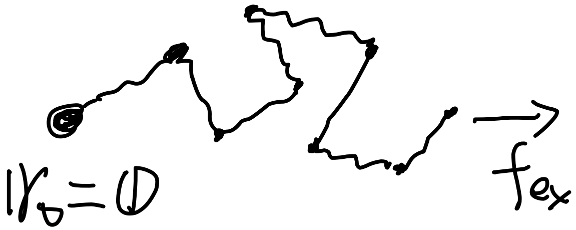
統計力学A IX

講義メモ

2023/11/28

§ 今日の目標



・(3次元空間中の) 1次元鎖

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

$\mathbb{r} = (x, y, z)$

$$H(\Gamma; f_{ex}) = H_0(\Gamma) - \underbrace{f_{ex}}_{\text{一定外力}} x_N$$

例: $$H_0(\Gamma) = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbb{p}_i|^2}{2m} + \frac{k}{2} \sum_{i=1}^{N} \left(|\mathbb{r}_i - \mathbb{r}_{i-1}| - a \right)^2$$

自由に回転できる"かたい"ばね

$\beta k a^2 \gg 1$

⇒ 熱力学へ

§ カノニカル分布

$$\rho^{c}_{\beta, f_{ex}}(\Gamma) = \frac{1}{Z(\beta, f_{ex}, N)} e^{-\beta \underbrace{(H_0(\Gamma) - f_{ex} x_N)}_{H(\Gamma; f_{ex})}}$$

- $X \equiv \langle x_N \rangle^{c}_{\beta, f_{ex}} = k_B T \frac{\partial}{\partial f_{ex}} \log Z(\beta, f_{ex}, N)$

- $E \equiv \langle H \rangle^{c}_{\beta, f_{ex}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta, f_{ex}, N)$

$$Z(\beta, f_{ex}, N) = \int d\Gamma\, e^{-\beta H(\Gamma; f_{ex})}$$

$$= e^{-\beta(E_* - TS(E_*, f_{ex}, N))}$$

7章のギ12と同じ

& 演習 page 12 も参照

N! いらない

$$E_*(T, f_{ex}, N) : \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{E_*, f_{ex}, N} = \frac{1}{T} \rightarrow \underset{\sim\sim\sim}{E_* = E}$$

$$S(E, f_{ex}, N) = k_B \log \Sigma(E, f_{ex}, N) + o(N)$$

$$\left(= k_B \log \Omega(E, f_{ex}, N) \right)$$

§ 自由エネルギー $\tilde{F}$

$$\tilde{F}(T, f_{ex}, N) \equiv -k_B T \log Z(T, f_{ex}, N) \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\begin{cases} X = -\dfrac{\partial \tilde{F}}{\partial f_{ex}} \\ E = \dfrac{\partial}{\partial \beta}(\beta \tilde{F}) = \tilde{F} - T\dfrac{\partial \tilde{F}}{\partial T} \\ \tilde{F} = E - TS \end{cases}$$

$$\Longrightarrow \quad S = -\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}$$

$$d\tilde{F} = -S\,dT - X\,df_{ex}$$

熱力学関係式

§ 自由エネルギーF：熱力学

$$dF = -S\,dT - f\,dX \quad ① \quad : f：復元力$$

vs
$$d\tilde{F} = -S\,dT - X\,df_{ex} \quad ②$$

$$= -S\,dT + X\,df \qquad ???\ f_{ex} + f = 0$$

$$\tilde{F} = F \underbrace{- f_{ex} X}_{外力のポテンシャル}$$ とすると

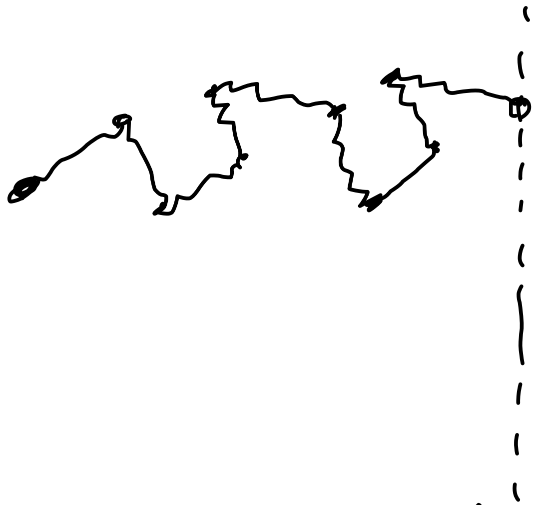
$$① \Rightarrow d\tilde{F} = -S\,dT - f\,dX - f_{ex}\,dX - X\,df_{ex}$$

$$= -S\,dT - X\,df_{ex} \quad ②$$

$\tilde{F}$：外力のポテンシャルを加えた自由エネルギー

⇒ F の統計力学的導出

§ 設定



$\mathbf{r}_0 = 0$

$x_N = X$ 固定

- 拘束条件
- ポテンシャルを使って極限操作をして表現可能 ("壁"と同じ)

✓ カノニカル分布

$$\rho^c_{\beta,X,N}(\Gamma) = \frac{1}{Z_{II}(\beta,X,N)} e^{-\beta H_0(\Gamma)} \cdot \delta(x_N - X)$$

