講義メモ

統計力学A　IV

2022/11/0/

§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（複雑）⟹ 確率密度を使う

等重率の原理

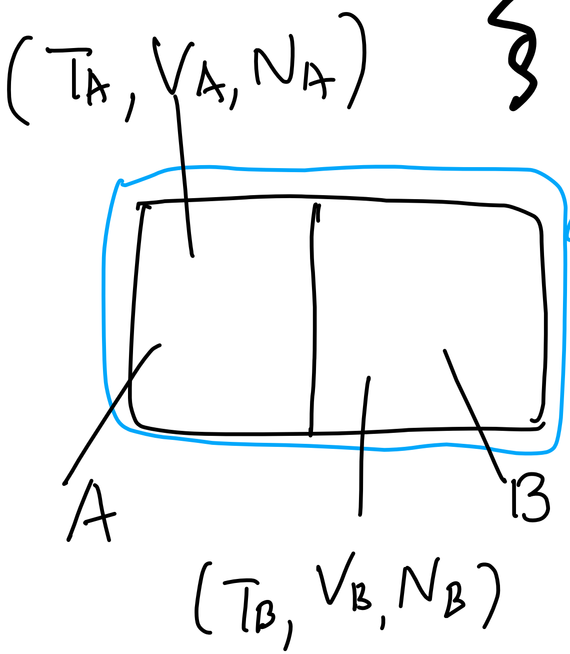
III. 圧力の計算：高次元相空間の幾何学

例：理想気体の状態方程式

IV. 温度とは何か？

そして，エントロピーへ

§ 温度 （熱力学 ⇒ 力学）



孤立化させる

要請
- $T_A = T_B$
- 基準物質 A_* を定める

⇒ 考えている系に対して

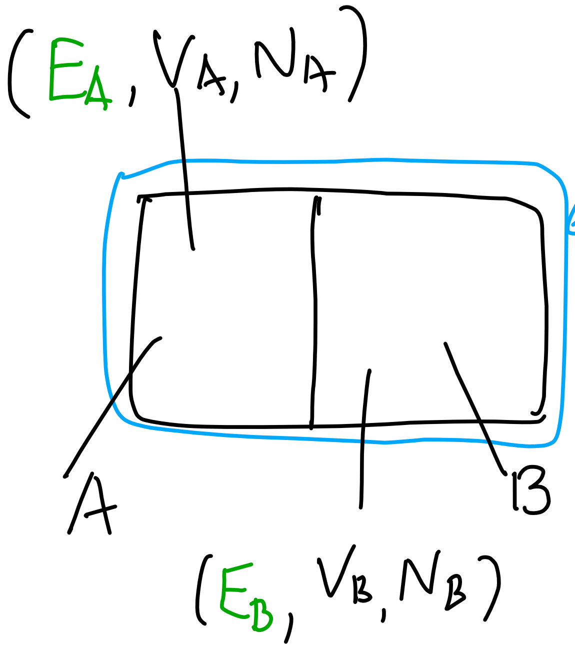
関数形は物質毎に異なる

要請1　ある関数 $T(E,V,N)$ が存在して，

「$T_A(E_A,V_A,N_A) = T_B(E_B,V_B,N_B)$

となるように (E_A, E_B)

が定まる。」



孤立化させる

$E_A + E_B = E_{tot}$

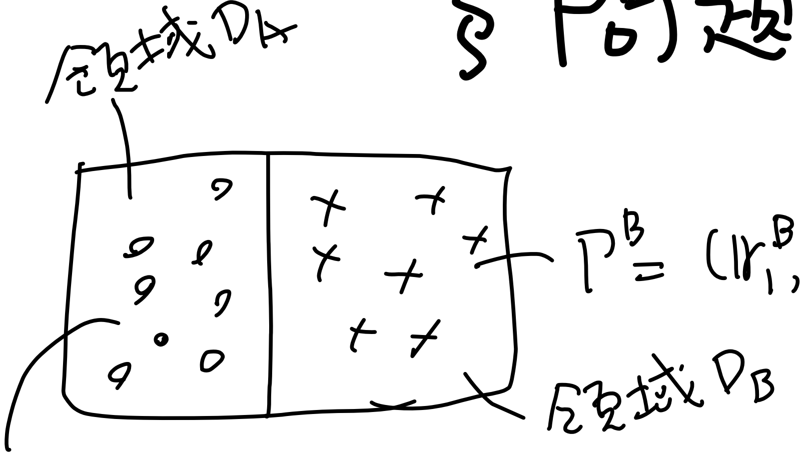
固定

要請2 ⇒ 希薄気体の場合（単原子分子）

$$T = \frac{2E}{3Nk_B}$$

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

§ 問題設定



$$\Gamma^B = (\mathbf{r}_1^B, \cdots, \mathbf{r}_{N_B}^B, \mathbf{p}_1^B, \cdots, \mathbf{p}_{N_B}^B)$$

