統計力学の原理

2012-04-27

2-3. 等重率の原理

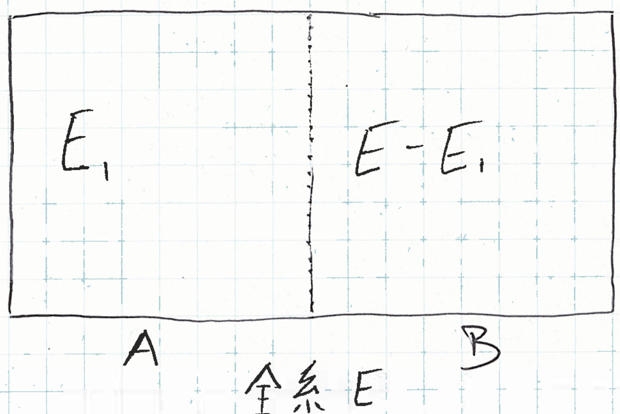
同じエネルギーを持つ"状態"は
同じ確率で現われる。

↓

位相空間 $(\vec{x}, \vec{p})$

位相空間の体積(同じエネルギー, ΔE) $\propto$ 出現確率

2-4. 統計力学的温度



このような分割が起こる確率

$$P(E_1) = \frac{W_1(E_1)\,W_2(E-E_1)}{W(E)}$$

$W(E)$: エネルギー E をもつ状態の数

熱平衡状態・最大確率の状態

$$\frac{\partial P(E_1)}{\partial E_1} = 0 = \frac{\partial W_1}{\partial E_1}\cdot W_2(E-E_1) - \frac{\partial W_2}{\partial E_2} W_1$$

$$\frac{\partial E_2}{\partial E_1}\,\frac{\partial W_2(E_2)}{\partial E_2}\Bigg|_{E_2=E-E_1}$$

$W_1' W_2 = W_2' W_1$　熱平衡(熱の移動あり)ときに一致する量 $\Rightarrow$ 温度

$$\frac{W_1'}{W_1} = \frac{W_2'}{W_2} \cdots \frac{\partial}{\partial E_1}\ln W_1 = \frac{\partial}{\partial E_2}\ln W_2 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial E}\ln W = \frac{1}{k_B T}\ とする。$$

系Aだけの性質　系Bだけの性質　統計力学的温度

2-5. エントロピー

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

$$\boxed{S = k_B \ln W}$$

ボルツマンの原理

2-6. 理想気体

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2} + 0$$

混合性を仮定するが、ハミルトニアンには入れない。

状態数 $W(E)$：3^N次元の球の表面積($\times \Delta E$)(厚さ)

$$E = \frac{1}{2m}\left[(p_1^x)^2 + (p_1^y)^2 + (p_1^z)^2 + \cdots + (p_N^z)^2\right] \quad \cdots 3N\text{次元}$$

位置 $(x_1, y_1, z_1, \ldots, z_N)$ には依らない。

$$\Omega(E) = \int_V d\vec{r}_1 \cdots \int_V d\vec{r}_N \int_{(\sum p_i^2 \leq 2mE)} d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N \quad \cdots \text{エネルギー}E\text{以下の位相空間の体積}$$

V：容器の体積　；n次元球の体積（半径r）：$C_n = \dfrac{r^n \pi^{n/2}}{\Gamma(1+\frac{n}{2})}$　$(r = \sqrt{2mE})$

$$\Omega(E) = V^N (2\pi m E)^{3N/2} \Big/ \Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)$$

$$W(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} = \frac{3N}{2} V^N (2\pi m E)^{\frac{3N}{2}-1}\, 2\pi m \Big/ \Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)$$

$$\frac{d \ln W(E)}{dE} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)\frac{1}{E} \overset{N\text{大}}{\approx} \frac{3N}{2}\frac{1}{E} = \frac{1}{k_B T} \rightsquigarrow \boxed{E = \frac{3}{2} N k_B T} = \frac{3}{2} n R T.$$

状態方程式

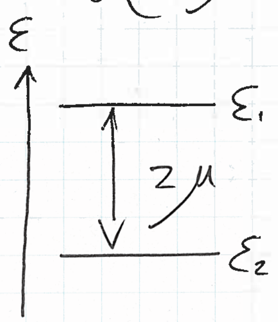
2-7. 二準位系

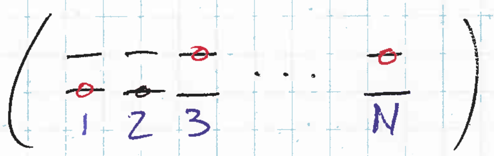
各自由度は2つの状態をとる。

$\begin{cases} \text{状態1のエネルギー} & \varepsilon_1 \\ \text{〃 2 〃} & \varepsilon_2 \end{cases}$ とする。

$\begin{cases} \text{コインが表のとき } \varepsilon_1 \\ \text{裏のとき } \varepsilon_2 \end{cases}$

$$\mathcal{H} = \mu \sum_{i=1}^{N} \sigma_i + \varepsilon_0 \qquad \sigma_i = \pm 1 ; \qquad \begin{cases} \mu + \varepsilon_0 = \varepsilon_1 & \varepsilon_0 = \dfrac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \\ -\mu + \varepsilon_0 = \varepsilon_2 & \mu = \dfrac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2} \end{cases}$$





$\sigma_1 = -1$
$\sigma_2 = -1$ …… $\sigma_N = 1$
$\sigma_3 = 1$ という状態。

温Tでの内部エネルギーを求めよ。($\varepsilon_0 = 0$とする).

