統計力学1 第6回練習問題

ミクロカノニカル分布は、全系のエネルギーを固定しそれを制約条件とした上で、エントロピーを最大化する事で求める事が出来た。ここでは、希薄極限を取った際にミクロなエネルギー状態からこの分布を表現するとどのように表されるかを見ていきたい。

ある箱の中のN粒子の気体原子を考える。１つの粒子が取りうるエネルギー準位が L 個あり、準位 l のエネルギーを E_l とし、準位 l の状態が M_l 個あり、準位 l にいる粒子が N_l 個とする。系全体のエネルギーの和を E とすると、以下の条件を満たす。

$$\sum_{l=1}^{L} N_l = N, \quad \sum_{l=1}^{L} N_l E_l = E \tag{1}$$

全粒子の状態は $\{N_l\}_{l=1}^{L}$ で特定できるので、その状態をとる確率を $p(\{N_l\}_{l=1}^{L}) = p_n$ とすると、エントロピー $S = -k_B \sum_n p_n \log p_n$ を条件式(1)の下で最大化するように分布が決定されるとして分布を求めてみよう。

1. 希薄極限 $1 \ll N_l \ll M_l$ が各準位 l に対して成立するとする。この時、準位 l において、同じ状態に2つ以上粒子がいる状態の数は、同じ状態に高々1つの粒子がいる状態の数に対して $N_l/M_l \ll 1$ のオーダーになるので、これを無視することにすると、状態の数はどのように表せるかを書け。またその結果を用いてエントロピーを書き表せ。

$$\begin{aligned} \log W_l &\simeq \log \frac{M_l^{N_l}}{N_l!} \simeq N_l \log M_l - N_l(\log N_l - 1) = N_l(\log \frac{M_l}{N_l} + 1) \\ S &\simeq k_B \sum_l \Big(N_l(\log \frac{M_l}{N_l} + 1) \Big) \end{aligned}$$

2. Lagrangeの未定乗数法を用いてこの問題を考えたい。未定乗数 α, β を用いて、最大化するべきLagrange関数を書け。

制約条件の式(1)に対応する未定乗数をそれぞれ α, β とすると、Lagrange関数は

$$\tilde{S}(\{N_l\}, \alpha, \beta) = S(\{N_l\}) + \alpha(N - \sum_l N_l) + \beta(E - \sum_l E_l N_l)$$

3. Lagrangeの未定乗数法を用いて、$\alpha, \beta, N_l/N$ を求めよ。

最大化する $\{N_l\}$ は

$$0 = \frac{\partial \tilde{S}}{\partial N_l} = k_B \log \frac{M_l}{N_l} - \alpha - \beta E_l \quad \Leftrightarrow \quad \frac{M_l}{N_l} = \exp[\alpha + \beta E_l] \tag{2}$$

$$0 = \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \alpha} = N - \sum_l N_l \quad \Leftrightarrow \quad \sum_l N_l = \sum_l M_l e^{-\alpha - \beta E_l} = N \tag{3}$$

$$0 = \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \beta} = E - \sum_l E_l N_l \quad \Leftrightarrow \quad \sum_l N_l E_l = \sum_l M_l E_l e^{-\alpha - \beta E_l} = E \tag{4}$$

を満たす。式 (2) と問 1 の結果を用いて、

$$N_l = M_l e^{-\alpha-\beta E_l}, \quad \log\Big(\frac{M_l}{N_l}\Big) = \alpha + \beta E_l \tag{5}$$

$$S(\{N_l\})/k_B = \sum_l \Big(M_l e^{-\alpha-\beta E_l}\Big)\Big(\alpha + \beta E_l + 1\Big) = (\alpha+1)N + \beta E \tag{6}$$

熱力学の結果に従って、温度 T を以下で定義出来るので、T によって β を表現できる。

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B\beta \quad \Leftrightarrow \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \tag{7}$$

4. 3 次元の L*L*L の立方体の中に閉じ込められた 1 粒子の状態密度・エネルギーを計算し、その値を用いて α, β を書き表した後に、希薄極限におけるエントロピーの表式に代入し、結果を書け。

授業での結果 (ノートの P16 参照) より 1 粒子のエネルギーを ϵ とした時の状態密度は

$$W_\epsilon \delta\epsilon = \frac{1}{4}\pi\Big(\frac{\epsilon}{E_0}\Big)^{\frac{3}{2}}\frac{\delta\epsilon}{\epsilon}, \quad E_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

これが、今回の問題の M_l に相当するものである。またマクロなエネルギーの期待値 $< E >$ は

$$< E > = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3N}{2\beta}$$

これが今回の E になる。また式 (3) より

$$\begin{aligned} Ne^\alpha &= \sum_l M_l e^{-\beta E_l} \\ &= \sum_{n_x,n_y,n_z} \exp[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)] \\ &= \frac{\pi}{4}\Big(\frac{mL^2}{\beta\pi^2\hbar^2}\Big)^{\frac{3}{2}}\int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{p}\ \tilde{p}^2 \exp\Big[-\frac{\tilde{p}^2}{2}\Big] \\ &= \Big(\frac{mL^2}{2\beta\pi\hbar^2}\Big)^{\frac{3}{2}} = \Big(\frac{m}{2\beta\pi\hbar^2}\Big)^{\frac{3}{2}}V \\ \frac{S}{k_B} &= N\Big(\log\Big[\frac{V}{N}\Big(\frac{m}{2\beta\pi\hbar^2}\Big)^{\frac{3}{2}}\Big] + \frac{5}{2}\Big) \end{aligned}$$

5. 問 4 の結果から希薄極限のエントロピーが負の値となる条件を書け。実際問題としてエントロピーは正の値をとるので、これは理論が破綻した結果である。どのような条件でどの近似が破綻するために起きる問題であるのかを考察せよ。

$$\frac{S}{k_B} < 0 \ \Leftrightarrow \ \log\Big[\frac{V}{N}\Big(\frac{m}{2\beta\pi\hbar^2}\Big)^{\frac{3}{2}}\Big] + \frac{5}{2} < 0$$

N/V が大きい時や β が大きい時 (すなわち十分低温) においてこの条件は満たされる。前者においては粒子数が体積に対して大きいため希薄極限 ($N_l \ll M_l$) が満たされない。また後者の低温極限においても、カノニカル分布によってエネルギーの小さな状態にほとんどの粒子が陥るため最低エネルギー状態の N_l に対して、またもや希薄極限 ($N_l \simeq N \ll M_l$) が満たされなくなってしまう。よって希薄極限を仮定した近似が破綻してしまうのである。