$$\begin{cases} |D_A| = V_A \\ |D_B| = V_B \end{cases}$$

$$\Gamma^A = (\mathbf{r}_1^A, \cdots, \mathbf{r}_{N_A}^A, \mathbf{p}_1^A \cdots \mathbf{p}_{N_A}^A)$$

$$H_{tot}(\Gamma^A, \Gamma^B) = H_A(\Gamma^A; D_A, N_A) + H_B(\Gamma^B; D_B, N_B) + H_{AB}(\Gamma^A, \Gamma^B)$$

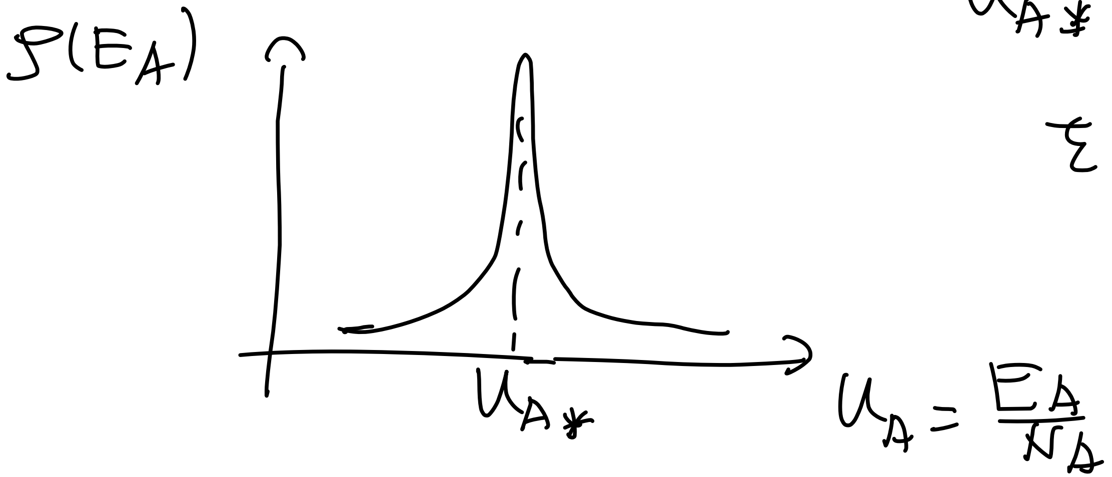
$$\begin{cases} H_A(\Gamma^A; D_A, N_A) = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_A} + \sum_{i<j} V_{int}^A(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i=1}^{N} V_{wall}(\mathbf{r}_i^A; D_A) \\ H_B(\Gamma^B; D_B, N_B) = \cdots \end{cases}$$

$$H_{AB}(\Gamma^A, \Gamma^B) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \underbrace{V_{int}^{AB}(|\mathbf{r}_i^A - \mathbf{r}_j^B|)}_{\text{AとBの相互作用}}$$

- $H_{tot}(\Gamma^A, \Gamma^B) = E_{tot}$
- $H_A(\Gamma^A; P_A, N_A) = E_A$ となる確率密度 $\rho(E_A)$ を求める。

ただし、$N_A, N_B \to \infty$ with $\frac{V_A}{N_A}, \frac{V_B}{N_B}, \frac{E_A}{N_A}, \frac{E_B}{N_B}$ 固定

の漸近的振舞（熱力学極限）に着目する。



u_{A*}：もっとも確からしい値を求める。

この決定に温度Tが関わるはず。

§ 準備

$$\Omega(E,V,N) = \int d\Gamma\, \theta(E - H(\Gamma; D, N))$$

$|D| = V$ の三次元形

(N: even)

例: 希薄気体

$$\Omega(E,V,N) = V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\log \Omega(E,V,N) = N \log V + \frac{3N}{2} \log E + \log \frac{3N}{2}! + N\underbrace{C_0}_{\text{定数}}$$

