講義資料

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=statistics

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター　神谷利夫

物質理工学院材料系　久保田 雄太

第4回第2部　古典統計力学の応用と問題

ー Gibbsのパラドックス ー

単原子分子 理想気体

統計分布関数から物理量を求める方法

1. E_i を計算
2. Z を計算
3. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r},\mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r},\mathbf{p}) \mathbf{drdp}$$

平均エネルギーの例: $E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r},\mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r},\mathbf{p}) \mathbf{drdp}$

4. 分配関数の微分として物理量を導出

平均エネルギー　　$E = -N \dfrac{d \ln Z}{d(1/k_B T)}$

(平均) 粒子数 $\langle N \rangle$　　$\dfrac{dZ}{dE_i} = -\dfrac{1}{k_B T} \sum \exp(-E_i/k_B T) = -\dfrac{1}{k_B T} \langle N \rangle$

5. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

Helmholtzエネルギー　$F = -N k_B T \ln Z$

体積弾性率 B_V: $F = F_0 + (1/2) B_V (V/V_0)^2 \Rightarrow B_V = \dfrac{d^2 F}{d(V/V_0)^2}$

独立な自由度の分配関数: 2自由度 × 2状態の例

例: 粒子が独立な2つの自由度 $i = t, v$ を持つ: $E_{tot} = E_t + E_v$ (独立の条件)

t, vが2つずつの状態を持つ場合の、すべての状態の組み合わせ:

$$E_{t1,v1} = E_{t1} + E_{v1}$$
$$E_{t1,v2} = E_{t1} + E_{v2}$$
$$E_{t2,v1} = E_{t2} + E_{v1}$$
$$E_{t2,v2} = E_{t2} + E_{v2}$$

$$Z_{tot} = \Sigma_{\text{全ての状態}} \exp(-\beta E_{tot})$$
$$= \exp(-\beta(E_{t1} + E_{v1})) + \exp(-\beta(E_{t1} + E_{v2})) + \exp(-\beta(E_{t2} + E_{v1})) + \exp(-\beta(E_{t2} + E_{v2}))$$
$$= [\exp(-\beta E_{t1}) + \exp(-\beta E_{t2})][\exp(-\beta E_{v1}) + \exp(-\beta E_{v2})]$$
$$= Z_t Z_v$$

もう少し一般化した式で書くと・・・

$$Z_{tot} = \Sigma_{s1}\, \Sigma_{s2}\ \exp[-\beta e_1^{(s1)}] \exp[-\beta e_2^{(s2)}]$$
$$= \Sigma_{s1} \exp[-\beta e_1^{(s1)}]\ (\Sigma_{s2} \exp[-\beta e_2^{(s2)}])$$
$$= (\Sigma_{s1} \exp[-\beta e_1^{(s1)}])\,(\Sigma_{s2} \exp[-\beta e_2^{(s2)}]) = \mathbf{Z_1 Z_2}$$

分配関数の乗法原理: 全分配関数は独立な自由度の分配関数の積に等しい

N個の単原子分子理想気体: 分配関数の乗法原理

各分子が$\{s_1, s_2, \cdots\}$の状態をとっているときの全エネルギー: $\boldsymbol{E_{tot}^{\{s_p\}} = \sum_{p=1}^{N} e_p^{(s_p)}}$

系の全分配関数:

$$Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \exp\left(-\beta E_{tot}^{\{s_p\}}\right) = \sum_{\{s_p\}} \exp\left(-\beta \sum_{p=1}^{N} e_p^{(s_p)}\right) = \sum_{\{s_p\}} \prod_i \exp\left(-\beta e_i^{(s_p)}\right)$$

$\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和を $\sum_{\{s_p\}} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3 \cdots}$ と書いた

$$Z_{tot} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3 \cdots} \prod_i \exp\left(-\beta e_i^{(s_p)}\right)$$

s_1の和は $i = 1$, s_2 の和は $i = 2$ の指数項にしかかからないので、

$$Z_{tot} = \prod_i \left(\sum_{s_i} \exp\left(-\beta e_i^{(s_p)}\right) \right)$$

1分子の分配関数はすべての分子で同じなので、$\boldsymbol{Z_1 = \sum_{s_p} \exp\left(-\beta e_i^{(s_p)}\right)}$ として、

