# 問題 1　統計力学: 理想気体

## 1-1

(2) 式にハミルトニアンを代入する。分配関数は位置の積分を先にやって

$$\begin{aligned} Z(T,V,N) &= \frac{V^N}{N!h^{3N}}\left(\int \mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z\, e^{-\frac{\beta\hbar^2}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\right)^N \\ &= \frac{V^N}{N!}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \end{aligned} \tag{1-1.1}$$

これより、自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -k_BT\ln Z \\ &= -Nk_BT\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)e\right] \end{aligned} \tag{1-1.2}$$

よって圧力は

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_BT}{V} \tag{1-1.3}$$

## 1-2

$1/N!$ の因子がついていないときの分配関数 $Z'$ は

$$Z' = V^N\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \tag{1-2.1}$$

より、これから得られるヘルムホルツの自由エネルギー $F'$ は

$$F' = -Nk_BT\ln\left[V\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right] \tag{1-2.2}$$

である。ヘルムホルツの自由エネルギーは示量性を持つはずだが、右辺の体積と粒子数を $\lambda$ 倍しても $F'$ が $\lambda$ 倍になっていないことから、示量性という熱力学的性質を満たしていないのがわかる。

## 1-3

エントロピーは

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}e\right] + \frac{3}{2}Nk_B = Nk_B\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}e^{5/2}\right] \tag{1-3.1}$$

$T\to 0$ では $S\to-\infty$ になり、発散するため熱力学第 3 法則に反する結果となっている。

## 1-4

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{T} &= -\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} \\ C_V &= \frac{3}{2}Nk_B \end{aligned} \tag{1-4.1}$$

## 1-5

自由粒子の波動関数は

$$\psi(x,y,z) = e^{i(k_xx+k_yy+k_zz)} \tag{1-5.1}$$

のように書け、周期境界条件

$$\psi(x+L,y,z)=\psi(x,y+L,z)=\psi(x,y,z+L)=\psi(x,y,z) \tag{1-5.2}$$

を満たさないといけないので波数は整数 $n_x, n_y, n_z$ を用いて

$$(k_x,k_y,k_z)=\frac{2\pi}{L}(n_x,n_y,n_z) \tag{1-5.3}$$

のように書ける。

## 1-6

$$\begin{aligned}\bar{N}&=\frac{1}{\Xi}\prod_k\sum_{n_k=0,1}n_k e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)n_k}=\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\beta\partial\mu}\prod_k(1+e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)})\\&=\frac{\partial}{\beta\partial\mu}\ln\Xi=\frac{\partial}{\beta\partial\mu}\sum_k\ln\Big(1+e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\Big)=\sum_k\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}+1}=\sum_k f(\varepsilon_k)\end{aligned} \tag{1-6.1}$$

## 1-7

$$\begin{aligned}N&=\sum_k e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}=\frac{V}{(2\pi)^3}e^{\beta\mu}\int\mathrm{d}^3k\,e^{-\beta\varepsilon_k}\\&=\frac{V}{2\pi^2}e^{\beta\mu}\int_0^\infty k^2\,\mathrm{d}k\,e^{-\frac{\beta\hbar^2}{2m}k^2}=\frac{V}{2\pi^2}\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2mk_BT}{\hbar^2}\right)^{3/2}e^{\beta\mu}=V\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}e^{\beta\mu}\\e^{-\beta\mu}&=\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\\\mu&=-k_BT\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right]\end{aligned} \tag{1-7.1}$$

## 1-8

エントロピーはグランドポテンシャル $J=-k_BT\ln\Xi$ を使って $S=-\partial J/\partial T$ と表せるので、

$$\begin{aligned}S&=\frac{\partial}{\partial T}\sum_k k_BT\ln\Big(1+e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\Big)\\&\simeq\frac{\partial}{\partial T}\sum_k k_BTe^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}=\frac{\partial}{\partial T}Nk_BT=k_BT\frac{\partial N}{\partial T}+Nk_B=Nk_B\left[\frac{5}{2}-\frac{\mu}{k_BT}\right]\\&\simeq-\frac{\mu}{T}N\end{aligned} \tag{1-8.1}$$

## 1-9

温度が高いときの比熱の温度特性は

$$C_V=T\frac{\partial S}{\partial T}=-\frac{\mu}{T}N-N\frac{\partial\mu}{\partial T}=-\frac{\mu}{T}N+\frac{3}{2}Nk_B+\frac{\mu}{T}N=\frac{3}{2}Nk_B \tag{1-9.1}$$

となり、古典的に扱ったときと同じ結果になる。

これとフェルミオンの比熱が低温では $T$ に比例することと併せてグラフを書ける。

## 感想

理想気体の典型問題。

最後、自由フェルミ気体の比熱の高温極限を調べるとき、$\partial\mu/\partial T$ じゃなくて、$\partial N/\partial T$ でやってしまって変な答えになってしまった。