

# 統計力学 I 演習問題 III

1. 単原子理想気体をミクロカノニカルな考え方で考えてみる。原子の質量を  $m$  とする。
  - (a) 系全体の内部エネルギーが  $E \sim E + \Delta E$  の間にあるような  $6N$  次元の位相空間の体積  $\Delta\Omega$  を求めよ。
  - (b) 位相空間で  $h^{3N}$  毎に 1 つの微視的状態があるとして、系全体のエネルギーが  $E \sim E + \Delta E$  の間にある状態の数  $W(E)\Delta E$  を求めよ。このとき、 $N$  個の粒子が互いに区別出来ないことに注意せよ。
  - (c) エントロピー  $S = k_B \ln W(E)$  をエネルギー  $E$  の関数として求め、これから温度と内部エネルギー  $E$  の関係を求めよ。
2.  $s$  種類の原子からなる合金の結晶を考える。原子間の相互作用や運動は考えないものとし、同種の原子は区別できないものとする。 $s$  種類の原子  $A_i$  ( $i = 1, \dots, s$ ) がそれぞれ  $N_i$  個ずつ並んでいて、格子点の総数が  $N = \sum_{i=1}^s N_i$  とする。
  - (a)  $N_i$  ( $i = 1, \dots, s$ ) が与えられたとき、これらの原子を結晶格子上に並べる並べ方の数  $W$  を求めよ。
  - (b)  $N_i \gg 1$  として、エントロピー  $S = k_B \ln W$  を求めよ。また、原子  $A_i$  の濃度を  $c_i = N_i/N$  とするとき、 $S$  を  $N$  と  $c_i$  ( $i = 1, \dots, s$ ) を用いて表せ。
  - (c)  $s = 2$  のとき、 $S/N$  を  $c_1 = c$  の関数として図示せよ。 $S$  の最大値・最小値とそれを与える  $c$  の値を求めよ。また、その物理的意味を説明せよ。
  - (d) 一般の  $s$  に対し、 $S$  の最大値・最小値とそれを与える  $c_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) を求めよ。
3. (a) 分配関数  $Z$  はエネルギー  $E$  についての積分

$$Z(T, V) = \int dE e^{-\beta(E - TS(E, V))}$$

によって表される。(積分範囲は  $E$  の取り得るすべての値にわたるのであえて明記しない。) 被積分関数の  $E$  についての最大値を与える  $E$  が温度  $T$  と体積  $V$  をきめたときの内部エネルギーの期待値  $U$  を与える事に注意し、

$$\left. \frac{\partial S(U, V)}{\partial U} \right|_V = \frac{1}{T}, \quad \left. \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \right|_V = -\frac{1}{C_V T^2}$$

が成り立つことを示せ。ここで  $S(E, V)$  はエネルギー  $E$  と体積  $V$  の関数としてのエントロピー、 $C_V$  は定積熱容量である。

- (b)  $E - TS(E, V)$  を  $E = U$  のまわりで 2 次までテーラー展開することにより

$$Z \simeq \exp(-\beta(U - TS(U))) \sqrt{2\pi C_V k_B T}$$

を示せ。

- (c) 前問の結果と、そこに表れる物理量の  $N$  依存性を考慮し

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{-k_B T \ln Z}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{U - TS(U)}{N}$$

を確認せよ。

(d) エネルギーの揺らぎ (分散) を

$$\langle (E - U)^2 \rangle = \frac{\int dE (E - U)^2 e^{-\beta(E - TS(E))}}{\int dE e^{-\beta(E - TS(E))}}$$

と表し、(b) と同じテーラー展開をするとき  $\langle (E - U)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$  を示せ。

4. 単原子理想気体について

(a) カノニカル分布を用いて、一つ一つの原子の速度が Maxwell-Boltzmann の速度分布関数

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = C \exp \left[ -\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_x dv_y dv_z$$

に従って分布していることを示し、 $C$  を定めよ。(  $m$  は原子の質量、 $T$  は温度、 $k_B$  はボルツマン定数、 $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$  は原子の速度の各成分が  $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$  の範囲にある確率である )

(b)  $g(v)dv$  を原子の速度の絶対値が  $v \sim v + dv$  の範囲にある確率であるとするとき、 $g(v)$  を求めよ。

(c)  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  を求めよ。また、確率密度  $g(v)$  が最大になる  $v$  を求めよ。

(d)  $g(v)$  の  $v$  依存性の概略を図示せよ。

5. 巨視的な量子力学系のハミルトニアンを  $\mathcal{H}$  と表すとき、

(a) 分配関数は  $Z = \text{Tr} \exp(-\beta \mathcal{H})$  と表されることを示せ。

(b) 演算子 (密度行列と呼ばれる)  $\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}}$  を定義すると、カノニカル分布での物理量  $A$  の期待値は  $\langle A \rangle = \text{Tr} \rho A$  と表されることを示せ。

6. (\*) 次の熱力学的関係式をカノニカル分布を用いて統計力学の立場から導け。ただし、 $Z$  は分配関数、Helmholtz の自由エネルギー  $F = -k_B T \ln Z$ 、内部エネルギー  $U$ 、エントロピー  $S$ 、圧力  $p$ 、体積  $V$  とする。

$$(a) U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \Big|_{V,N}, \quad (b) S = - \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V,N}, \quad (c) p = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N}$$

7. (\*)  $N$  個の質量  $m$  の自由な単原子分子が体積  $V$  の箱の中に閉じこめられて温度  $T$  の熱平衡状態にある。この系について次の問に答えよ。また、粒子は古典力学に従う質点と考えてよいとする。

(a) ハミルトニアンを書き、分配関数  $Z$  を求めよ。

(b) この系の内部エネルギー  $U$ 、自由エネルギー  $F$ 、圧力  $p$ 、エントロピー  $S$ 、定積熱容量  $C_V$  を求めよ。

8.  $N$  個の質量  $m$ 、電荷  $q$  の単原子荷電粒子 (点電荷と見なしてよい) が体積  $V$  の箱の中に閉じこめられて温度  $T$  の熱平衡状態にある。 $i$  番目の粒子と  $j$  番目の粒子の間の相互作用のポテンシャルは  $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  とし粒子は古典力学に従うとする。この系がベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  で表される磁場の中にあるときの、ハミルトニアンを書き、粒子間の相互作用の形によらず、分配関数が磁場に依存しないことを示せ。この結果からどんな物理的な結論が導けるか。( ヒント : 変数変換  $\mathbf{p}_i - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \rightarrow \mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i, (i = 1, \dots, N)$  を行う。この変換のヤコビアンが 1 であることを示せ。)