$Z_{tot} = \prod_i Z_1 = {Z_1}^N$**: 1つの粒子について Z_1 を計算すればいい**

$\sum_{\{s_p\}}$ の計算: ${N_{\text{state}}}^N$ の和 => Z_1の計算: N_{state} の和

単原子分子理想気体 1分子 の分配関数 Z_1

1粒子の運動エネルギー : $e_i = \frac{{p_i}^2}{2m}$

1粒子の分配関数 : $Z_1 = \sum_i \exp(-\beta e_i)$

e_i は連続関数なので和を積分に変換する必要があるが、

和 (要素の数) を積分 (体積) に変換するには位相空間の細胞の体積v_μが必要

$$\int \quad dxdydzdp_x dp_y dp_z \equiv v_\mu \sum_i$$

連続変数の分配関数: 細胞の体積 v_μ の問題

古典統計力学:

$\sum_i$ は $\frac{1}{v_\mu}\int dxdydzdp_xdp_ydp_z$ で置き換える

問題: v_μ がわからない

=> 古典統計力学では決められないので、

問題がない範囲で議論を進めます

参考: 量子統計力学で解決する

量子統計: $\sum_i$ は量子状態毎の和。

１つの状態は位相空間の体積 h^3 を占める

$\sum_i$ は $\frac{1}{h^3}\int dxdydzdp_xdp_ydp_z$ で置き換える

単原子分子理想気体 1分子 の分配関数 Z_1

1粒子の運動エネルギー: $e = \dfrac{p^2}{2m}$

1粒子の分配関数　　: Z_1

$$Z_1 = \sum_i \exp(-\beta e_i) = \frac{1}{v_\mu} \int \exp\left(-\frac{{p_x}^2+{p_y}^2+{p_z}^2}{2mk_BT}\right) dxdydzdp_xdp_ydp_z \qquad \text{(古典統計)}$$

$$= \frac{1}{v_\mu} \int dxdydz \int \exp\left(-\frac{{p_x}^2+{p_y}^2+{p_z}^2}{2mk_BT}\right) dp_xdp_ydp_z$$

$$Z_1 = \frac{V}{v_\mu}(2\pi mk_BT)^{3/2}$$

N粒子系の全分配関数: $Z_{tot} = {Z_1}^N = \dfrac{V^N(2\pi mk_BT)^{3N/2}}{{v_\mu}^N}$

単原子分子理想気体のHelmholtzエネルギー

N粒子系の全分配関数: $\boldsymbol{Z_{tot} = {Z_1}^N = \left(\frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{\nu_\mu}\right)^N}$

Helmholtzエネルギー: nモルの場合 $(N = nN_A, k_B N = nR)$

$$F = -k_B T \ln {Z_1}^N = -nRT \ln \left(\frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{\nu_\mu}\right)$$

$$= -nRT \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{{\nu_\mu}^{2/3}}\right)\right]$$

$$=> p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = nRT \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{nRT}{V}$$ (状態方程式)

注: 細胞の体積 ν_μ は p などの値には影響しない

単原子分子理想気体 1分子のエネルギー期待値

$$Z_1 = \int \exp(-\beta e)\, d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{p} = \frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{\nu_\mu} = V\left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3/2}$$

$$\langle \boldsymbol{e} \rangle = \frac{\int e \exp(-\beta e) d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{p}}{\int \exp(-\beta e) d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{p}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

- $= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3/2}\right] = \frac{3}{2}\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2\beta}$

※ $\langle \boldsymbol{e} \rangle = \frac{3}{2} \boldsymbol{k_B T}$

1自由度あたりの運動エネルギーの平均値

$$\langle e \rangle = \left\langle \frac{p_x{}^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_y{}^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_z{}^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\left\langle \frac{\boldsymbol{p_x}^2}{\boldsymbol{2m}} \right\rangle = \left\langle \frac{\boldsymbol{p_y}^2}{\boldsymbol{2m}} \right\rangle = \left\langle \frac{\boldsymbol{p_z}^2}{\boldsymbol{2m}} \right\rangle = \frac{\boldsymbol{k_B T}}{\boldsymbol{2}}$$ **エネルギーの等分配則**

ここまで導出してきたボルツマン分布の問題

エントロピーが示量性量になっていない

解決:

- 「同種の粒子を区別してはいけない」

  => 分配関数の修正

単原子分子理想気体: Gibbsのパラドックス

$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots n_i!\ldots}$ とすると、理想気体の

Helmholtzエネルギー : $F = -Nk_BT\left[\frac{3}{2}\ln\left(V\frac{2\pi m}{\beta v_\mu{}^{2/3}}\right)\right]$

