61908697 佐々木良輔

(1)

1 次元の場合

粒子 i の運動量を p_i $(i = 1, 2, \ldots, N)$ とすると微視的状態 ν のときのエネルギー E_ν は

$$E_\nu = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \tag{1}$$

したがって分配関数 Z は考えている空間の体積 (長さ) を L とすると

$$\begin{aligned} Z = \sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta E_\nu} &= \frac{2^N}{h^N N!} \int \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}p_N \int \mathrm{d}r_1 \cdots \mathrm{d}r_N \ \mathrm{e}^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \\ &= \frac{2^N}{h^N N!} L^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p \ \mathrm{e}^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^N \\ &= \frac{2^N}{h^N N!} L^N \left(2\pi m k_B T\right)^{\frac{N}{2}} \end{aligned} \tag{2}$$

2 行目から 3 行目にかけてガウス積分を用いた. したがって自由エネルギー F は

$$\begin{aligned} F = -k_B T \log Z &= -k_B T N \log \left(\frac{2L}{h} \sqrt{2\pi m k_B T} \right) + k_B T \log N! \\ &= -k_B T N \log \left(\frac{2L}{h} \sqrt{2\pi m k_B T} \right) + k_B T (N \log N - N) \\ &= -k_B T N \log \left(\frac{2L}{Nh} \sqrt{2\pi m k_B T} \mathrm{e} \right) \end{aligned} \tag{3}$$

1 行目から 2 行目にかけて Stirling の近似を用いた. ここで熱力学の関係式 $P = -\partial F / \partial V$ から

$$P = \frac{N k_B T}{L} \tag{4}$$

これは状態方程式である. また内部エネルギー $U = \partial(\beta F)/\partial \beta$ から

$$\begin{aligned} U &= \frac{\partial}{\partial \beta} \beta \left(-\frac{N}{\beta} \log \left(\frac{2L}{Nh} \sqrt{2\pi m \frac{1}{\beta} \mathrm{e}} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2} N k_B T \end{aligned} \tag{5}$$

これはエネルギー等分配則である.

2 次元の場合

1 次元の場合において $\boldsymbol{p} = (p_x, p_y)$ とすると分配関数 Z は, 空間の体積 (面積)S をもちいて

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{2^N}{h^{2N} N!} S^N \left(\int \mathrm{d}\boldsymbol{p} \ \mathrm{e}^{-\beta \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}} \right)^N \\
&= \frac{2^N}{h^{2N} N!} S^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_x \ \mathrm{e}^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_y \ \mathrm{e}^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} \right)^N \\
&= \frac{2^N}{h^{2N} N!} S^N \left(2\pi m k_B T \right)^N
\end{aligned}
\tag{6}
$$

したがって自由エネルギー F は (3) と同様に

$$
F = -k_B T N \log \left(\frac{2S}{Nh^2} 2\pi m k_B T e \right) \tag{7}
$$

よって状態方程式, エネルギー等分配則はそれぞれ

$$
\begin{aligned}
P &= -\frac{\partial F}{\partial S} \\
&= \frac{N k_B T}{S}
\end{aligned}
\tag{8}
$$

$$
\begin{aligned}
U &= \frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} \\
&= N k_B T
\end{aligned}
\tag{9}
$$

(2)

微視的状態を ν と, 粒子 i のエネルギーを $\epsilon_i = 0, \varepsilon$ とするとエネルギー E_ν は

$$E_\nu = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \tag{10}$$

したがって分配関数 Z は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\epsilon_1} \sum_{\epsilon_2} \cdots \sum_{\epsilon_N} \mathrm{e}^{-\beta \sum_i \epsilon_i} \\ &= \sum_{\epsilon_1} \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_1} \sum_{\epsilon_2} \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_2} \cdots \sum_{\epsilon_N} \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_N} \\ &= (1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon})^N \end{aligned} \tag{11}$$

また自由エネルギー F は

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \tag{12}$$

$$= -\frac{1}{\beta} N \log(1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}) \tag{13}$$

ここで高分子の長さ l は微視的状態 ν においてエネルギー ε にある粒子の数を n_ν とすると $l = an_\nu$ である. また $E_\nu = \varepsilon n_\nu$ なので l の期待値は状態が ν にある確率 p_ν を用いて

$$\begin{aligned} \langle l \rangle &= \sum_\nu p_\nu a n_\nu \\ &= \sum_\nu \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta E_\nu} a \frac{E_\nu}{\varepsilon} \\ &= \frac{a}{\varepsilon} \frac{\sum_\nu E_\nu \mathrm{e}^{-\beta E_\nu}}{Z} \\ &= -\frac{a}{\varepsilon} \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta E_\nu} \\ &= -\frac{a}{\varepsilon} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= \frac{a}{\varepsilon} \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \\ &= \frac{Na}{1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}} = \frac{Na}{1 + \mathrm{e}^{-\varepsilon/k_B T}} \end{aligned} \tag{14}$$

(3)