補足メモ参照

スターリングの公式 $\log N! = \overbrace{N \log N - N + \underbrace{o(N)}_{\text{small-}o}}$

page 13

$$\log \Omega(E,V,N) = N \log V + \frac{3N}{2} \log \frac{E}{N} + N C_1 + o(N)$$

よって

$$\log \frac{\Omega(E,V,N)}{N!} = N \log \frac{V}{N} + \frac{3N}{2} \log \frac{E}{N} + N C_2 + o(N)$$

$$\Downarrow$$

一般化して

仮定　「ある $w(u,v)$ が存在して

$$\log \frac{\Omega(E,V,N)}{N!} = N w\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) + o(N)$$ 」

※ 短距離相互作用 $\left(|V_{int}| \leq C r^{-3} \right)$ なら成立

・何故 $N!$ か？　(12月か1月に説明)

$$\frac{\Omega(E,V,N)}{N!} = e^{N w\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) + o(N)}$$

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

$\Rightarrow$

$$\frac{\Sigma(E,V,N)}{N!} = e^{N w\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) + o(N)}$$

同じ漸近形

§ $\rho(E_A)$の計算

$$\rho(E_A) = \int d\Gamma^A d\Gamma^B \, \delta(H_A(\Gamma^A) - E_A) \cdot \underbrace{\frac{\delta(H_{tot}(\Gamma^A, \Gamma^B) - E_{tot})}{\Sigma_{tot}(E_{tot})}}_{\text{全体のミクロカノニカル分布}}$$

引数省略

補足メモ参照(page 14)

$$H_{tot}(\Gamma^A, \Gamma^B) = H_A(\Gamma^A) + H_B(\Gamma^B) + \cancel{H_{AB}(\Gamma^A, \Gamma^B)}$$

$o(N^A), o(N^B)$

$$\Rightarrow \delta(H_{tot}(\Gamma^A, \Gamma^B) - E_{tot}) = \delta(E_A + H_B(\Gamma^B) - E_{tot})$$

$$\rho(E_A) = \frac{\int d\Gamma^A \, \delta(H_A(\Gamma^A) - E_A) \cdot \int d\Gamma^B \, \delta(H_B(\Gamma^B) - (E_{tot} - E_A))}{\Sigma_{tot}(E_{tot})}$$

$$= \frac{\Sigma_A(E_A, V_A, N_A) \cdot \Sigma_B(E_{tot} - E_A, V_B, N_B)}{\Sigma_{tot}(E_{tot})}$$

$$\log P(E_A) = \log \frac{\Sigma_A(E_A, V_A, N_A)}{N_A!} + \log \frac{\Sigma_B(E_{tot}-E_A, V_B, N_B)}{N_B!} + \text{const in } E_A$$

$$= N_A w_A\left(\frac{E_A}{N_A}, \frac{V_A}{N_A}\right) + N_B w_B\left(\frac{E_{tot}-E_A}{N_B}, \frac{V_B}{N_B}\right) + \text{const in } E_A$$

$$\rho(E_A) = \text{const.} \exp\Bigg[\underbrace{+ N_A w_A\left(\frac{E_A}{N_A}, \frac{V_A}{N_A}\right) + N_B w_B\left(\frac{E_{tot}-E_A}{N_B}, \frac{V_B}{N_B}\right)}_{\text{ここの最大値 } E_{A*}.}\Bigg]$$

熱力学極限で

最大値以外の確率密度は N_A, N_B について指数関数的に小さい

もっとも確からしい値は

$$\frac{\partial}{\partial E_A}\left[N_A w_A\left(\frac{E_A}{N_A}, \frac{V_A}{N_B}\right) + N_B w_B\left(\frac{E_{tot}-E_A}{N_B}, \frac{V_B}{N_B}\right)\right] = 0$$

で決まる

$$\Longleftrightarrow \frac{\partial}{\partial E_A}\left(\log \frac{\Omega(E_A, V_A, N_A)}{N_A!} + \log \frac{\Omega(E_{tot}-E_A, V_B, N_B)}{N_B!}\right) = 0$$

$o(N)$ を無視

$$\Longleftrightarrow \frac{\partial}{\partial E_A}\log \frac{\Omega(E_A, V_A, N_A)}{N_A!} = \frac{\partial}{\partial E_B}\log \frac{\Omega(E_B, V_B, N_B)}{N_B!}\bigg|_{E_B = E_{tot}-E_A}$$

