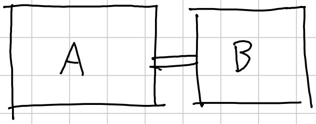
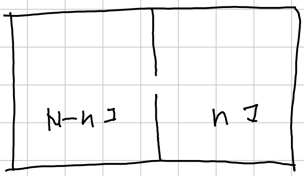
ミクロカノニカル分布



2つの系が熱平衡にある場合, エネルギーが与えられた値の量子状態はすべて等確率で実現する

② 分布確率



となる $P_n = P_N(n)$ を求める

$$ {}_NC_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \text{ が組み合わせ}$$

$$\left(\tfrac{1}{2}\right)^n \cdot \left(\tfrac{1}{2}\right)^{N-n} \cdot {}_NC_n = \left(\tfrac{1}{2}\right)^N \cdot \underline{\frac{N!}{n!(N-n)!}}$$

$$\Downarrow$$

$$\left(\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2}\right)^N = \sum_{n=0}^{N} \nearrow \quad = 1 \text{ より. 規格化されている}$$

⇒ 近似を利用して解くことが重要 : $\log N! \simeq N(\log N - 1)$ より.

$$\log P_N(n) = N\log\left(\tfrac{1}{2}\right) + (N\log N - N) - (n\log n - n) - ((N-n)\log(N-n) - (N-n))$$

$$= N\log\left(\tfrac{1}{2}\right) + N\log N - n\log n - (N-n)\log(N-n)$$

$$= \underline{N\left(\log\left(\tfrac{1}{2}\right) + \log N - \frac{n}{N}\log n - \frac{N-n}{N}\log(N-n)\right)}$$

$x = \frac{n}{N} - \frac{1}{2}$ とすると.

$|x| \ll 1$ の時. $\log(1+x) \simeq x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \cdots$

$$= -N\left(\log 2 - \underbrace{\log N}_{\frac{n}{N}+\frac{N-n}{N}} + \frac{n}{N}\log n + \frac{N-n}{N}\log\frac{N-n}{1}\right) = \underline{-N\left(\log 2 + \frac{n}{N}\log\frac{n}{N} + \frac{N-n}{N}\log\frac{N-n}{N}\right)}$$

である

$$-N\left(\log 2 + \left(x+\tfrac{1}{2}\right)\log\left(x+\tfrac{1}{2}\right) + \left(\tfrac{1}{2}-x\right)\log\left(\tfrac{1}{2}-x\right)\right) = \log P_N(x)$$

$$\log\left(x+\tfrac{1}{2}\right) \simeq \log\left(\tfrac{1}{2}\right) + \left.\left(\frac{1}{x+1/2}\right)\right|_{x=0}\cdot x + \frac{1}{2!}\cdot\left.\left(-\left(\frac{1}{x+1/2}\right)^2\right)\right|_{x=0}\cdot x^2$$

$$= \log\left(\tfrac{1}{2}\right) + 2x - \tfrac{1}{2}\cdot 4x^2 = \boxed{\log(1/2) + 2x - 2x^2}$$

$$-N\left(\log 2 + \left(x+\tfrac{1}{2}\right)\left(-\log 2 + 2x\right) + \left(\tfrac{1}{2}-x\right)\left(\log 1/2 - 2x + \cancel{2x^2}\right)\right)$$

$$= -N\log 2 - \left(x+\tfrac{1}{2}\right)\log 2 + 2x^2 + \cancel{x} + \left(x-\tfrac{1}{2}\right)\log 2 \cancel{-x} + 2x^2$$

$$= -N\log 2 - \log 2 + 4x^2$$

$E = (n_1 + n_2 + \cdots n_N)\hbar\omega$ → Nコの粒子が存在する

⇓

M個のリンゴをN人に分配する方法

$W_N(M) = {}_{M+N-1}C_{N-1} = \dfrac{(M+N-1)!}{(N-1)!\,M!}$ 通りの組み合わせが存在する

物体の接触とエネルギー配分の確率

$E = E_A + E_B$.　　$W_N(M)$個だけうつり変わっていくことが分かる.

↓

どの分配(E_A, E_B)が一番実現しやすいのか?　→ $M_A = \dfrac{E_A}{\hbar\omega}$

$P(E_A, E_B) = \dfrac{W_{N_A}(E_A)\cdot W_{N_B}(E_B)}{W_N(M)}$

$W_{N_A}(E_A) = N_A\left\{\left(1+\dfrac{M_A}{N_A}\right)\log\left(1+\dfrac{M_A}{N_A}\right) - \dfrac{M_A}{N_A}\log\dfrac{M_A}{N_A}\right\}$

$= N_A\left\{\left(1+\dfrac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right)\log\cdots\right.$

$\dfrac{\partial}{\partial E_A} = -\dfrac{\partial}{\partial E_B}$

$\dfrac{\partial}{\partial E_A}\Sigma_A = \dfrac{\partial}{\partial E_B}\Sigma_B$ であるため、

$\dfrac{\partial}{\partial E_A}\Sigma_A = \dfrac{1}{\hbar\omega}\log\left(1+\dfrac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right) + \cancel{N_A\cdot\dfrac{1}{N_A\hbar\omega}} - \dfrac{1}{\hbar\omega}\log\dfrac{E_A}{N_A\hbar\omega} - \cancel{\dfrac{1}{\hbar\omega}}$

$= \dfrac{1}{\hbar\omega}\left\{\log\left(1+\dfrac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right) - \log\left(\dfrac{E_A}{N_A\hbar\omega}\right)\right\}$ である

