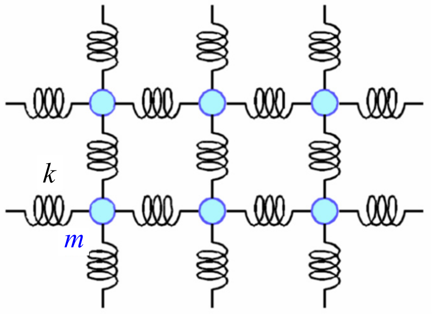
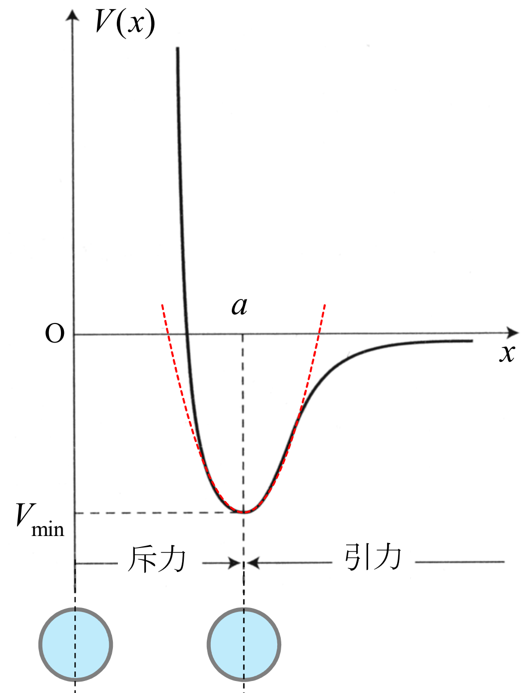
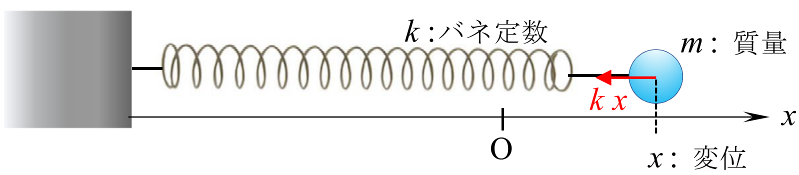
§　位相空間での状態の数え方

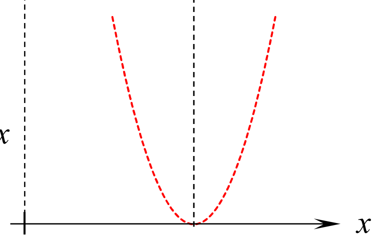
状態の微視的状態の数を数えるにはどうしたらよいか？

なぜ単振動か？！　⇒　格子の振動＝ 固体の熱エネルギー









$m\ddot{x} = -k\,x$　　　Newton の運動方程式　　　(1)

→　微分方程式を解く→　**連続的な運動**　→　状態を数えるにはどうする？

$E = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}k\,x^2$　　　全系の力学的エネルギー

$\downarrow \leftarrow \quad p_x = m\dot{x}$　　　運動量

$$E = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{k}{2}x^2 \qquad (2)$$

E ＝一定　の曲線は楕円である！！

$x - p_x$ の座標空間は位相空間である．

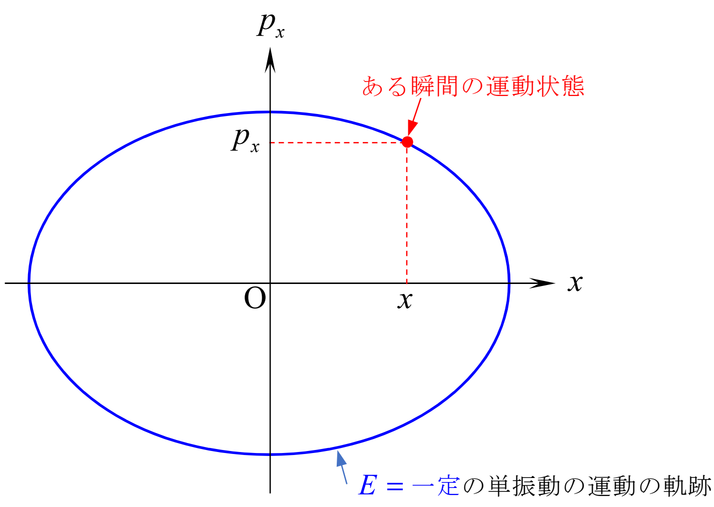
位相空間で 1 個の量子状態の最小体積（面積）は h　　←　∵　不確定性原理より，