$\therefore$ $\frac{\partial}{\partial E}\log \frac{\Omega(E, V, N)}{N!} \Longleftrightarrow$ 温度 $T(E, V, N)$ とおける。

希薄気体の計算

B：理想気体 $\quad \frac{\partial}{\partial E_B}\log \frac{\Omega(E_B, V, N)}{N!} = \frac{3N_B}{2E_B} = \frac{1}{k_B T}$

よって A：一般の場合

$$\frac{\partial}{\partial E}\log \frac{\Omega(E, V, N)}{N!} = \frac{1}{k_B T}$$

ところで、圧力公式

$$p = \frac{\frac{\partial}{\partial V}\log \Omega(E,V,N)}{\frac{\partial}{\partial E}\log \Omega(E,V,N)}$$

（前回の表現）

$$= T\frac{\partial}{\partial V}k_B \log \frac{\Omega(E,V,N)}{N!}$$

まとめると

$$\begin{cases} \dfrac{1}{T} = \dfrac{\partial}{\partial E} k_B \log \dfrac{\Omega(E,V,N)}{N!} \\ \dfrac{P}{T} = \dfrac{\partial}{\partial V} k_B \log \dfrac{\Omega(E,V,N)}{N!} \end{cases}$$

$$\boxed{\begin{aligned} &S(E,V,N) \\ &= k_B N \omega\left(\frac{E}{N},\frac{V}{N}\right) \end{aligned}}$$

よって $S(E,V,N) \equiv k_B \log \dfrac{\Omega(E,V,N)}{N!}$ とすると

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}, \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S(E,V,N)}{\partial V}$$

かつ $S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E,V,N) + o(N)$

示量性

まとめ

$$\boxed{S(E,V,N) = k_B \log \frac{\Omega(E,V,N)}{N!}}$$

ボルツマンの公式

・ $+ o(N)$ をつけてよい

・ $\Omega(E,V,N) \to \Sigma(E,V,N)$ でもよい。

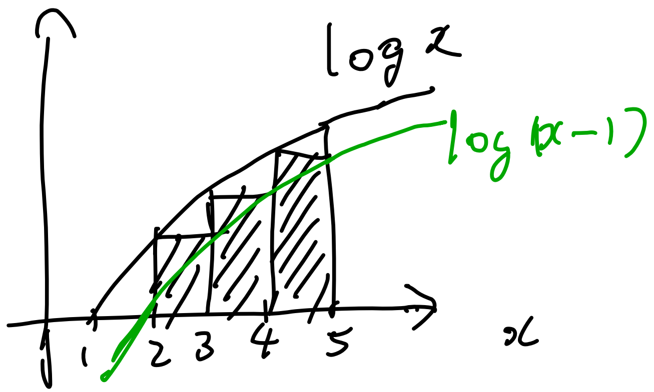
$$\Rightarrow \quad dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV \quad ; \quad S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E,V,N)$$

$$\Leftrightarrow \quad dE = TdS - pdV$$

熱力学エントロピーがエネルギー面に囲まれた

相空間体積であらわされた！

§ 補足：スターリングの公式，$o(N)$ など



$$\int_2^{N+1} dx \log(x-1) < \log N! < \int_1^{N+1} dx \log x$$

$$\left.(y\log y - y)\right|_1^N < \log N! < \left.(x\log x - x)\right|_1^{N+1}$$

$$N\log N - N + 1 < \log N! < (N+1)\log (N+1) - N$$

$$1 < \log N! - (N\log N - N) < N\log\frac{N+1}{N} + \log(N+1)$$

$$\therefore \left|\frac{1}{N}\left[\log N! - (N\log N - N)\right]\right| < \log\left(1+\frac{1}{N}\right) + \frac{1}{N}\log(N+1)$$

$$\lim_{N\to\infty}\left|\frac{1}{N}\left[\log N! - (N\log N - N)\right]\right| = 0$$

$$\log N! = N\log N - N + o(N)$$ と書く。

一般に $f(N) = g(N) + o(N)$

$$\lim_{N\to\infty}\left|\frac{f(N)-g(N)}{N}\right| = 0$$

§ 確率密度の縮約

例 $\rho(x, y)$ 2変数確率密度

$$\int dx\,dy\,\rho(x, y) = 1$$

変数 $A(x)$ が a をとる確率密度 $\rho_A(a)$

$$\Rightarrow \quad \rho_A(a) = \int dx\,dy\,\delta(A(x) - a)\,\rho(x, y)$$

$$\int da\,\rho_A(a) = 1$$