エントロピー : $\frac{3}{2}Nk_B + Nk_B\ln\left[V\left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu{}^{2/3}}\right)^{3/2}\right]$

が示量性量にならなくなる。

ある粒子$N/2$ 個ずつが体積 $V/2$ の部屋に入れられ、仕切りがある場合を考える。

各粒子が占める体積は $V/2$ なので

$$S = 2\left[\frac{3}{2}\frac{N}{2}k_B + \frac{N}{2}k_B\ln\left\{\frac{V}{2}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}\right\}\right]$$

$N/2$ $V/2$	$N/2$ $V/2$

仕切りを取ると、N個の粒子が V の体積をとるので、

$$S = \left[\frac{3}{2}Nk_B + Nk_B\ln\left\{V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}\right\}\right]$$

$N,\ V$

となる。部屋にあった粒子が同じ種類であれば全エントロピーは変わらないはず
だが、このSの式を使うと $Nk_B\ln 2$ だけエントロピーが変化し、矛盾する。

§5.1 古典分配関数の修正

直観的な考え方： 同じにつくられたボールも別々の個体として区別できる

同じ種類の原子でも、別々の個体として区別するべきだろう

Gibbsのパラドックスを修正するために:

同じ種類の原子は区別できないとして配置数を数える必要がある

今までのBoltzmann分布の導出の問題点：

同種の粒子を区別できるとして微視的状態を扱っている

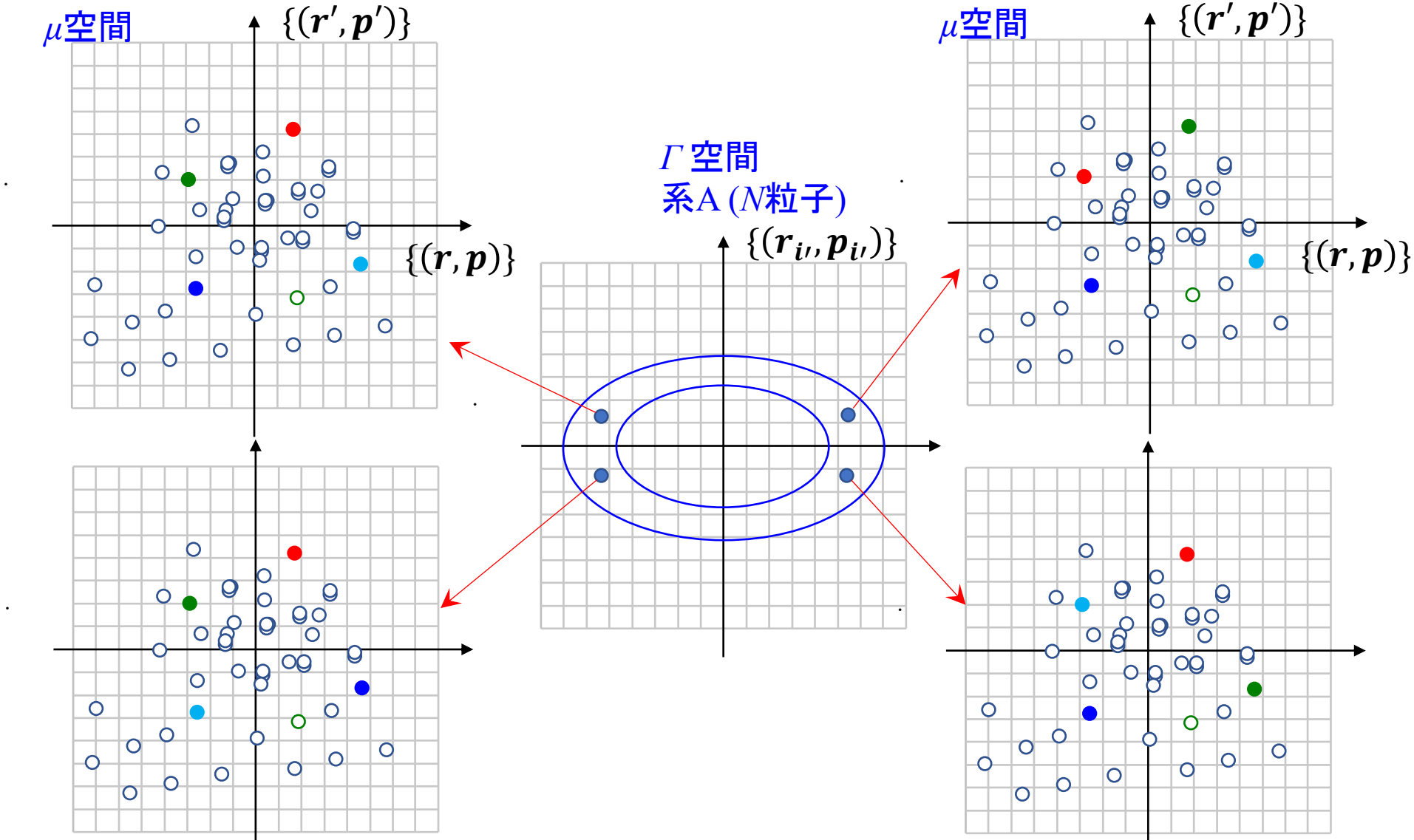
例: 2粒子 $(r_1, p_1), (r_2, p_2)$ の位相空間 (r_1, p_1, r_2, p_2) を考える

