2011 年度 統計力学 II 宿題 1 (4 月 13 日出題、21 日提出) 解答

担当: 吉森 明

[問題 1.] 粒子数を N、質量を m、i 番目の粒子の運動量を $\mathbf{p}_i$ として、今ハミルトニアン H が

$$H = \sum_{i}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \tag{1}$$

と書けている。

(a) 温度 T、体積 V、N が与えられている時、カノニカル分布から分配関数

(b) 温度 T、体積 V、化学ポテンシャル μ が与えられている時、グランドカノニカル分布から大分配関数

を求めなさい。

[解答] **カノニカル分布**

(4.20) 式に問題の H を代入すると、分配関数 $Z = Z(T, V, N)$ は、

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int\dots\int dx_1\dots dp_{Nz}\exp[-\beta\sum_{i}^{N}\frac{1}{2m}|\mathbf{p}_i|^2] && (2)\\
&= \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\prod_{i}\int\dots\int dx_i\dots dp_{iz}\exp[-\beta\frac{1}{2m}|\mathbf{p}_i|^2] && (3)\\
&= \frac{1}{N!}\left(\frac{1}{h^3}\int\dots\int dx\dots dp_z\exp[-\beta\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)]\right)^N && (4)\\
&= \frac{1}{N!}Z_1^N && (5)
\end{aligned}$$

ここで、Z_1 は、1 粒子の分配関数で、

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\int\dots\int dx\dots dp_z\exp[-\beta\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)] \tag{6}$$

座標に関する積分は体積を与えるので、

$$= \frac{1}{h^3} V \int \dots \int dp_x dp_y dp_z \exp[-\beta \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)] \tag{7}$$

$$= \frac{1}{h^3} V \left(\int dp \exp[-\beta \frac{1}{2m} p^2] \right)^3 \tag{8}$$

運動量の積分は、ガウス積分の公式を使うと、

$$= \frac{1}{h^3} V \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^3 = \frac{V(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3} \tag{9}$$

(5) 式に代入すると、

$$Z = \frac{1}{N!} \left\{ \frac{V(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3} \right\}^N \tag{10}$$

グランドカノニカル分布

(5) 式をグランドカノニカル分布の公式に代入すると、大分配関数 $\Xi = \Xi(T, V, \mu)$ は、

$$\Xi = \sum_N z^N Z(T, V, N) \tag{11}$$

$$= \sum_N z^N \frac{1}{N!} Z_1^N \tag{12}$$

$$= \sum_N \frac{1}{N!} (z Z_1)^N \tag{13}$$

指数関数の展開公式 $e^x = \sum_n x^n / n!$ を使うと、

$$= \exp[z Z_1] \tag{14}$$

[問題 2.] (1) 式のハミルトニアンでカノニカル分布の分配関数から状態方程式を計算しなさい。グランドカノニカル分布の大分配関数からも状態方

程式を計算して、両者を比較しなさい。特に $N \to \infty$ で一致することを示せ。

[解答] 申し訳ありません。問題に不備があり、$N \to \infty$ にしなくても両者は一致します。また、「計算する」というのは、「導く」という意味です。謹んで御詫び致します。

カノニカル分布の分配関数から圧力 P を計算するには、

$$P = \left(\frac{\partial k_{\mathrm{B}} T \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \tag{15}$$

を使って、

$$P = \frac{N}{V} k_{\mathrm{B}} T \tag{16}$$

一方、グランドカノニカル分布の大分配関数からは、

$$P = \left(\frac{\partial k_{\mathrm{B}} T \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T,\mu} \tag{17}$$

なので、(14) 式から

$$P = \left(\frac{\partial k_{\mathrm{B}} T z Z_1}{\partial V} \right)_{T,\mu} \tag{18}$$

(9) 式を代入すると、

$$= k_{\mathrm{B}} T z \frac{(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3} \tag{19}$$

ここで、$z = e^{\beta\mu}$ を N で表すために、

$$N = \left(\frac{\partial k_{\mathrm{B}} T \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} \tag{20}$$

に (14) 式を代入すると、

$$= \left(\frac{\partial k_{\mathrm{B}} T z Z_1}{\partial \mu} \right)_{V,T} \tag{21}$$

$z = e^{\beta\mu}$ だから

$$= zZ_1 \tag{22}$$

z で解くと、

$$z = \frac{N}{Z_1} \tag{23}$$

だから、(19) 式に代入し、(9) 式を考慮すると、(16) 式と一致することがわかる。