講義メモ

統計力学A Ⅲ

2022/10/25

§ どこにいて，どこに向かう？

I．統計力学：ミクロ力学とマクロ熱力学をつなぐ

II．力学から出発

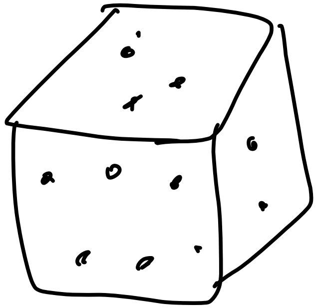
✓ 運動方程式の解は複雑

✓ マクロな変数の"平衡"値は確率密度を使って分かる．

⇒ III．圧力を計算する

§ 前回の結果

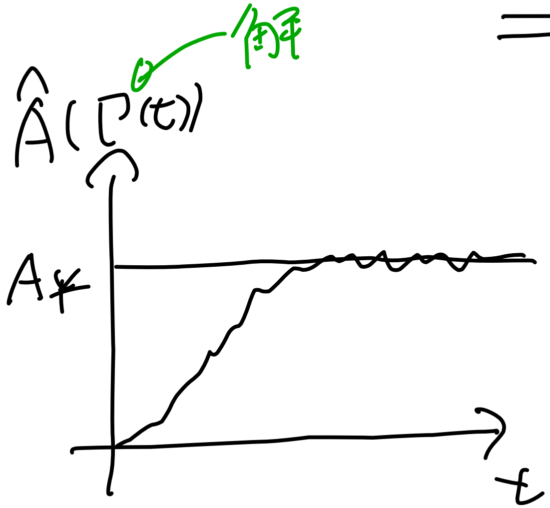
$$H(\Gamma) = \sum_i \frac{(\mathbf{p}_i)^2}{2m} + \sum_{i<j} V_{int}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_i V_{wall}(\mathbf{r}_i)$$



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

物理量 $\hat{A}(\Gamma)$ ← Γに依存することを強調に $\hat{}$ をつける.

$\Longrightarrow$ 平衡値 A_*



$$A_* = \int d\Gamma\, \rho_E^{mc}(\Gamma) A(\Gamma)$$

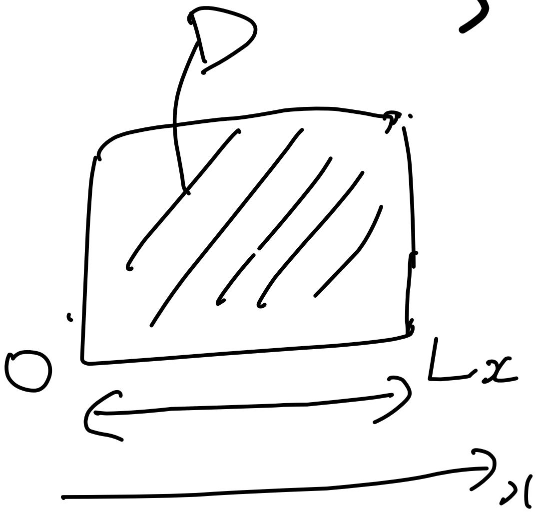
$$\rho_E^{mc}(\Gamma) = \frac{\delta(H(\Gamma) - E)}{\Sigma(E)}$$

等重率の原理

規格化因子

$$\int d\Gamma\, \rho_E^{mc}(\Gamma) = 1$$

§ ミクロな圧力の定義



パラメータ依存性

・ $V_{wall}(\mathbf{r}_i;L_x)$ if $\mathbf{r}_i \in D$

・ $V_{wall}(\mathbf{r}_i;L_x) = \begin{cases} \frac{K}{2}(x_i - L_x)^2 & \text{if } x_i \geq L \\ \frac{K}{2} x_i^2 & \text{if } x_i \leq 0 \end{cases}$

$L_x \to L_x + \Delta L_x$ に変化したときの

エネルギー変化 $\displaystyle \sum_i \frac{\partial V_{wall}(\mathbf{r}_i;L_x)}{\partial L_x} \cdot \Delta L_x$

$$= \frac{\partial H(\Gamma;L_x)}{\partial L_x} \Delta L_x$$

より正確に・・・

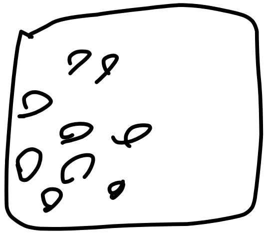
$L_x \to L_x(t)$ ：時間変化

$$\frac{d}{dt} H(\Gamma(t); L_x(t)) = \underbrace{\frac{\partial H}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma}(t)}_{=0} + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial L_x} \cdot \dot{L}_x}_{\text{外がする仕事}}$$

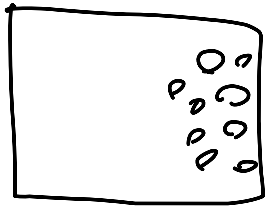
$$\Rightarrow \underbrace{-\hat{p}(\Gamma) L_y L_z}_{x=L_x\text{の壁（ポテンシャル）が粒子に及ぼす力}} \cdot \dot{L}_x$$

$$\therefore \hat{p}(\Gamma) = -\frac{\partial H(\Gamma; L_x)}{\partial L_x} \frac{1}{L_y L_z} \quad //$$

