

問題 II

全問を通して、 T は絶対温度、 k_B は Boltzmann 定数を表すものとし、 $\beta = 1/k_B T$ とする。

1. 同種粒子 N 個からなる理想気体を古典統計力学の立場で考察する。この系のハミルトニアンを $\mathcal{H}(p_1, q_1, \dots, p_N, q_N)$ とし、気体のはいつている容器の体積を V とすれば、絶対温度 T の熱浴と熱接触している場合の分配関数は

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d^3 p_1 d^3 q_1 \cdots d^3 p_N d^3 q_N$$

と計算される。ここで q_i は i 番目の粒子の座標、 p_i はその共役運動量、 h は Planck 定数である。また、理想気体では $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$ と表される (m は粒子の質量)。

1-1 この系の分配関数が次のように表されることを示せ。積分公式 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ を用いてよい。

$$Z(T, V, N) = \frac{\zeta^N}{N!}, \quad \zeta = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

1-2 N が大きいときに適用できる Stirling の公式 $\log N! \simeq N \log N - N$ の近似を用いてこの系の Helmholtz の自由エネルギー F を求め、定積熱容量 C_V と圧力 p を得よ。

2. ある同一分子からなる 1mole の気体の熱力学的性質を調べるため、定積熱容量 $C_V(T, V)$ と圧力 $p(T, V)$ を測定した。以下では R を気体定数とする。

2-1 体積 V の大きい極限で定積熱容量が $\frac{5}{2}R$ となった。この振舞いからわかる分子の性質を述べよ。

2-2 気体の内部エネルギー E について $dE = TdS - pdV$ が成り立つ (S はエントロピー)。 E を T と V の関数とみなすとき $E(T, V)$ の全微分が次のようになることを示せ。

$$dE = C_V dT + \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV$$

2-3 測定の結果、次の関係を得た。

$$C_V(T, V) = \frac{5}{2}R \left(1 - \frac{a(T)}{V} \right), \quad \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b}{VT^{\frac{3}{2}}} \quad (b \text{ は正の定数})$$

ここで、関数 $a(T)$ は T のみの関数である。関数 $a(T)$ を求めよ。必要なら前問の結果を用いてよい。

3. グランドカノニカル集団を用いて Fermi-Dirac 統計にしたがう量子理想気体を考察する。1 粒子の量子状態 ν ($\nu = 1, 2, 3, \dots$) のエネルギー準位を ϵ_ν とし、その量子状態にある粒子数を n_ν とすると、全系の量子状態は $\{n_\nu\} = (n_1, n_2, \dots)$ という組で指定される。全粒子数を N とすれば、この系のエネルギーは

$$E(\{n_\nu\}) = \sum_{\nu} n_\nu \epsilon_\nu, \quad \text{ただし } N = \sum_{\nu} n_\nu$$

で与えられる。また、この粒子の化学ポテンシャルを μ とすれば、系の大分配関数 Ξ は N 粒子系の分配関数 Z_N を用いて $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} Z_N$ と計算される。

3-1 この系の大分配関数が次のように表されることを示せ。

$$\Xi = \prod_{\nu} (1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_\nu)})$$

3-2 1 粒子の量子状態 ν に存在する平均粒子数 \bar{n}_ν が Fermi 分布関数 $f(\epsilon)$ を用いて次のように表されることを示せ。

$$\bar{n}_\nu = f(\epsilon_\nu) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_\nu - \mu)}}$$

体積が大きいときには 1 粒子のエネルギー準位の間隔は小さくなり、 ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の間にある 1 粒子状態の数は状態密度を使って $D(\epsilon)d\epsilon$ と表すことができる。このとき平均のエネルギーは上で与えた Fermi 分布関数 $f(\epsilon)$ を用いて $\bar{E} = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon$ と表され、 μ は $N = \int_0^{\infty} f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon$ から決定される。ここで 1 粒子の基底エネルギーを 0 にとった。

3-3 $f(\epsilon)$ の概略を図示し、それを用いて $T = 0$ におけるエネルギー \bar{E}_0 と化学ポテンシャル μ_0 が次のように与えられることを説明せよ。

$$\bar{E}_0 = \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon, \quad N = \int_0^{\mu_0} D(\epsilon) d\epsilon$$

3-4 十分低温 ($k_B T \ll \mu_0$) における定積熱容量 C_V が T に比例することを示せ。ただし $\epsilon = \mu_0$ の近傍で $D > 0$ かつ $\frac{dD}{d\epsilon}$ が存在するとせよ。必要ならば $k_B T \ll \mu$ のときの展開公式

$$\int_0^{\infty} f(\epsilon) \phi(\epsilon) d\epsilon \simeq \int_0^{\mu} \phi(\epsilon) d\epsilon + a k_B^2 T^2 \left. \frac{d\phi}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} \quad (a \text{ は無次元の正定数})$$

を用いてよい。