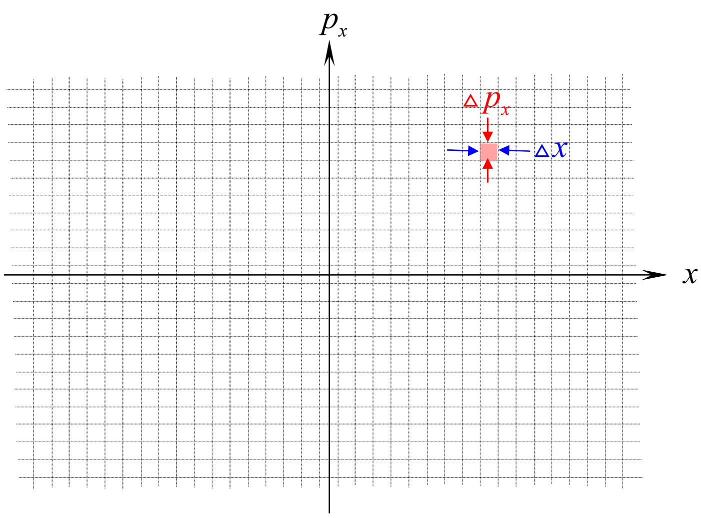
$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h \qquad (3)$$

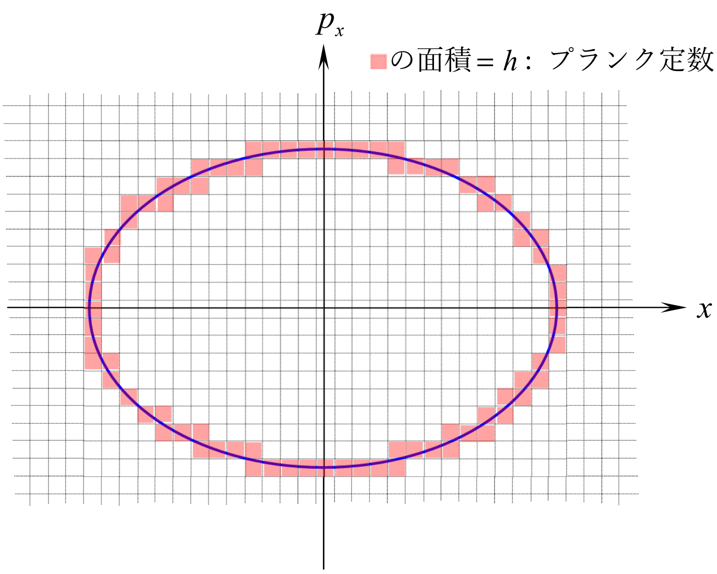
http://ne.phys.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld2/2Part1/2P14/Heisenberg_QM.htm

$[h] = [x \cdot p_x] = [m \cdot kgm/s] = [kgm^2/s^2 \cdot s] = [\mathrm{J} \cdot s]$　：　作用の次元

