

2019年度 日本大学大学院理工学研究科 量子理工学専攻 統計力学I レポート1

提出締め切り: 2019年5月16日(木) 23:59:59 JST

提出先: ohya@phys.cst.nihon-u.ac.jp

または駿河台校舎8号館2階823D室

問題. 等温定圧分布と等温圧縮率

温度 $T = 1/\beta$, 圧力 P , 粒子数 N で指定される等温定圧集団の分配関数は

$$\Delta(T, P, N) = \int_0^\infty \frac{dV}{V_0} e^{-\beta PV} Z(T, V, N) \quad (1)$$

で与えられる。但し, $Z(T, V, N)$ は温度 T , 体積 V , 粒子数 N で指定される正準分布の分配関数で, V_0 は体積の次元を持った V に依存しない適当な定数である^{*1}。Gibbsの自由エネルギーはこの分配関数 $\Delta(T, P, N)$ を用いて

$$G(T, P, N) = -\frac{1}{\beta} \log \Delta(T, P, N) \quad (2)$$

と表される。等温定圧集団に従う統計分布を等温定圧分布と呼び, 等温定圧分布に従う系の体積 V は, 温度 T , 圧力 P , 粒子数 N の関数として次の様に定まる:

$$V(T, P, N) = \frac{\partial G(T, P, N)}{\partial P} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \Delta(T, P, N)}{\partial P} \quad (3)$$

以下の問いに答えよ。

- (i) 温度 T , 粒子数 N 一定の条件の下, 系の圧力 P を単位圧力増加させた時の単位体積当たりの体積変化率を等温圧縮率と呼び, κ_T と記す。 κ_T は圧力変化に対する系の応答を表す量の一つで, 次式で定義される:^{*2}

$$\kappa_T = -\frac{1}{V(T, P, N)} \frac{\partial V(T, P, N)}{\partial P} \quad (4)$$

等温定圧分布を用いると, この等温圧縮率 κ_T は次の様に体積揺らぎの2乗平均で書き表せる事を示せ:^{*3}

$$\kappa_T = \beta \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle} = \beta \frac{\langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle}{\langle V \rangle} \quad (5)$$

但し, 任意の正整数 n に対して $\langle V^n \rangle$ は次式で定義される:

$$\langle V^n \rangle = \frac{1}{\Delta(T, P, N)} \int_0^\infty \frac{dV}{V_0} V^n e^{-\beta PV} Z(T, V, N) \quad (6)$$

特に $n = 1$ の場合, $\langle V \rangle$ は式(3)と一致して $\langle V \rangle = V(T, P, N)$ となる事に注意。

- (ii) 質量 m の単原子分子からなる d 次元理想気体の正準分布での分配関数は

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{d/2} V^N \quad (7)$$

で与えられる。これを用いて分配関数(1)を求めよ^{*4}。

- (iii) 前問の結果を用いて d 次元理想気体の等温圧縮率は $\kappa_T = 1/P$ となる事を示せ。

^{*1} V_0 は分配関数(1)を無次元量にする為に必要。よく $V_0 = 1/(\beta P)$ と選ばれるが, 他の選び方もある。この問題では V_0 は任意定数として扱う。

^{*2} 定義(4)に現れる負号は κ_T を正定値にする為に入れた。式(5)最後の表式から $\kappa_T \geq 0$ が言える事に注意。

^{*3} ヒント: 式(3)より $V(T, P, N) = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{\Delta(T, P, N)} \frac{\partial \Delta(T, P, N)}{\partial P}$ と書ける事, および式(6)は次の様に書ける事を使う:

$$\langle V^n \rangle = \frac{1}{(-\beta)^n} \frac{1}{\Delta(T, P, N)} \frac{\partial^n \Delta(T, P, N)}{\partial P^n}$$

最後に, $\langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle = \langle V^2 - 2\langle V \rangle V + \langle V \rangle^2 \rangle = \langle V^2 \rangle - 2\langle V \rangle \langle V \rangle + \langle V \rangle^2 = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2$ を使う。

^{*4} ヒント: 次のガンマ関数の積分表示を用いると良い:

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty dt t^n e^{-t} = n! \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$