$(r_1, p_1, r_2, p_2) = (r_a, p_a, r_b, p_b)$ と (r_b, p_b, r_a, p_a) を

別の状態と考えている

ここまで導出してきた分配関数の修正: 何を数えすぎているのか

N個の同種の粒子のΓ空間: 粒子に番号を付けて区別している
=> Γ空間中には、粒子を入れ替えても同じ微視的状態 (下の4つのμ空間) の点がある



Gibbsのパラドックス：固定した色配置を何通りと数えるか

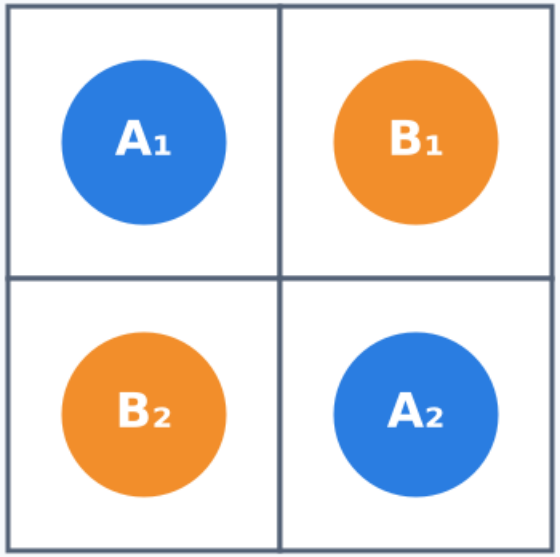
青2個・橙2個の位置は固定し、同種原子の番号だけを交換する

A原子　B原子

番号を振る

粒子番号まで区別する

色配置は固定し、A_1, A_2, B_1, B_2 の交換を数える



W（番号付き）= 2! × 2! = 4

青の入替え2通り × 橙の入替え2通り

この同じ色配置が
番号付きでは4通り

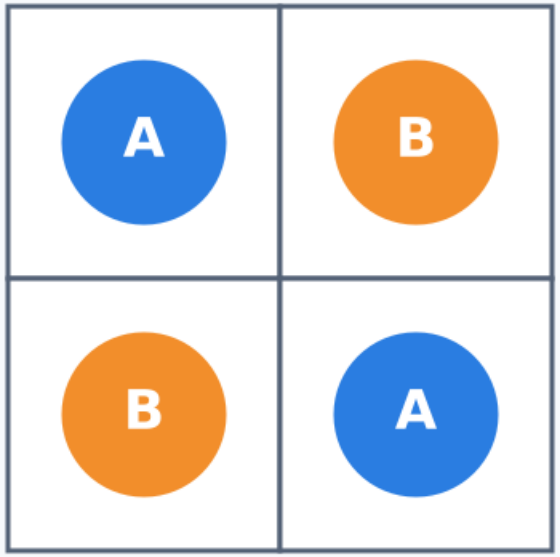
$A_1 \leftrightarrow A_2$、$B_1 \leftrightarrow B_2$ の交換で
重複して数えられている

同種粒子の番号を消す

番号を振らない

占有配置だけを区別する

同種原子の交換を同じ「物理的な状態」とみなす



W（占有配置）= 1

この青・橙の配置そのものは1状態

同種粒子の交換は、新しい物理状態を作らない。

したがって W = W（番号付き） / (2! × 2!) = 4 / 4 = 1

§ 5.1　古典分配関数の修正

配置数: $W = \dfrac{N!}{n_1! \cdots n_i! \cdots}$

N粒子系の分配関数 $Z_N = \sum_i \exp\left(-\dfrac{e_i}{k_B T}\right) = \dfrac{1}{{\nu_\mu}^N} \prod_i \int \exp\left(-\dfrac{e_i}{k_B T}\right) d\boldsymbol{r}_i \, d\boldsymbol{p}_i$

