統計力学演習解答 (4)

[1]

(a) 以下の仮定のもとでエントロピーを構成する。

(仮定 1) エントロピー S は p_ν の汎関数であり、期待値の形で表される。
すなわち、未知関数を f として $S=\sum_\nu p_\nu f(p_\nu)$ と書ける。

(仮定 2) エントロピーは示量性を示す。
すなわち、部分系 $j=1,2$ のエントロピーを $S^{(j)}$ としたとき、$S^{(1+2)}=S^{(1)}+S^{(2)}$ が成立する。

(仮定 3) 部分系は統計的独立である。
すなわち、部分系 j が状態 ν、λ を取る確率をそれぞれ $p_\nu^{(j)}$、$p_\lambda^{(j)}$、合成系が状態 (ν,λ) を取る確率を $p_{\nu\lambda}^{(1+2)}$ としたとき、$p_{\nu\lambda}^{(1+2)}=p_\nu^{(1)}p_\lambda^{(2)}$ が成立する。

(仮定 1)〜(仮定 3) を組み合わせると、

$$\sum_{\nu\lambda} p_\nu^{(1)}p_\lambda^{(2)} f(p_\nu^{(1)}p_\lambda^{(2)}) - \sum_\nu p_\nu^{(1)} f(p_\nu^{(1)}) - \sum_\lambda p_\lambda^{(2)} f(p_\lambda^{(2)}) = 0$$

第 2 項に $1=\sum_\nu p_\nu^{(1)}$、第 3 項に $1=\sum_\lambda p_\lambda^{(2)}$ を乗じ、適当な変形を施すと

$$\sum_{\nu\lambda} p_\nu^{(1)}p_\lambda^{(2)} \left[f(p_\nu^{(1)}p_\lambda^{(2)}) - f(p_\nu^{(1)}) - f(p_\lambda^{(2)}) \right] = 0$$

上の条件は，$p_\nu^{(1)}=p$、$p_\lambda^{(2)})=q$ として

$$f(pq)=f(p)+f(q)$$

であることと同値である。この等式を q で微分し、$q=1$ とすると

$$pf'(p)=f'(1)$$

ただし、$f'(x)=\frac{d}{dx}f(x)$ である。ここで $-f'(1)\equiv k$（定数）とすると

$$f'(p)=\frac{-k}{p}$$

両辺を p で積分して

$$f(p)=-k\ln p+\text{定数}$$

以上より、$T\to 0$（$p\to 1$）で $S\to 0$ になることを要請すると定数 $=0$ となるので、

$$S=-k\sum_\nu p_\nu \ln p_\nu \qquad \text{(答)}$$

が導出される。

(b) (3)、(4) の条件下でのエントロピーを最大化する p_ν を求めることは，Lagrange の未定乗数を α, β, γ として

$$\tilde{S} = -k\sum_\nu p_\nu \ln p_\nu + \alpha\left(\sum_\nu p_\nu E_\nu - \bar{E}\right) + \beta\left(\sum_\nu p_\nu N_\nu - \bar{N}\right) + \gamma\left(\sum_\nu p_\nu - 1\right)$$

の極値を取る p_ν を求めることと同値である。
すなわち、

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial p_\nu} = -k - k\ln p_\nu + \alpha E_\nu + \beta N_\nu + \gamma = 0$$

が p_ν の満たすべき条件となる。ここで、Lagrange の未定乗数を改めて $\alpha = -1/T, \beta = \mu/T$ として $\frac{\partial \tilde{S}}{\partial p_\nu} = 0$ を計算すると

$$p_\nu \propto \mathrm{e}^{-(E_\nu - \mu N_\nu)/kT}$$

となるので、規格化条件 $\sum_\nu = p_\nu = 1$ から

$$p_\nu = \frac{\mathrm{e}^{-(E_\nu - \mu N_\nu)/kT}}{Z_G} \qquad \text{(答)}$$

$$Z_G = \sum \mathrm{e}^{-(E_\nu - \mu N_\nu)/kT} \qquad \text{(答)}$$

が得られる。

(c) (b) の結果を用いて

$$\begin{aligned}
\tilde{E} - TS - \mu\tilde{N} &= \sum_\nu p_\nu \left[E_\nu + kT\ln p_\nu - \mu N_\nu\right] \\
&= \sum_\nu p_\nu \left[E_\nu + kT\ln\left(\mathrm{e}^{-(E_\nu - \mu N_\nu)/kT}\right) - kT\ln Z_G - \mu N_\nu\right] \\
&= \sum_\nu p_\nu \left[E_\nu + (E_\nu - \mu N_\nu) - kT\ln Z_G - \mu N_\nu\right] \\
&= -kT\ln Z_G \sum_\nu p_\nu \\
&= -kT\ln Z_G
\end{aligned}$$

よって、$\Omega \equiv -kT\ln Z_G$ は熱力学ポテンシャルと一致する。(証終)

[2]

(a)

$$
\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \sum_\nu p_\nu E_\nu \\
&= \sum_\nu \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta E_\nu} E_\nu \\
&= -\sum_\nu \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \mathrm{e}^{-\beta E_\nu} \\
&= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta E_\nu} \\
&= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \qquad \text{(答)}
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{aligned}
\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 &= \sum_\nu p_\nu E_\nu^2 - \left(\sum_\nu p_\nu E_\nu \right)^2 \\
&= \sum_\nu \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \mathrm{e}^{-\beta E_\nu} - \left(-\sum_\nu \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \mathrm{e}^{-\beta E_\nu} \right)^2 \\
&= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\
&= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\
&= \frac{\partial^2}{\partial^2 \beta} \ln Z \qquad \text{(答)}
\end{aligned}
$$

(c)

$$
\begin{aligned}
C_V &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z\right) \\
&= -\frac{\partial^2}{\partial^2 \beta}\ln Z \times \frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T} \\
&= -(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \times \frac{-1}{kT^2} \\
&= \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{kT^2} && \text{(答)}
\end{aligned}
$$

(d)

$$
S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k\ln Z + kT\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T}
$$

よって、

$$
\begin{aligned}
C_V &\equiv T\frac{\partial S}{\partial T} \\
&= kT\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} + kT\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} - kT^2\frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)^2 + kT^2\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left(kT^2\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T}\right) \\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left(kT^2\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} \times \frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T}\right) \\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) \\
&= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} && \text{(答)}
\end{aligned}
$$

[3]

(a)

$$
\begin{aligned}
\langle N \rangle &= \sum_\nu p_\nu N_\nu \\
&= \sum_\nu \frac{1}{Z_G} \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)} N_\nu \\
&= \sum_\nu \frac{1}{Z_G} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)} \times \frac{1}{\beta} \\
&= kT \frac{1}{Z_G} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)} \\
&= kT \frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} \\
&= -\frac{\partial}{\partial \mu} \left(-kT \ln Z_G\right) \\
&= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \qquad \text{(答)}
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{aligned}
\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= \sum_\nu p_\nu N_\nu^2 - \left(\sum_\nu p_\nu N_\nu \right)^2 \\
&= \sum_\nu \frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)} \times \frac{1}{\beta^2} - \left(\sum_\nu \frac{1}{Z_G} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)} \times \frac{1}{\beta} \right)^2 \\
&= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2 Z_G}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z_G^2} \left(\frac{\partial Z_G}{\partial \mu} \right)^2 \\
&= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(kT \frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} \right) \\
&= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \right) \\
&= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \qquad \text{(答)}
\end{aligned}
$$