拘束条件

✓ 復元力

$$f = -\left\langle \frac{\partial H_0(\Gamma)}{\partial x_N} \right\rangle^c_{\beta,X,N}$$

$$Z_{II}(\beta,X,N) = \int d\Gamma \, e^{-\beta H_0(\Gamma)} \delta(x_N - X)$$

§ 復元力の公式

$$f = -\frac{1}{Z_{II}} \int d\Gamma \, \frac{\partial H_0}{\partial x_N} e^{-\beta H_0(\Gamma)} \delta(x_N - X)$$

$$= +\frac{k_B T}{Z_{II}} \int d\Gamma \, \frac{\partial}{\partial x_N}\left(e^{-\beta H_0(\Gamma)}\right) \cdot \delta(x_N - X)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_N} \delta(x_N - X) = -\frac{\partial}{\partial X} \delta(x_N - X)$$

$$= \frac{k_B T}{Z_{II}} \int d\Gamma \, e^{-\beta H_0(\Gamma)} \frac{\partial}{\partial X} \delta(x_N - X)$$

$$= k_B T \frac{1}{Z_{II}} \frac{\partial}{\partial X} Z_{II}$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial X} \log Z_{II} \quad //$$

しかし、Z_{II} の計算困難性
（直接積分できない）

§ 熱力学関係式

$$F(T, X, N) \equiv -k_B T \log Z_{II}(T, X, N)$$

$$f = -\frac{\partial F}{\partial X}$$

また、

同じ計算をくり返して

$$\begin{cases} E_0 = \langle H_0 \rangle^c_{\beta, X, N} = -\dfrac{\partial}{\partial \beta} \log Z_{II}(\beta, X, N) \\ Z_{II} = e^{-\beta\left(E_0 - TS(E_0, X, N)\right) + o(N)} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad ; \ F = E_0 - TS$$

$$\Rightarrow \quad \underline{dF = -S\,dT - f\,dX}$$

ところで, $dE_0 = dF + TdS + SdT$

$$= -TdS - fdx + TdS$$

$$= TdS - fdx \quad // \qquad ※$$

$$dE = d\tilde{F} + TdS + SdT$$

$$= TdS - x\,df_{ex} \quad // \qquad ※※$$

$E_0 = \langle H_0 \rangle_{\beta, x, N}$ ： 内部エネルギー　　U

$E = \langle H \rangle_{\beta, f_{ex}, N}$ ： エンタルピー　　H

Eは内部エネルギと呼ぶのは間違いだし,
2つの関係式 ※, ※※ は区別すべき

§ Z と Z_{II} の関係

$$Z(T, f_{ex}, N) = \int d\Gamma \, e^{-\beta H_0(\Gamma) + \beta f_{ex} x_N}$$

← 計算できた

$$= \int d\Gamma \overbrace{\int dx \, \delta(x_N - x)}^{=1} e^{-\beta H_0(\Gamma) + \beta f_{ex} x_N}$$

$$= \int dx \, e^{\beta f_{ex} X} \int d\Gamma \, \delta(x_N - x) e^{-\beta H_0(\Gamma)}$$

$$= \int dx \, e^{\beta f_{ex} X - \beta F(T, X, N)}$$

補足 page 12 を参考

$$= e^{\beta (f_{ex} X_* - F(T, X_*, N))}$$

$$\boxed{\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial X}\left(f_{ex} X - F(T, X, N)\right)\Big|_{X_*} = 0 \\ \Leftrightarrow\quad & f_{ex} + \frac{\partial F}{\partial X}\Big|_{X_*} = 0 \\ \Leftrightarrow\quad & f_{ex} + f = 0 \end{aligned}}$$

$$= e^{\beta f_{ex} X_*} Z_{\mathrm{II}}(T, X_*, N)$$

$$\Leftrightarrow \quad \tilde{F}(T, f_{ex}, N) = F(T, X_*, N) - X_* f_{ex}$$

§ まとめ

T-P 分布とも
よばれる

- $$\rho^{C}_{\beta,t_{ex},N}(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_0(\Gamma) + \beta t_{ex} x_N}$$

アンサンブル
の等価性

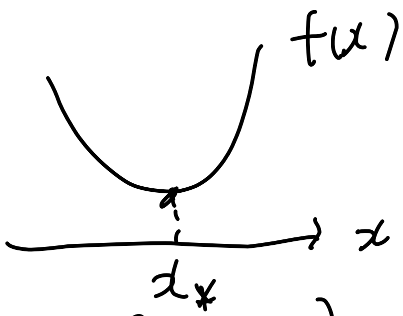
- $$\rho^{C}_{\beta,X,N}(\Gamma) = \frac{1}{Z_{\mathrm{II}}} e^{-\beta H_0(\Gamma)} \delta(x_N - X)$$

指数関数の肩に変数をあげることで
計算できるようになる。

(ミクロカノニカル $\leftrightarrow$ カノニカル も同様)

§ 鞍点法

積分 $I = \int dx\, e^{-Nf(x)}$ の評価：



$$I = \int dx\, e^{-N\left[f(x_*) + \frac{1}{2}f''(x_*)(x-x_*)^2 + \cdots\right]}$$

$$= e^{-Nf(x_*)} \underbrace{\int dx\, e^{-N\frac{1}{2}f''(x_*)(x-x_*)^2 + \cdots}}_{\text{Gauss 積分} + \cdots} \to O\left(\sqrt{\tfrac{1}{N}}\right)$$

$$= e^{-Nf(x_*) + o(N)}$$

$f(x)$ の最小値しか効かない！

例

$$\int dE\, e^{\frac{1}{k_B}S(E) - \beta E}$$

$$= N\int du\, e^{N\left(\frac{1}{k_B}\bar{s}(u) - \frac{1}{k_BT}u\right)}$$

$E = Nu$; $S(E) = N\bar{s}\left(\frac{E}{N}\right)$

$$\int dX\, e^{\beta f_{ex}X - \beta F(T,X)}$$

$$= N\int dx\, e^{N\left(\beta f_{ex}x - \beta\phi(T,x)\right)}$$

$X = Nx$; $F(T,X) = N\phi\left(T, \underset{\substack{\parallel \\ x}}{\frac{X}{N}}\right)$