微視的状態の和を取る際には、
(粒子を区別できない) 同じ状態を省いて和を取れば問題なかったはず。

しかし積分で置き換えた時点で、**同種の粒子が区別できないことによる「同一の微視的状態」を数えすぎている。**

=> 粒子の入れ替え $N!$ だけ Z_N を重複して数えているので修正する

§ 5.1 古典分配関数の修正

粒子を区別できるとする場合: 分配関数 $Z_N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3N/2}$

$$F = -k_B T \ln Z_N = -Nk_B T \left[\ln\left\{V\left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3/2}\right\}\right] = U - TS = \frac{3}{2}Nk_B T - TS$$

$S = \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B \ln\left\{V\left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3/2}\right\}$: 示量性量にならない

粒子を区別できないとする場合: Wや Z^N を $N!$ で割る必要がある

分配関数 $Z_N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3N/2} / N!$

$$F = -k_B T \ln\left(\frac{Z^N}{N!}\right) \cong -Nk_B T \ln\left\{V\left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{\frac{3}{2}}\right\} + k_B TN\ln N - k_B TN$$

$$\cong -Nk_B T \ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3/2}\right\}$$

$S = \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B \ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3/2}\right\}$: $V \Rightarrow V/N$ と修正され、S は示量性量となっている (Nに比例)

修正した配置数 $W' = W/N!$ は“数”ではない？

修正Boltzmann分布においてはΓ空間における配置数を

$$W' = \frac{W}{N!} = \frac{1}{n_1!n_2!\ldots n_i!\ldots}$$

と修正したが、W'は自然数でない値 (1より小さい) となっている:

- 等確率の原理は「出現確率は $\nu_\mu W'$ に比例する」と言っているだけ
- この比例係数を求めるために便利なので「数を数えた」
- W, W' は整数である必要はない。

注: Γ空間中には等価な点が $N!$個あるので、Γ空間全体で和を取れば、

$\sum W' = N!\,W = \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots n_i!}$ であり、全配置数は整数

修正したW, Zから計算したエントロピー: 同種分子と異種分子の違い

N個の分子が体積Vの2つの箱に仕切られた状態では

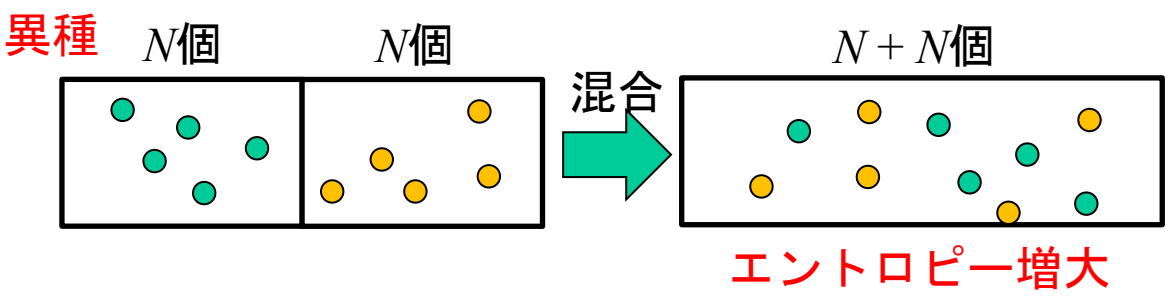
$$S = 2\left[\frac{3}{2}Nk_B + Nk_B \ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3/2}\right\}\right]$$

1. それぞれの部屋の気体が異種類の場合

仕切りを外すと、それぞれのN個ずつの分子が体積 $2V$ を満たす

$$S = \left[\frac{3}{2}2Nk_B + 2Nk_B \ln\left\{\frac{2V}{N}\left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3/2}\right\}\right]$$

となり、エントロピーは増大する



2. それぞれの部屋の気体が同種類の場合

仕切りを外すと、$2N$個の分子が体積 $2V$ を満たすことになるので、

$$S = \left[\frac{3}{2}2Nk_B + 2Nk_B \ln\left\{\frac{2V}{2N}\left(\frac{2\pi m}{\beta \nu_\mu{}^{2/3}}\right)^{3/2}\right\}\right]$$

と、エントロピーは変わらない。

