統計力学演習問題 (4)

[1] 統計集団における状態 ν の実現確率を p_ν とすると、統計力学におけるエントロピー S の表式は、

$$S = -k \sum_\nu p_\nu \ln p_\nu. \tag{1}$$

で与えられる。ここで $k = 1.38 \times 10^{-23}\mathrm{J/K}$ はボルツマン定数を表し、また p_ν は

$$\sum_\nu p_\nu = 1. \tag{2}$$

と規格化されているものとする。

(a) 適当な仮定のもとに (1) 式を導出せよ。

(b) 状態 ν のエネルギーと粒子数をそれぞれ E_ν と N_ν で表すと、この統計集団におけるエネルギーと粒子数の期待値は

$$\bar{E} = \sum_\nu p_\nu E_\nu \tag{3}$$

$$\bar{N} = \sum_\nu p_\nu N_\nu \tag{4}$$

で与えられる。$\bar{E}$ と $\bar{N}$ が一定という条件下でエントロピー (1) を最大化し、対応する p_ν が次式で与えられることを示せ。

$$p_\nu = \frac{\mathrm{e}^{-(E_\nu - \mu N_\nu)/kT}}{Z_\mathrm{G}}, \qquad Z_\mathrm{G} = \sum_\nu \mathrm{e}^{-(E_\nu - \mu N_\nu)/kT}. \tag{5}$$

ここで、T と μ はそれぞれ「絶対温度」と「化学ポテンシャル」という意味を持つ定数 (Lagrange の未定乗数) であり、また規格化定数 Z_G は大分配関数と呼ばれる。

(c) 大分配関数の対数を用いて表される

$$\Omega \equiv -kT \ln Z_\mathrm{G}. \tag{6}$$

が、熱力学における「熱力学ポテンシャル」$\Omega = \bar{E} - TS - \mu\bar{N}$ に他ならないことを示せ。

[2] 正準集団の確率分布は以下のようにまとめられる。

$$p_\nu = \frac{\mathrm{e}^{-E_\nu/kT}}{Z} = \mathrm{e}^{(F-E_\nu)/kT} \quad \text{：確率分布} \tag{7a}$$

$$Z(T,V,N) \equiv \sum_\nu \mathrm{e}^{-E_\nu/kT} \quad \text{：分配関数} \tag{7b}$$

$$F = -kT \ln Z \quad \text{：Helmholtz 自由エネルギー} \tag{7c}$$

(a) エネルギーの期待値は $\langle E \rangle = \sum_\nu p_\nu E_\nu$ で定義される。$\beta \equiv 1/kT$ を用いると、この期待値が以下のように表せることを示せ。

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \tag{8}$$

(b) 正準集団におけるエネルギーのゆらぎ（分散）$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ が、以下のように表せることを示せ。

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z. \tag{9}$$

(c) 定積熱容量は

$$C_V \equiv \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \tag{10}$$

で定義される。この C_V とエネルギーのゆらぎ $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ とのあいだに以下の関係があることを示せ。

$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{kT^2}. \tag{11}$$

(d) 熱力学によると、定積熱容量 C_V は、エントロピー $S = -\partial F/\partial T$ から

$$C_V \equiv T\frac{\partial S}{\partial T} \tag{12}$$

によっても計算できるはずである。(12) 式が (10) 式と同じ結果を与えることを示せ。

[3] 大正準集団の確率分布は以下のようにまとめられる。

$$p_\nu = \frac{\mathrm{e}^{-(E_\nu - \mu N_\nu)/kT}}{Z_\mathrm{G}} = \mathrm{e}^{(\Omega - E_\nu + \mu N_\nu)/kT} \quad \text{：確率分布} \tag{13a}$$

$$Z_\mathrm{G}(T, V, \mu) \equiv \sum_\nu \mathrm{e}^{-(E_\nu - \mu N_\nu)/kT} \quad \text{：大分配関数} \tag{13b}$$

$$\Omega = -kT \ln Z_\mathrm{G} \quad \text{：熱力学ポテンシャル} \tag{13c}$$

(a) 粒子数の期待値は $\langle N \rangle = \sum_\nu p_\nu N_\nu$ で定義される。この期待値が以下のように表せることを示せ。

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \tag{14}$$

(b) 粒子数のゆらぎ（分散）$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ が、$\beta \equiv 1/kT$ を用いて以下のように表せることを示せ。

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \tag{15}$$