統計力学演習 **No.3**（正準集団）　　令和元年 10 月 17 日

問 1. 正準分布を導くこと

(a) 大きい系と小さい系の熱平衡から、小さい系の各微視的状態の実現確率がボルツマン (Boltzmann) 因子 $\exp(-E/k_{\mathrm{B}}T)$ に比例することを導け。また、このとき、体積と粒子数についてはどのような仮定が必要か？

(b) (a) の問題で熱平衡の条件が等温・等圧であるとき、ボルツマン因子 $\exp(-E/k_{\mathrm{B}}T)$ はどのように修正されるか？等温・等化学ポテンシャルのときはどうか？

問 2. 相互作用のないスピン系

No.2 の**問 5** と同様に、独立なスピン 1/2 の粒子 N 個からなる系が磁場 H の中にある場合を考える。i 番目のスピンの向きを $\sigma_i\,(=\pm1)$ で表すとすると系のエネルギーは、$E(\{\sigma_i\}) = -\mu_{\mathrm{B}}H\sum_i \sigma_i$ で表される。温度が T に保たれているとして、正準集団の考え方に従って

(a) まず、$N=3$ の場合について考えてみる。この場合、どのようなスピン配置（すなわち微視的状態）が考えられるか？全ての場合を書き下し、それぞれの場合のエネルギーを求めよ。

(b) (a) の結果から、$N=3$ のときの分配関数 Z を求めよ。また、$N=1$ のときの分配関数を z とすると、この分配関数は $Z=z^3$ と表せることを示せ。なぜ、Z が z の積で表されるのか？そうでない場合はどういうときか簡単に説明せよ。

(c) 分配関数を求めよ。さらに、それを用いて、内部エネルギー、エントロピー、比熱を温度の関数として求め、これらの概形をグラフに表せ。

問 3. 調和振動子 (量子論)

量子論では振動数 ω を持つ 1 次元調和振動子のエネルギー準位は、$E_n=(n+1/2)\hbar\omega$ で与えられる $(n=0,1,2,\ldots)$。ほとんど独立な N 個の調和振動子からなる系を正準集団によって扱う。

(a) 調和振動子が 1 つだけのときの分配関数 z を求めよ。

(b) 調和振動子が N 個のときの分配関数 Z を求め、これから、内部エネルギー E、エントロピー S、比熱 C を温度の関数として求め、図示せよ。

(c) 内部エネルギーのゆらぎは、$\langle(E-\langle E\rangle)^2\rangle$ で定義される。一般に、この量が比熱に比例することを示せ。（小正準集団では、この量は定義から 0 である。一般にゆらぎの大きさは統計集団によって異なる。）

問 4. 調和振動子 (古典論)

問 3 の N 個の 1 次元調和振動子からなる系を今度は古典論で考えよう。粒子の質量を m とすると、振動数 ω を持つ調和振動子ハミルトニアンは $\mathcal{H}(q;p)=p^2/2m+m\omega^2q^2/2$ で表される。

(a) 調和振動子が 1 つだけのときの分配関数

$$z=\frac{1}{h}\iint dq\,dp\,\exp[-\beta\mathcal{H}(q;p)]$$

を計算せよ。

(b) 調和振動子が N 個のときの分配関数 Z を求め、これから、内部エネルギー E、エントロピー S、比熱 C を温度の関数として求め、図示せよ。これらの物理量の量子論との違い、およびその理由を説明せよ。

問 5. 2 原子分子からなる気体 (古典論)

質量が m_1 と m_2 の 2 種の原子から構成される 2 原子分子からなる古典気体について考える。結合距離を a とし、結合距離の伸縮運動の寄与、および原子核のスピンの効果は考えないものとする。

(a) 分子の重心座標を $\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}} \equiv (m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2)/(m_1+m_2)$ とおき、相対座標 $\boldsymbol{r} \equiv \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1$ を極座標を用いて、$\boldsymbol{r} = (a\cos\varphi\sin\theta,\ a\sin\varphi\sin\theta,\ a\cos\theta)$ と表すと、1 個の分子についてのラグランジアン (ラグランジュ関数) が一般化座標 $\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}}$、$\theta$、$\varphi$ を用いて

