統計力学1 第5回練習問題

1. カノニカル分布について、無限温度 ($\beta = 0$) の場合の分布を求めよ。(x を状態とし、エネルギー $\epsilon(x) = E$ の状態数を Ω_E として、それを用いて表せ。)

2. (1) で導いた無限温度の分布から $\epsilon(x)$ についてのキュムラント生成関数 $C_\epsilon(-\beta)$ を求めよ。また第二回の確認テストと同様に、新たに $-\beta$ によって指定される分布関数を定義して、それがカノニカル分布になっている事を確認せよ。さらにそれを用いてキュムラント生成関数を表せ。(また新たに定義した分布の分配関数を用いて表してみよ。)

3. (2) で求めたキュムラント生成関数・分配関数を用いて、(β を逆温度とした時、) カノニカル分布におけるエネルギー期待値及び熱容量 ($\partial < \epsilon > /\partial T$、定積比熱ともいう。) をキュムラント生成関数の ($\beta = 0$ を代入しない) 微分の形を用いて表せ。また、熱容量が正の値であることを示せ。

4. 第3回の問題と同じく、L*L*L の立方体の中の N 個の自由粒子が平衡状態でカノニカル分布になっている時、(シュレディンガー方程式の結果から状態密度、エネルギー固有値を計算し、) 分配関数を計算してみよ。また分配関数からエネルギーの期待値、自由エネルギーを求め、熱力学的な圧力 ($P = -\partial F/\partial V$) を計算せよ。

(1) $P_{\beta=0}(\varepsilon) = \dfrac{\Omega_\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{\sum_E \Omega_E e^{-\beta E}} = \dfrac{\Omega_\varepsilon}{\sum_E \Omega_E}$

(2) $$C_\varepsilon(-\beta) = \ln\left(\sum_\varepsilon P_{\beta=0}(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon}\right)$$
$$= \ln\left[\sum_\varepsilon \Omega_\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \Big/ \left(\sum_\varepsilon \Omega_\varepsilon\right)\right]$$

βで指定される分布関数
$\hat{P}_\beta(\varepsilon) \propto \Omega_\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}$ より $\tilde{P}_\beta(\varepsilon) = \Omega_\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \Big/ \sum_E \Omega_E e^{-\beta E}$
これはカノニカル分布に他ならない。

また次を用いて. $Z_\beta = \sum_E \Omega_E e^{-\beta E}$ として.
$$C_\varepsilon(-\beta) = \ln Z_\beta - \ln Z_0$$

(3) $$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_\beta = -\frac{\partial}{\partial\beta} C_\varepsilon(-\beta)$$

$$C = \frac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial\beta} = \frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}C_\varepsilon(-\beta)$$
$$= \frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln Z_\beta$$

キュムラント生成関数は下に凸であるから
$$\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}C_\varepsilon(-\beta) = \frac{\partial^2}{\partial(-\beta)^2}C_\varepsilon(-\beta) \geq 0$$ よって $C \geq 0$

(4) 1粒子あたりの分配関数 z_0 は

$$z_0 = \sum_{p} \exp\left[-\frac{p^2}{2m}\right] \simeq \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \int_0^\infty dp\, p^2 \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right]$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} V.$$

$$\left(\int_0^\infty dx\, x^2 \exp[-\alpha x^2] = -\frac{\partial}{\partial\alpha} \int_0^\infty dx \exp[-\alpha x^2] = -\frac{\partial}{\partial\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\, \frac{1}{2} = \frac{1}{4} \alpha^{-\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \right)$$

よって粒子は区別しないとして希薄極限を考えると.

$$Z = \frac{V^N}{N!} \cdot \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}N}$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \frac{3}{2}\frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \simeq -\frac{N}{\beta} \left[\ln\left\{\frac{V}{N} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\right\} + 1 \right]$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{N}{\beta V} = \frac{N k_B T}{V}$$

//