2012 年度 統計力学 II 宿題 1 (4 月 12 日出題、19 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

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

と書けている古典系について

(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**

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

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int dx_1 \dots dp_{Nz} \exp[-\beta \sum_i^N \frac{1}{2m}|\mathbf{p}_i|^2] \tag{2}$$

$$= \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}} \prod_i \int \dots \int dx_i \dots dp_{iz} \exp[-\beta \frac{1}{2m}|\mathbf{p}_i|^2] \tag{3}$$

$$= \frac{1}{N!}\left(\frac{1}{h^3}\int \dots \int dx \dots dp_z \exp[-\beta\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)]\right)^N \tag{4}$$

$$= \frac{1}{N!} Z_1^N \tag{5}$$

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化学ポテンシャルを導きなさい。グランドカノニカル分布の大分配関数から粒子

数 N を化学ポテンシャルで表して、それを逆に解く事により両者を比較しなさい。特に N が大きい時一致する事を示せ。

[解答] カノニカル分布の分配関数から化学ポテンシャル μ を計算するには、

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

を使って、(10) 式を代入すると、

$$\mu = -\left(\frac{\partial}{\partial N} k_{\mathrm{B}} T \ln \frac{1}{N!}\left\{\frac{V(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3}\right\}^N\right)_{T,V} \tag{16}$$

$$= -\left(\frac{\partial}{\partial N} k_{\mathrm{B}} T \ln \frac{1}{N!}\right)_T - \left(\frac{\partial}{\partial N} k_{\mathrm{B}} T \ln \left\{\frac{V(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3}\right\}^N\right)_{T,V} \tag{17}$$

$$= -\left(\frac{\partial}{\partial N} k_{\mathrm{B}} T \ln \frac{1}{N!}\right)_T - k_{\mathrm{B}} T \ln \left\{\frac{V(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3}\right\} \tag{18}$$

N は大きいとしてスターリングの公式 (長岡 P275) をつかうと、

$$= k_{\mathrm{B}} T \ln N - k_{\mathrm{B}} T \ln \left\{\frac{V(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3}\right\} \tag{19}$$

一方、グランドカノニカル分布の大分配関数からは、

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

なので、(14) 式から

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

$z = e^{\beta\mu}$から、

$$= \left(\frac{\partial k_{\mathrm{B}} T e^{\beta\mu} Z_1}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{22}$$

$$= e^{\beta\mu} Z_1 \tag{23}$$

μ について解くと

$$\mu = k_{\mathrm{B}} T \ln \frac{N}{Z_1} \tag{24}$$

(9) 式を考慮すると、(19) 式と一致することがわかる。ただし、 (19) 式はスターリングの公式を使っているので、N が大きくないと一致しない。