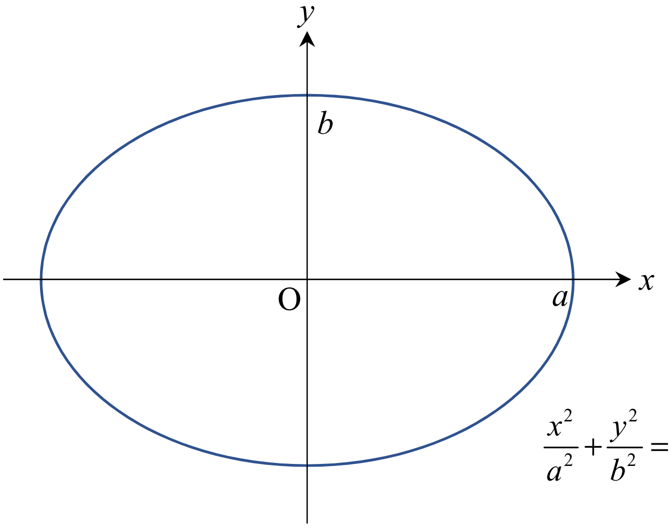
→　解析力学　最小作用の原理　→　量子力学へ


p_x
ある瞬間の運動状態
p_x
O
x
x
E = 一定の単振動の運動の軌跡

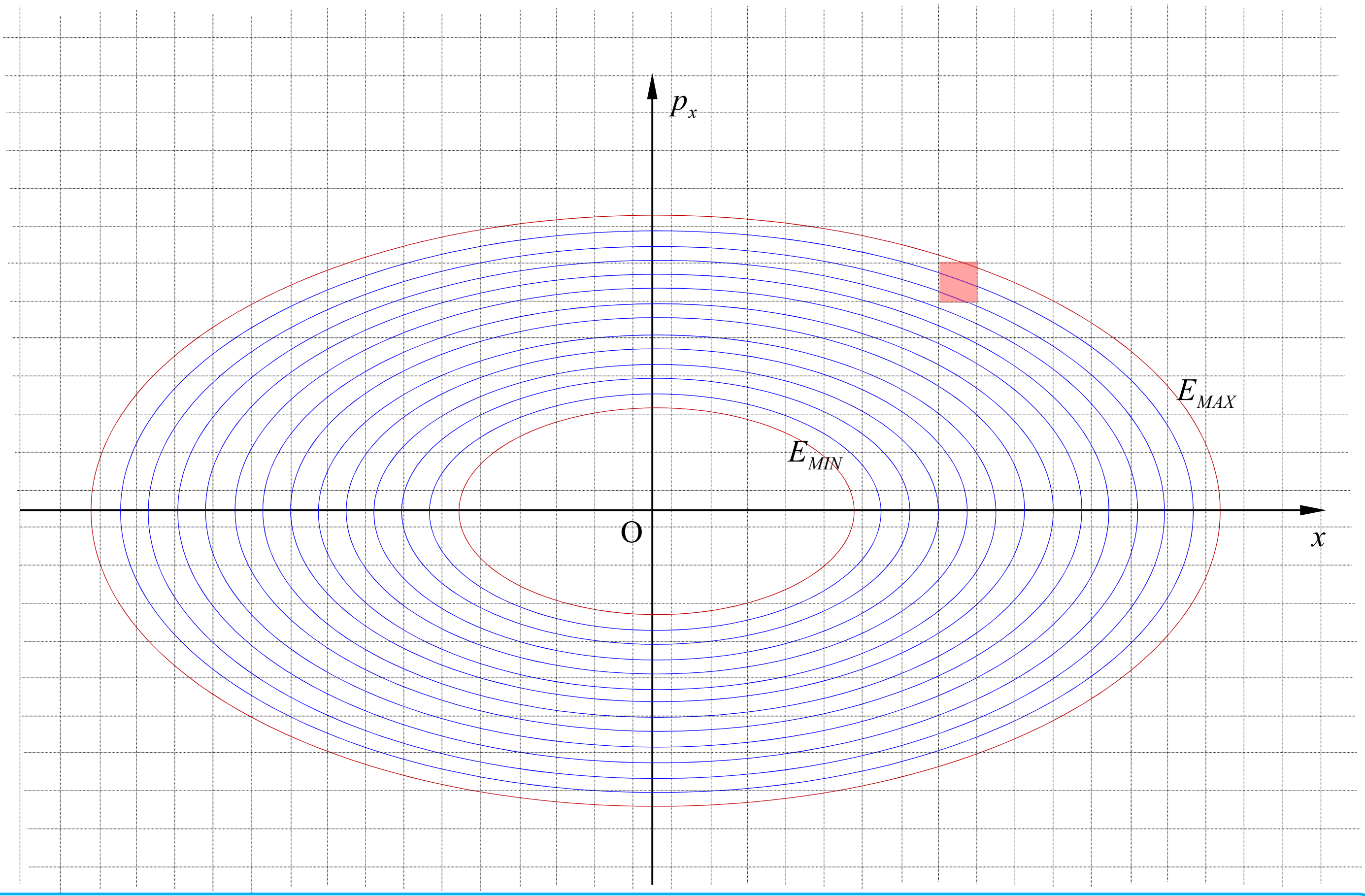

p_x
△p_x
△x
x


p_x
■の面積＝h：プランク定数
x

問題：　質量: m, バネ定数: k の単振動の運動において，全エネルギーが $E_{MIN} \le E \le E_{MAX}$ にある運動状態の状態数: W を求めよ．