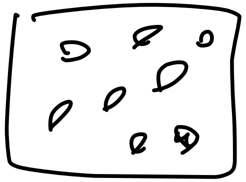
Γに依存する。



$\hat{p}(\Gamma) = 0$



$\hat{p}(\Gamma) > p_*$



$\hat{p}(\Gamma) \simeq p_*$ （平衡状態）

十分に時間がたったあと

p_* の計算

$$p_* = \int d\Gamma\, \rho_E^{mc}(\Gamma)\,\hat{p}(\Gamma)$$

$$= \int d\Gamma\, \frac{\delta(H(\Gamma;L_x)-E)}{\Sigma(E;L_x)} \frac{\partial H(\Gamma;L_x)}{\partial L_x} \Big/ L_y L_z$$

L_x 依存性を陽に書いた

§ 公式の導出

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

(Γ, L_x, E) の関数とみなす

より

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

$$L_y L_z P_* = \frac{1}{\Sigma(E;L_x)}\int d\Gamma\,\frac{\partial}{\partial L_x}\Theta(E-H(\Gamma;L_x))$$

ところで $\Sigma(E;L_x) = \int d\Gamma\,\delta(H(\Gamma;L_x)-E)$

$$= \frac{\partial}{\partial E}\int d\Gamma\,\Theta(E-H(\Gamma;L_x))$$

より

$$L_y L_z P_x = \frac{\frac{\partial}{\partial L_x}\int dP\,\theta(E-H(P;L_x))}{\frac{\partial}{\partial E}\int dP\,\theta(E-H(P;L_x))}$$

$$\Omega(E;L_x) \equiv \int dP\,\theta(E-H(P;L_x))$$

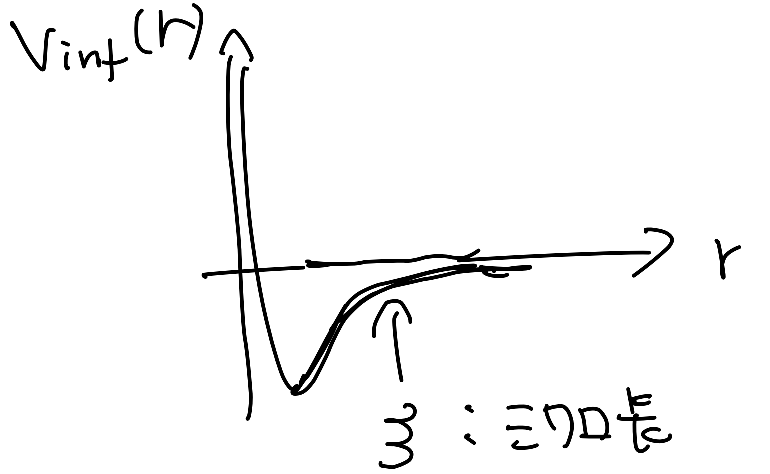
エネルギー面 $H(P;L_x)=E$ に
囲まれる領域の体積

$$\boxed{P_x = \frac{\frac{1}{L_y L_z}\frac{\partial}{\partial L_x}\Omega(E;L_x)}{\frac{\partial}{\partial E}\Omega(E;L_x)} = \frac{\frac{1}{L_y L_z}\frac{\partial}{\partial L_x}\log\Omega(E;L_x)}{\frac{\partial}{\partial E}\log\Omega(E;L_x)}}$$

力が 高次元空間の 体積
でかける・・・

§ $\Omega(E;L_x)$ の計算例

希薄気体：



$$\frac{N}{V}\cdot\xi^3 \ll 1$$

粒子が一様に分布しているとき

相互作用 $V_{int}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)$ はほぼ0

$\Downarrow$

・ $\Omega(E;L_x)$ の計算では

$V_{int}(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)=0$ としてよい.

・ 閉じ込めの極限 $(\epsilon\to\infty)$

$\Rightarrow$ $V_{wall}(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r}_i \in D \\ \infty & \mathbf{r}_i \notin D \end{cases}$

$$\Omega(E;L_x) = \int d\Gamma\, \theta\left(E - \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} V_{\mathrm{wall}}(\mathbf{r}_i)\right)$$

$$= \int_{\mathbf{r}_i \in D} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N\, \theta\left(E - \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}\right)$$

$V = L_x L_y L_z$

$$= V^N \underbrace{\int_{\sum_{i=1}^{N} |\mathbf{p}_i|^2 \leq 2mE} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N}_{\text{半径 } \sqrt{2mE} \text{ の } 3N \text{ 次元球の体積}}$$

cf: 補足ページ

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

$$, \quad \frac{\partial}{\partial E} \log \Omega(E; L_x) = \frac{3N}{2E}$$

$$, \quad \frac{1}{L_y L_z} \frac{\partial}{\partial L_x} \log \Omega(E, L_x) = \frac{N}{V}$$

$$\Rightarrow \quad P_* = \frac{\frac{N}{V}}{\frac{3N}{2E}} = \frac{2E}{3V} \quad //$$

理想気体の圧力

（ベルヌーイの式）

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

$$\underbrace{\int dx_1 \cdots dx_d\, e^{-(x_1^2+\cdots+x_d^2)}}_{} = \int_0^\infty dr\, S_d(r) e^{-r^2}$$

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

$t = r^2$

$dt = 2r\,dr$

$$= \frac{d}{2} C_d \underbrace{\int_0^\infty dt\, t^{\frac{d-2}{2}} e^{-t}}_{\Gamma\left(\frac{d}{2}\right) = \left(\frac{d}{2}-1\right)!}$$

$\frac{d}{2}-1$

$(d:\text{even})$

帰納法

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

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

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

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

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