エネルギーが $\varepsilon,\ 0,\ -\varepsilon$ を取る粒子の数を $n_+,\ n_0,\ n_-$ とする．このとき粒子のエネルギーが $\epsilon_i = \varepsilon,\ 0,\ -\varepsilon$ を取る確率はそれぞれの期待値を用いて

$$p_i = \frac{\langle n_i \rangle}{N} \tag{15}$$

このときエントロピー S は

$$S = -Nk_B \sum_i p_i \log p_i \tag{16}$$

となる. またエネルギー E, 粒子数 N について

$$\sum_i \epsilon_i N p_i = \langle E \rangle \tag{17}$$

$$\sum_i N p_i = N \tag{18}$$

が成り立つ. 粒子数の期待値が一定になるとき, 熱平衡状態にあるべきなので S は極大になる．したがって S を極大にする粒子数をラグランジュの未定定数法から求める. ラグランジアン L は

$$\begin{aligned} L &= S + aE + bN \\ &= -Nk_B \sum_i p_i \log p_i + a \sum_i \epsilon_i N p_i + b \sum_i N p_i \end{aligned} \tag{19}$$

ここでエントロピーが極大となる条件は各 p_i について

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial L}{\partial p_i} \\ 0 &= -k_B N \log p_i - k_B N + a\epsilon_i N + bN \end{aligned} \tag{20}$$

すなわち

$$\begin{cases} p_+ = \exp\left(-1 + \dfrac{a}{k_B} + \dfrac{b\varepsilon}{k_B}\right) \\ p_0 = \exp\left(-1 + \dfrac{a}{k_B}\right) \\ p_- = \exp\left(-1 + \dfrac{a}{k_B} - \dfrac{b\varepsilon}{k_B}\right) \end{cases} \tag{21}$$

したがって

$$p_0^2 = p_+ p_- \tag{22}$$

となる. 両辺に N^2 をかければ (15) 式から

$$\langle n_0 \rangle^2 = \langle n_+ \rangle \langle n_- \rangle \tag{23}$$

ここでエネルギーは

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= \varepsilon(\langle n_+\rangle - \langle n_-\rangle)\\ &= N\varepsilon\frac{\langle n_+\rangle - \langle n_-\rangle}{\langle n_+\rangle + \langle n_0\rangle + \langle n_-\rangle}\\ &= N\varepsilon\frac{\frac{\langle n_+\rangle}{\langle n_0\rangle} - \frac{\langle n_-\rangle}{\langle n_0\rangle}}{\frac{\langle n_+\rangle}{\langle n_0\rangle} + 1 + \frac{\langle n_-\rangle}{\langle n_0\rangle}}\end{aligned} \tag{24}$$

ここで $r = \langle n_+\rangle/\langle n_0\rangle$ を用いる. ただし (23) 式から

$$r^{-1} = \frac{\langle n_0\rangle}{\langle n_+\rangle} = \frac{\langle n_-\rangle}{\langle n_0\rangle} \tag{25}$$

なので $\langle E\rangle$ は以下のようになる.

$$\langle E\rangle = N\varepsilon\frac{r - r^{-1}}{r + 1 + r^{-1}} \tag{26}$$

次に分配関数 Z, 自由エネルギー F を考える.

$$\begin{aligned}Z &= \sum_{\nu} \mathrm{e}^{-\beta\sum_i \epsilon_i}\\ &= \sum_{\epsilon_1} \mathrm{e}^{-\beta\sum_i \epsilon_1} \sum_{\epsilon_2} \mathrm{e}^{-\beta\sum_i \epsilon_2} \cdots \sum_{\epsilon_N} \mathrm{e}^{-\beta\sum_i \epsilon_N}\\ &= (\mathrm{e}^{\beta\varepsilon} + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon} + 1)^N\end{aligned} \tag{27}$$

$$F = -\frac{1}{\beta} N \log(\mathrm{e}^{\beta\varepsilon} + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon} + 1) \tag{28}$$

したがって温度 T での内部エネルギーは

$$\begin{aligned}U &= \frac{\partial(\beta F)}{\partial\beta}\\ &= N\varepsilon\frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon} - \mathrm{e}^{\beta\varepsilon}}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon} + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon} + 1}\end{aligned} \tag{29}$$

これと (26) 式から

$$r = \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon} \tag{30}$$

したがって r の定義から

$$\begin{aligned}\langle n_+\rangle &= \langle n_0\rangle \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\\ \langle n_-\rangle &= \langle n_0\rangle \mathrm{e}^{\beta\varepsilon}\end{aligned} \tag{31}$$

したがって

$$\begin{aligned}N = \langle n_+\rangle + \langle n_0\rangle + \langle n_-\rangle = \langle n_0\rangle(1 + \mathrm{e}^{\beta\varepsilon} + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon})\\ \therefore \begin{cases}\langle n_0\rangle &= \frac{N}{1+\mathrm{e}^{\varepsilon/k_BT}+\mathrm{e}^{-\varepsilon/k_BT}}\\ \langle n_+\rangle &= \frac{N\mathrm{e}^{-\varepsilon/k_BT}}{1+\mathrm{e}^{\varepsilon/k_BT}+\mathrm{e}^{-\varepsilon/k_BT}}\\ \langle n_-\rangle &= \frac{N\mathrm{e}^{\varepsilon/k_BT}}{1+\mathrm{e}^{\varepsilon/k_BT}+\mathrm{e}^{-\varepsilon/k_BT}}\end{cases}\end{aligned} \tag{32}$$