$\dfrac{x^2}{a^2}+\dfrac{y^2}{b^2}=1$ の楕円の面積:　$S=\pi ab$　　(4)



§ 量子力学的状態の数え方　　量子力学 → 状態を離散的に 1 つ 2 つと数える

全粒子数：N の粒子系を考える．

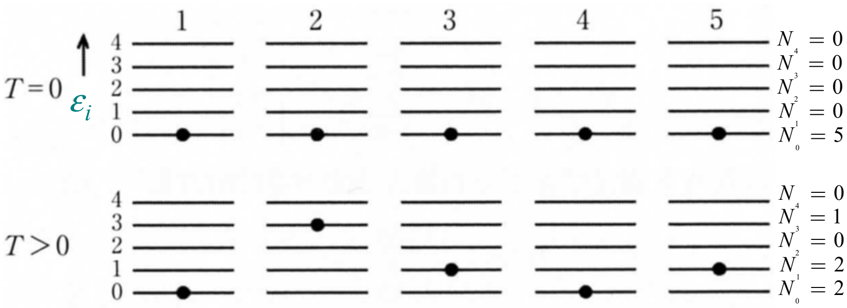
個々の粒子の名前: $n = 1, 2, 3, \cdots\cdots, N$ (7)

個々の粒子がとり得るエネルギー準位: ε_i （$i = 0, 1, 2, \cdots, \infty$ ）　$0 = \varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \cdots$ とする (8)

ε_i の状態の粒子数： N_i とする (9)

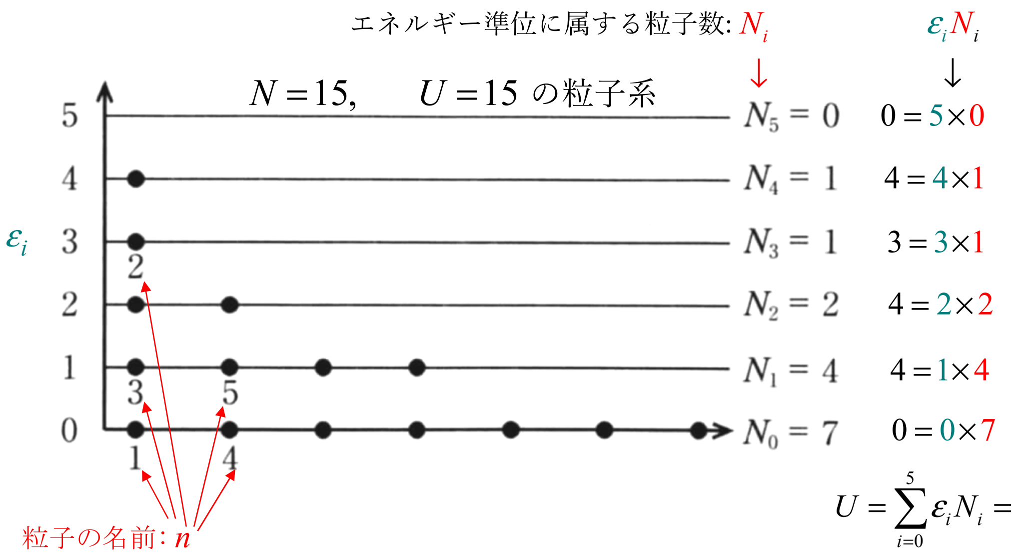
粒子系の微視的状態とは？

基底状態: $\varepsilon_0 = 0$ とする． $N = 5$ の場合は，



$T = 0$ は絶対零度の状態　　$T > 0$ は有限温度の状態

$N = 15$ で有限温度の場合の例は下図の通り　その分布を求めてみよう



$$U = \sum_{i=0}^{5} \varepsilon_i N_i = 0 + 4 + 4 + 3 + 4 + 0 = 15$$

考えている粒子系の境界条件は

全粒子数一定:　$N = \sum_{i=0}^{\infty} N_i =$ 一定　(10)，→　$\therefore\ dN = \sum_{i=0}^{\infty} dN_i = 0$ (10)’