$W(E)$: 状態1にある系の数 N_1
〃 2 〃 $N_2 = N - N_1$

$$E = \mu N_1 - \mu (N - N_1) = 2\mu N_1 - \mu N \rightsquigarrow N_1 = \left(\frac{E}{\mu} + N\right) / 2 .$$

エネルギー E を持つ状態の数 ${}_N C_{N_1} \dfrac{N!}{N_1 ! (N-N_1)!} = W(E)$

$$W(E) = \left[\left(\frac{\frac{E}{\mu} + N}{2} \right) ! \left(\frac{N - \frac{E}{\mu}}{2} \right) ! \right]^{-1} N! \simeq \left[\left(\frac{\frac{E}{\mu} + N}{2} \right)^{\frac{\frac{E}{\mu}+N}{2}} e^{-\left(\frac{\frac{E}{\mu}+N}{2}\right)} \left(\frac{N - \frac{E}{\mu}}{2} \right)^{\frac{N-\frac{E}{\mu}}{2}} e^{-\left(\frac{N-\frac{E}{\mu}}{2}\right)} \right]^{-1}$$

$\times N^N e^{-N}$

スターリングの公式:
$N! = N^N e^{-N} (1 + \cdots)$

$$\boxed{\frac{\partial \ln W(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}} = -\frac{\partial}{\partial E}\left[\frac{N+\frac{E}{\mu}}{2}\ln\frac{N+\frac{E}{\mu}}{2} + \frac{N-\frac{E}{\mu}}{2}\ln\frac{N-\frac{E}{\mu}}{2}\right]$$

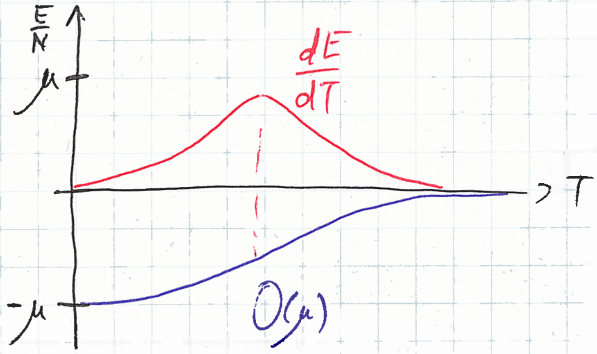
2-8. ミクロカノニカル分布の方法

$$= -\left[\frac{1}{2\mu}\ln\frac{N+\frac{E}{\mu}}{2} + \frac{N+\frac{E}{\mu}}{2}\,\frac{\frac{1}{\mu}}{N+\frac{E}{\mu}} - \frac{1}{2\mu}\ln\frac{N-\frac{E}{\mu}}{2} - \frac{N-\frac{E}{\mu}}{2}\,\frac{\frac{1}{\mu}}{N-\frac{E}{\mu}}\right]$$

$$= \boxed{\frac{-1}{2\mu}\ln\left(\frac{N+\frac{E}{\mu}}{N-\frac{E}{\mu}}\right) = \frac{1}{k_B T}} \quad E<0$$

$$e^{-\frac{2\mu}{k_B T}} = \frac{N+\frac{E}{\mu}}{N-\frac{E}{\mu}} \qquad \left(N-\frac{E}{\mu}\right)e^{-\frac{2\mu}{k_B T}} = N+\frac{E}{\mu}$$

$$\frac{E}{\mu} = \frac{e^{-\frac{2\mu}{k_B T}}-1}{e^{-\frac{2\mu}{k_B T}}+1}N \Longrightarrow \frac{E}{N} = -\mu\,\frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}-e^{-\frac{\mu}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu}{k_B T}}+e^{-\frac{\mu}{k_B T}}} = -\mu \tanh\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$$



比熱を求めよ。

$$C = \frac{dE}{dT} = -\mu\,\frac{d\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}{dT}\,\frac{d}{d\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}\tanh\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$$

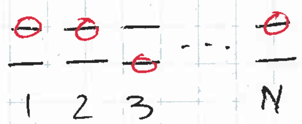
$$= \mu\,\frac{\mu}{k_B T^2}\,\frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}$$

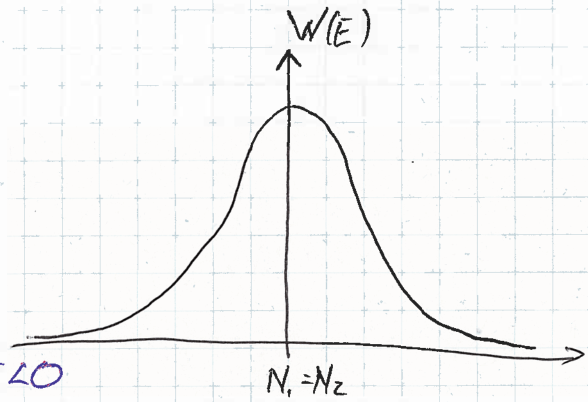
ショットキー比熱

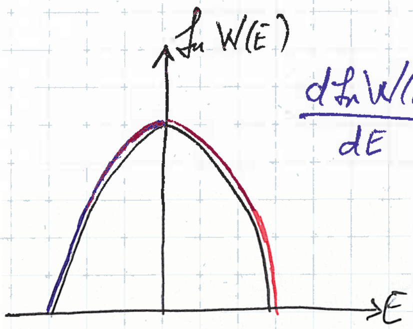
2-8-1 理想気体

2-8-2 二準位系

2-8-3. 負の温度?







$$\frac{d\ln W(E)}{dE} > 0,\ E<0$$

$$<0,\ E>0$$

他の系と熱平衡状態になれない

E<0