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}},\theta,\varphi;\dot{\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}}},\dot\theta,\dot\varphi) = \frac{M}{2}\dot{\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}}}^2 + \frac{1}{2}m'a^2(\dot\theta^2 + \sin^2\theta\dot\varphi^2)$$

と書けることを示せ、ただし、$M = m_1 + m_2$、$m' = m_1m_2/(m_1+m_2)$ とおいた。一般化運動量 $\boldsymbol{p}_{\mathrm{G}}$、$p_\theta$、$p_\varphi$ を用いて、1 個の分子のハミルトニアン (ハミルトン関数) が

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}},\theta,\varphi;\boldsymbol{p}_{\mathrm{G}},p_\theta,p_\varphi) &= \boldsymbol{p}_{\mathrm{G}}\cdot\dot{\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}}} + p_\theta\dot\theta + p_\varphi\dot\varphi - \mathcal{L}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}},\theta,\varphi;\dot{\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}}},\dot\theta,\dot\varphi)\\ &= \frac{{p_{\mathrm{G}}}^2}{2M} + \frac{{p_\theta}^2}{2I} + \frac{{p_\varphi}^2}{2I\sin^2\theta}\end{aligned}$$

となることを示せ（回転軸が原子の結合軸と垂直なときの重心回りの慣性モーメントを $I = m'a^2$ とおいた)。

(b) 古典近似のもとで 1 個の分子の分配関数

$$z = \frac{1}{h^5}\int\cdots\int d^3\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}}\,d\theta\,d\varphi\,d^3\boldsymbol{p}_{\mathrm{G}}\,dp_\theta\,dp_\varphi\,\exp[-\beta\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{G}},\theta,\varphi;\boldsymbol{p}_{\mathrm{G}},p_\theta,p_\varphi)]$$

を計算せよ。(体積を V とせよ。)

(c) 分子間の相互作用が十分弱いとすると、分子が N 個あるとき、系全体の分配関数は $Z = z^N/N!$ で近似できる。これを用いて、ヘルムホルツの自由エネルギー F を求めよ。

(d) F から内部エネルギー、定積比熱、エントロピーを求めよ。また、状態方程式はどうなるか？

問 6. 異種原子からなる 2 原子分子の回転比熱（量子論）

問 5 で古典論的に取り扱った異種原子からなる 2 原子分子について、今度は量子論的に考えよう。

(a) 分子の回転のエネルギーのみを考えるとすると、固有状態のエネルギーは

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)\quad (l = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots)$$

で与えられ、それぞれの固有状態は $(2l+1)$ 重に縮退している。この系の分配関数 Z を求めよ。

(b) 分配関数の l についての総和を Euler-Maclaurin の総和公式

$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) = \int_0^\infty f(x)\,dx + \frac{f(0)}{2} - \frac{f'(0)}{12} + \frac{f'''(0)}{720} - \cdots$$

を用いて、積分で近似し、十分高温で

$$Z \approx \frac{T}{\Theta}\Big[1 + \frac{1}{3}\frac{\Theta}{T} + \frac{1}{15}\Big(\frac{\Theta}{T}\Big)^2\Big]$$

と書けることを示せ。ただし、$\Theta = \hbar^2/2Ik_{\mathrm{B}}$ である。

(c) 上の結果から、高温での分子の回転による比熱を求めよ。さらに、比熱が高温で一定値、低温で指数関数的になることを示せ。この 2 原子分子からなる気体について、高温極限が、**問 5** の古典近似と一致することを確かめよ。また、その振る舞いを調和振動子の比熱と比較せよ。

問 7. 一様な重力場中の古典理想気体

大気の簡単なモデルとして、重力加速度 g の一様な重力場中の理想気体を考える。温度 T を一定として以下の問いに答えよ。

(a) 地表での大気の密度を ρ_0 とするとき、高さ h での大気の密度はどうなるか？

(b) 系の分配関数を求め、大気の圧力および比熱を計算せよ。