全エネルギー一定: $U = \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i N_i =$ 一定　(11)，→　$\therefore\ dU = \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i dN_i = 0$ (11)’

この条件を満足する N_i の組合せ数(配置数)：　$W = \dfrac{N!}{N_0! N_1! \cdots\cdots}$ (12)

W が最大の $N_0, N_1, \cdots, N_i, \cdots$ の組 ＝ 最も頻繁に現れる分布 はどのような分布か？

$\ln W$ が極大値を取る条件は，ラグランジュの未定係数法 ※ より　→ 資料 4-1 を参照のこと

※ 材料科学者のための統計熱力学入門　志賀正幸著　内田老鶴圃 5 頁

$$\begin{cases} \ln W & \text{最大化したい量} \\ 0 = \sum_{i=0}^{\infty} N_i - N \equiv g_N(N_0, N_1, \cdots) & \text{満たすべき拘束条件} \\ 0 = \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i N_i - U \equiv h_U(N_0, N_1, \cdots) & \text{満たすべき拘束条件} \end{cases} \quad \text{として}$$

$$y \equiv \ln W + \alpha g_N(N_0, N_1, \cdots) - \beta h_U(N_0, N_1, \cdots) = \ln W + \alpha\left(\sum_{i=0}^{\infty} N_i - N\right) - \beta\left(\sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i N_i - U\right) \tag{13}$$

極値を求める関数 y が次式を満たす $N_0, N_1, \cdots$ を求めればよい.

$$\frac{\partial y}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \alpha \frac{\partial g_N(N_0, N_1, \cdots)}{\partial N_i} - \beta \frac{\partial h_N(N_0, N_1, \cdots)}{\partial N_i} = 0, \qquad i = 0, 1, 2, \cdots\cdots \tag{14}$$

$$\therefore \quad \frac{\partial y}{\partial N_i} = \boxed{\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0}, \qquad i = 0, 1, 2, \cdots \tag{15}$$

まず，階乗をスターリングの公式: $\ln N! \approx N \ln N - N$ を用いて，微分可能な解析式に変換（近似）する.

式(12)より　$\ln W = \ln \dfrac{N!}{N_0! N_1! \cdots}$

$$= N \ln N - \sum_{i=0}^{\infty} N_i \ln N_i$$

$$\therefore \quad \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = -\sum_{i=0}^{\infty} \frac{\partial (N_i \ln N_i)}{\partial N_i} = -\ln N_i - N_i \frac{1}{N_i} = -\ln N_i - 1$$

これを式(15)に代入して，　$-\ln N_i - 1 + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$ (16)

$\alpha - 1 \equiv \alpha'$ と置くと　$-\ln N_i + \alpha' - \beta \varepsilon_i = 0$ (17)

即ち　$N_i = e^{\alpha'} e^{-\beta \varepsilon_i}$　$\cdots$(18)　これを式(10)に代入して

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} N_i = e^{\alpha'} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} \rightarrow \therefore \quad e^{\alpha'} = N \Big/ \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} \tag{19}$$

天下り式に，Boyle-Charles の法則（実験事実）より，

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \qquad T \text{：絶対温度の定義} \tag{20}$$