$\dfrac{N_A\hbar\omega + E_A}{E_A} = \dfrac{(N-N_A)\hbar\omega + (E-E_A)}{E-E_A}$　　$(E-E_A)(N_A\hbar\omega + E_A) = E_A\left((N-N_A)\hbar\omega + (E-E_A)\right)$

$E N_A\hbar\omega + E_A(-N_A\hbar\omega + E) - E_A^2$

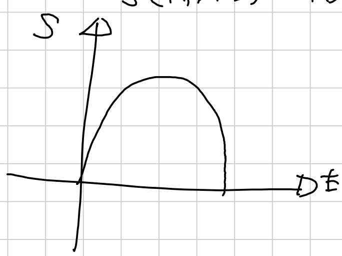
∴ $\dfrac{E_A}{N_A} = \dfrac{E_B}{N_B} = \dfrac{E}{N}$ の時はどうなるのかを考える.

⇒ 実現可能な量子状態はすべて等しい確率で実現する:等確率の原理という.

⇓

$S_A = k_B \log W(E)$ という、エントロピーを使用する

$S(E_A, E_B) = k_B \log W(E_A, E_B) = S_A(E_A) + S_B(E_B)$



のような関数である必要がある

$\dfrac{dS}{dE} = ?$ とすると良い.

⇒ $S(E) - S'(E) = k_B\log\left(\dfrac{\Delta E}{\hbar\omega}\right)$ が成立れば 状態密度は $\Omega(E) = \dfrac{W_N(M)}{\hbar\omega}$ である.

⑭ とじこめられた粒子.

$p = \frac{2\pi\hbar}{L} n$　($n = 1, 2, 3, \cdots$) である.

↓

$\varepsilon = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} n^2$　,　$\Omega(\varepsilon) = \frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2m\varepsilon}$ である

↓

多体粒子系の場合

$p_i = \frac{2\pi\hbar}{L} n_i$ ($n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$) であり,　$E = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2$ である.

$\Omega(E) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^N \div V_{3N}(\sqrt{2mE})$ である

理想気体の速度分布則に関して.

グループlに属する量子状態の数 $= M_l$. エネルギー E_l. 与ある分子の数 N_l ($N_1, N_2, N_3, \cdots$) が指定された分子分布の数

$\vdots$
$\}N_2$ 2
$\}N_1$ 1

$\therefore \sum_l N_l = N$　,　全エネルギーは $\sum_l E_l N_l = E$ である

グループ1には M_1 個の量子状態がある N_1 個が分布している.

分子1 → M_1 通り $\cdots$　⇒ グループ1は $M_1^{N_1}$ 通りある

箱の M_1

$\circ\circ\circ\cdots \to N_1$

$\frac{N_1}{M_1} \ll 1$ とすれば重複がなくなる

↓

$\frac{M_1^{N_1}}{N_1!}$ 通りだけある　　$\therefore W = \prod_l \frac{M_l^{N_l}}{N_l!}$

$$S(N_1, N_2, \cdots) = k_B \log W(N_1, N_2, \cdots) = k_B \sum_l N_l\left(\log \frac{M_l}{N_l} + 1\right)$$

$$= k_B \log \prod_l \frac{M_l^{N_l}}{N_l!} = k_B \sum_l \log \frac{M_l^{N_l}}{N_l!} = k_B \sum_l \{N_l \log M_l - \log N_l!\}$$

$\log N_l! \approx N_l(\log N_l - 1)$ Stirling's method

$$= k_B \sum_l N_l(\log M_l - (\log N_l - 1)) = \underline{k_B \sum_l N_l\left(\log \frac{M_l}{N_l} + 1\right)}$$

熱平衡状態:　$u = f(x, y)$. の条件: $g(x, y) = \mathrm{const}$ という条件の下.

$\tilde{u} = f(x, y) - \alpha g(x, y)$

$\tilde{S} = k_B \sum_l N_l\left(\log \frac{M_l}{N_l} + 1\right) - a\sum_l N_l - b\sum_l E_l N_l$ $= 0$ となる分布で考える

$\therefore \dfrac{\partial S}{\partial n_l} = k_B \left(\log \dfrac{n_l}{N_l} \cancel{+1}\right) + k_B \cancel{N_l \cdot \left(-\dfrac{1}{n_l}\right)} - a - b E_l = 0$ が成立することが分かる.

$= k_B \log \dfrac{n_l}{N_l} - a - b E_l = 0 \quad \therefore \dfrac{n_l}{N_l} = \exp\left(\dfrac{a + b E_l}{k_B}\right)$

これらを

$\sum_l N_l \exp\left(\dfrac{a+bE_l}{k_B}\right) = N.\quad \sum_l N_l \exp\left(\dfrac{a+bE_l}{k_B}\right) \cdot E_l = E$ という a, b の関数となる

$S = k_B \left\{ \sum_l N_l e^{-a-\beta E_l} \cdot \underbrace{\left(\log e^{-\alpha-\beta E_l} + 1\right)}_{= \left(-\alpha-\beta E_l + 1\right)} = k_B \left\{ (1+\alpha) N + \beta E \right) \right.$ である

$\Downarrow$

グループ l に属する量子状態を i として. i を占める平均分子数を $\bar{n}_i$ とすれば, $\varepsilon_i = E_l$ として良く.

$\bar{n}_i = \exp\left(-\alpha - \dfrac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \Rightarrow \bar{n}_i = e^{-\alpha - \frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$ であり. $\sum_i \bar{n}_i = N$ である.

Boltzmann distribution という.