{2}} e^{-t} \quad (d: \text{even})$$

$$\Gamma\left(\frac{d}{2}\right) = \left(\frac{d}{2} - 1\right)!$$

帰納法

$$= C_d \left(\frac{d}{2}\right)!$$

$$C_d = \frac{\pi^{d/2}}{\left(\frac{d}{2}\right)!}$$