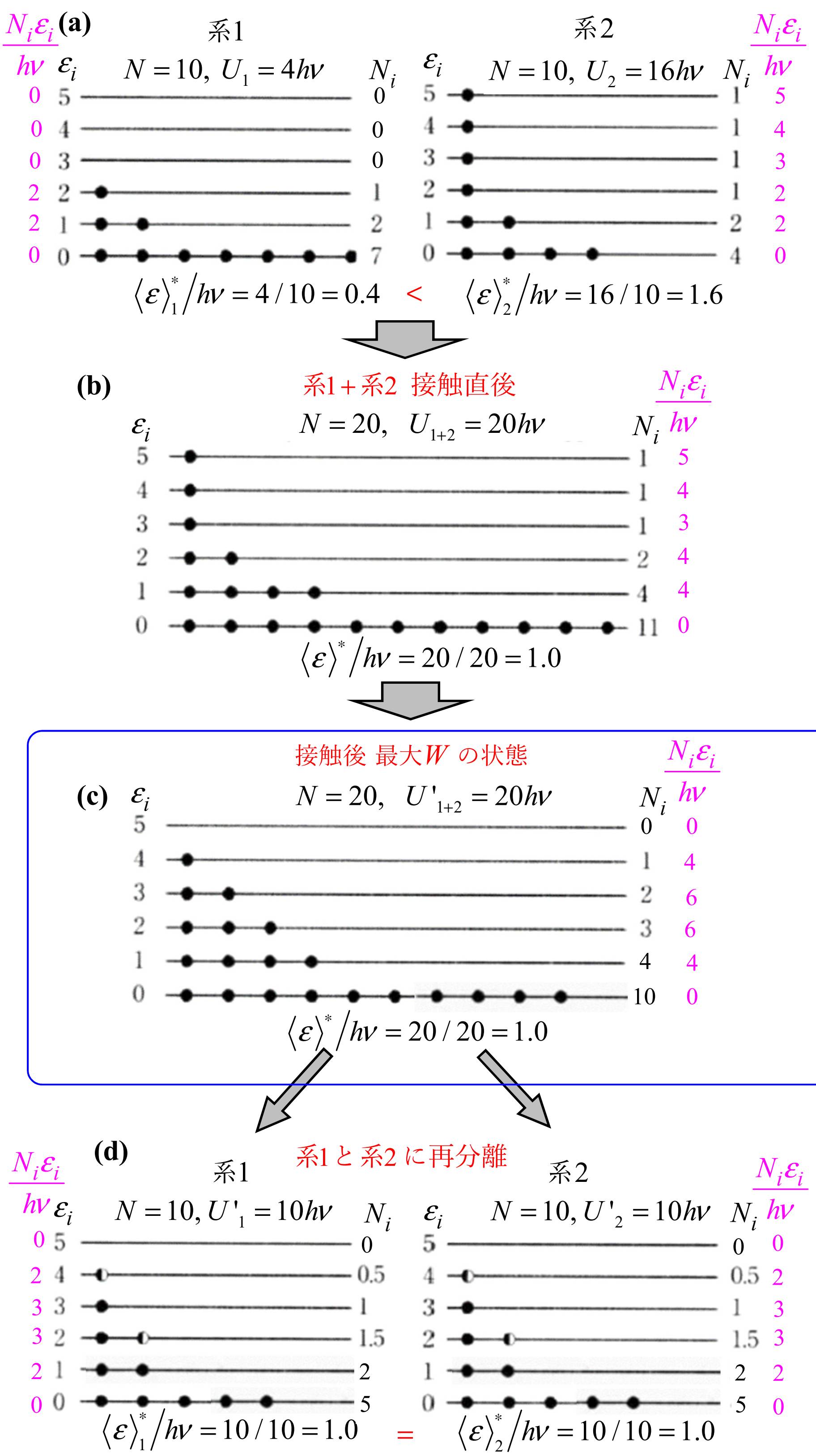
∴ 粒子が離散的エネルギー準位: ε_i にある確率: P_i は，式(18),(19)より

$$P_i = \frac{N_i}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \Big/ \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \quad \cdots(21) \qquad \text{ここで分母の} \quad \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \equiv Z : \quad \text{状態和} \quad \cdots(22)$$

i.e.,求める分布は　$P_i = \dfrac{N_i}{N} = \dfrac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{Z}$　：Boltzmann 分布となる　// (23)

§　微視的状態の変化

$\varepsilon_i = ih\nu$，　$i = 0,1,2,3,4,5$ として，平均エネルギー $\langle\varepsilon\rangle_1^*$ の系 1 と $\langle\varepsilon\rangle_2^*$ の系 2 を接触させた非平衡状態から，最大の $W = \dfrac{N!}{\sum_i N_i!} = \dfrac{N!}{N_0!N_1!\cdots\cdots}$ の平衡状態へ変化するときの状態数 W と $\ln W$ の変化を数えてみよう．



