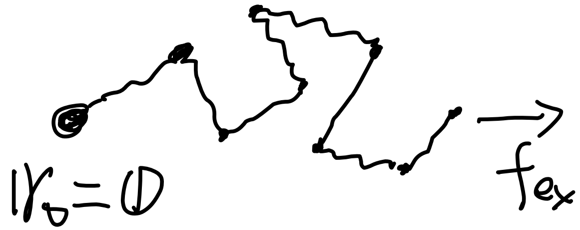
統計力学A IX

講義メモ

2022/12/13

§ 今日の目標



・(3次元空間中の) 1次元鎖

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

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

$$H(\Gamma; f_{ex}) = H_0(\Gamma) - f_{ex}\, x_N$$

一定外力

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

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

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

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

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

11/29の講義

& 演習 page 12 も参照

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

$$= e^{-\beta\left(E_* - T S(E_*, f_{ex}, N)\right)}$$

N! いらない

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

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

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

§ 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

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

vs

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

$$= -S\,dT + X\,df$$

??? $f_{ex} + f = 0$

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

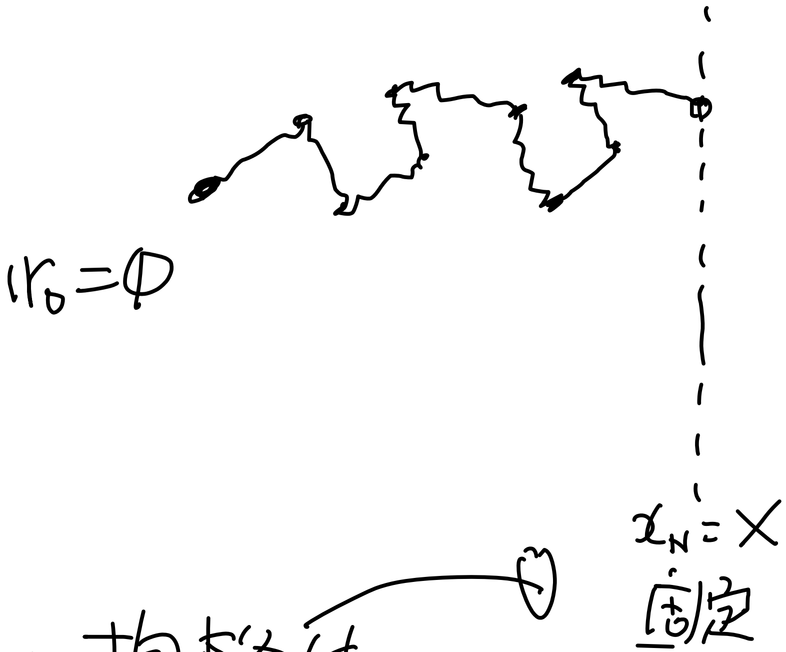
① ⇒ $d\tilde{F} = -S\,dT - f\,dX - f_{ex}\,dX - X\,df_{ex}$

$$= -S\,dT - X\,df_{ex} \quad ②$$

$\tilde{F}$：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



- 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

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

✓ 復元力

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

§ 復元力の公式

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

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

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

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

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

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

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

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

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

また、

$$\left\{ \begin{array}{l} E_0 = \langle H_0 \rangle^{c}_{\beta, X, N} = -\dfrac{\partial}{\partial \beta} \log Z_{\mathrm{II}}(\beta, X, N) \\ Z_{\mathrm{II}} = e^{-\beta \left(E_0 - TS(E_0, X, N) \right) + o(N)} \end{array} \right.$$

同じ計算をくり返して

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

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

ところで、$dE_0 = dF + TdS + SdT$

$$= -TdS - fdx + TdS$$

$$= TdS - fdx \quad // \qquad ※$$

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

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

ゆえ

$E_0 = \langle H_0 \rangle_{\beta, x, N}$ ： 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

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

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

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

補足 page 12 を参考

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(f_{ex} X - F(T, X, N)\right)\Big|_{X_*} = 0$$

$$\Leftrightarrow \quad f_{ex} + \frac{\partial F}{\partial x}\Big|_{X_*} = 0$$

$$\Leftrightarrow \quad f_{ex} + f = 0$$

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

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

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

§ まとめ

T-P 分布とも
よばれる

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

アンサンブルの等価性

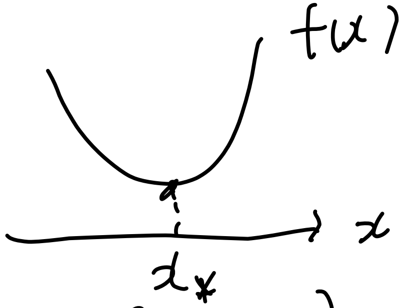
- $$\rho^{C}_{\beta, X, N}(\Gamma) = \frac{1}{Z_{\mathrm{II}}} e^{-\beta H_0(\Gamma)} \delta(x_N - X)$$

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 ~~→~~ カノニカル も同様)

§ 鞍点法

積分 $I = \int dx\, e^{-Nf(x)}$ の評価:



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

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

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

f(x)の最小値しか効かない!

例

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

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

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

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