(a)

$$W_1^a = \frac{10!}{7!\cdot 2!\cdot 1!} = 360$$

$$W_2^a = \frac{10!}{4!\cdot 2!\cdot 1!\cdot 1!\cdot 1!\cdot 1!} = 75{,}600$$

$$W_1^a \times W_2^a = 27{,}216{,}000$$ 2.7千万

$$\ln W_1^a = 5.89$$

$$\ln W_2^a = 11.23$$

$$\boxed{\ln W_1^a + \ln W_2^a = 17.12}$$

(b)

12億

$$W_{1+2}^b = \frac{20!}{11!\cdot 4!\cdot 2!} = 1{,}269{,}777{,}600$$

$$\boxed{\ln W_{1+2}^b = 20.96}$$

(c)

23億

$$W'^c_{1+2} = \frac{20!}{10!\cdot 4!\cdot 3!\cdot 2!} = 2{,}327{,}925{,}600$$

$$\boxed{\ln W'^c_{1+2} = 21.57}$$

(d)

$$W'^d_1 = \frac{10!}{5!\cdot 2!\cdot 1.5!\cdot 1!\cdot 0.5!} = 15{,}120$$

$$\downarrow\leftarrow\ W'^d_2 = W'^d_1$$

2.3億

$$W'^d_1 \times W'^d_2 = 228{,}614{,}400$$

$$\ln W'^d_1 = 9.62$$

$$\boxed{\ln W'^d_1 + \ln W'^d_2 = 19.25}$$

§ 状態和から熱力学的諸量の導出

例　理想気体

N, T, V 一定の条件下の理想気体: 粒子の質量 m の N 個の粒子系（$1, 2, \cdots, N$）を考える．

i 番目の粒子のエネルギー：　$\varepsilon_i = \dfrac{1}{2m}\left(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2\right)$　：粒子間の相互作用は無し

粒子系の全エネルギー：　$\displaystyle\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\left(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2\right)$　: Hamiltinian

i 粒子がエネルギー ε_i である確率:　$P(\varepsilon_i) = \dfrac{e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{\displaystyle\sum_{j}^{\text{取り得る全ての状態}} e^{-\varepsilon_j/k_B T}}$　: Boltzmann 因子

先ず，１粒子の状態和: z_1 は,

$$z_1 = \sum_{j}^{\text{取り得る全ての状態}} e^{-\varepsilon_j/k_B T} = \left(\frac{1}{h}\int_{x=0}^{L} dx \int_{p_x=-\infty}^{\infty} dp_x e^{-p_x^2/2mk_B T}\right)\left(\frac{1}{h}\int_{y=0}^{L} dy \int_{p_y=-\infty}^{\infty} dp_y e^{-p_y^2/2mk_B T}\right)\left(\frac{1}{h}\int_{z=0}^{L} dz \int_{p_z=-\infty}^{\infty} dp_z e^{-p_z^2/2mk_B T}\right)$$

$$= \frac{L^3}{h^3}\left(\int_{p_x=-\infty}^{\infty} e^{-p_x^2/(2mk_B T)} dp_x\right)^3$$

ここにガウス積分: $\displaystyle\int_{x-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ を用いると,

$$z_1 = \frac{V}{h^3}(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \qquad \text{ここで，} L^3 = V \qquad // \qquad (24)$$

よって，N 個の粒子系の状態和: Z は,

$$Z = z_1^N = \left\{V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}^N \qquad // \qquad (25)$$

Helmholtz 自由エネルギー：　F　は，次のように計算できる．

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln\left\{\frac{V}{h^3}(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}\right\} \qquad (26)$$

粒子が区別できないので，$N!$ で割って,

$$F = -k_B T \ln\frac{Z}{N!} = -k_B T(\ln Z - \ln N!)$$

↓←　　式(25)

↓←　　スターリングの公式: $N! \approx N\ln N - N \quad for \ \ N \gg 1$

$$\approx -Nk_B T\left\{\ln V + \ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right\} + Nk_B T(\ln N - 1)$$

$$= Nk_B T\left\{-\ln V + \ln\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} + \ln N - 1\right\}$$

$$\therefore \ F = Nk_B T\left[\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\right\} - 1\right] \qquad (27)$$

後述の式(39)に，式(28)を代入して

$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$\therefore \quad P=\frac{Nk_\mathrm{B}T}{V} \quad \text{：理想気体の状態方程式} \quad // \qquad (28)$$

後述の式(35)に，式(27)の F を代入して

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(Nk_\mathrm{B}T\left[\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_\mathrm{B}T}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}-1\right]\right)\right)_V$$

$$=-Nk_\mathrm{B}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left\{T\left(\ln\frac{N}{V}+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{h^2}{2\pi mk_\mathrm{B}}\right)-\frac{3}{2}\ln T-1\right)\right\}\right)_V$$

$$=-Nk_\mathrm{B}\left(\left(\ln\frac{N}{V}+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{h^2}{2\pi mk_\mathrm{B}}\right)-\frac{3}{2}\ln T-1\right)-T\frac{3}{2}\frac{1}{T}\right)$$

$$\therefore \quad S=Nk_\mathrm{B}\left(\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk_\mathrm{B}}{h^2}\right)+\frac{3}{2}\ln T+\frac{5}{2}\right) \quad \text{: Sackur-Tetrode} \quad // \qquad (29)$$

式(27)の F，式(29)の S を用いて

$$U=F+TS=\left(Nk_\mathrm{B}T\left[\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_\mathrm{B}T}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}-1\right]\right)+TNk_\mathrm{B}\left(\ln\frac{V}{N}+\ln\left(\frac{2\pi mk_\mathrm{B}}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}+\frac{3}{2}\ln T+\frac{5}{2}\right)$$

$$=Nk_\mathrm{B}T\left(\ln\frac{N}{V}+\ln\left(\frac{h^2}{2\pi mk_\mathrm{B}}\right)^{\frac{3}{2}}-\frac{3}{2}\ln T-1+\ln\frac{V}{N}+\ln\left(\frac{2\pi mk_\mathrm{B}}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}+\frac{3}{2}\ln T+\frac{5}{2}\right)$$

$$\therefore \quad U=N\frac{3}{2}k_\mathrm{B}T \quad \text{：エネルギー等分配の法則} \qquad (30)$$

つまり，N,T,V 一定の条件下で

統計力学　Statistical mechanics　の流れ　　（≠ statistics 統計学）

例：　正準集合（Canonical ensemble）

N, T, V（粒子数，温度，体積）が一定の系を考える．

$$P(E_r) = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{Z}$$ ：微視的状態のエネルギーが E_r の状態の出現確率 (31)

ここで $e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$: Boltzmann 因子，$Z = \sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$：分配関数(Partition function　or　Zustandssumme)　(32)

N 個の粒子系の分配関数は

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int_{x_1} \int_{x_2} \cdots \int_{x_{3N}} \int_{p_1} \int_{p_2} \cdots \int_{p_{3N}} e^{-\frac{H(x_1, x_2, \cdots, x_{3N}, p_1, p_2, \cdots, p_{3N})}{k_B T}} dx_1 dx_2 \cdots dx_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \quad (33)$$

ここで，h はプランク定数，　H は系のハミルトニアン

$x_1, x_2, \cdots, x_{3N}$ は粒子の一般化座標，　$p_1, p_2, \cdots, p_{3N}$ は粒子の一般化運動量

※　$6N$ 次元の位相空間を Γ 空間と言う．

$Z[N, T, V]$ が計算できれば，熱力学的諸量は以下のように計算できる．

先ず，$F = U - TS$

$\therefore$　$dF = dU - TdS - SdT$

$\downarrow \leftarrow$　$TdS = dU + PdV$　$\leftarrow$　熱力学的恒等式

$dF = -PdV - SdT$

一方，N = 一定 で，$F = F[V, T]$ とみなすと，

$$\therefore \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P dT$$

比較して，$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$，　$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

更に，$F = -k_B T \ln Z$　なので　(34)

$$\therefore \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial(-k_B T \ln Z)}{\partial T}\right)_V = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \quad (35)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial(-k_B T \ln Z)}{\partial V}\right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_T \quad (36)$$

加えて，

$$U = F + TS = -k_B T \ln Z + k_B T \ln Z + k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \quad (37)$$

即ち，系のハミルトニアン: H が分かれば，分配関数: Z が計算でき，系の熱力学的諸量が計算できる！