統計力学の復習

University of the Ryukyus

June 10, 2023

1　調和振動子の分配関数

D を位相空間とする. このとき分配関数は

$$Z(\beta, V) = \iint_D \frac{dqdp}{h^{3N}} e^{-\beta E(q,p)}$$

今、ハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} m q_j^2 \omega^2$$

これは格子上にならんだ微小振動しているような系に相当する. また位相空間は粒子数 N として無限に広い空間を取るものとする.$D = \{p_i, q_i \mid -\infty < p_i, q_i < +\infty\}$ こうした中で分配関数は

$$Z(\beta, V) = \frac{1}{h^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\frac{\beta}{2} m q^2 \omega^2} \right)^{3N} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right)^{3N}$$

ここで Gauss 積分

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\left(ax^2 + bx + c\right)} = \exp\left(\frac{b^2}{4a} - c\right) \sqrt{\frac{\pi}{a}}}$$

より

$$Z(\beta, V) = \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega}\right)^{3N}$$

と計算される. ここで内部エネルギーを求めたい. 内部エネルギー U は

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta, V).$$

で与えられていたのであった. これより

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \{-3N(\log \beta + \log \hbar + \log \omega)\} \\ &= \frac{3N}{\beta} \\ &= 3NkT \end{aligned}$$

ここで他の物理量も求めていきたい. 熱力学の関係式

$$dU = TdS - PdV$$

などから圧力 P、ヘルムホルツ自由エネルギー F、化学ポテンシャル μ はそれぞれ

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N}$$
$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z.$$

これらを計算して

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z(\beta, V) = \frac{3N}{\beta} \log \beta \hbar \omega$$
$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{3}{\beta} \log \beta \hbar \omega$$

2 調和振動子 (一次元的接続)

2.1 canonical ensemble

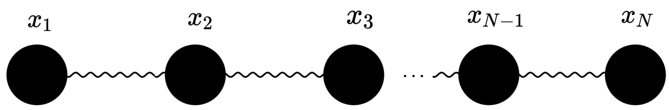

Figure 1: System of N connected particles

この系におけるハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \left[(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2 + (\vec{r}_2 - \vec{r}_3)^2 + \cdots + (\vec{r}_{N-1} - \vec{r}_N)^2 \right]$$

のように表される. すなわち

$$= \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \sum_{k=1}^{N-1} (x_k - x_{k+1})^2 + (y_k - y_{k+1})^2 + (z_k - z_{k+1})^2$$

簡単のため $\alpha \equiv \beta \frac{m\omega^2}{2}$ とすれば空間積分の積分は

$$Z_r = \left(\int dx_1 dx_2 \cdots dx_N e^{-\alpha \left\{ (x_1 - x_2)^2 + (x_2 - x_3)^2 + \cdots + (x_{N-1} - x_N)^2 \right\}} \right)^3$$

まず x_1 についての積分は

$$\int dx_1 e^{-\alpha \left(x_1^2 - 2x_1 x_2 + x_2^2 \right)} = \exp\left(\frac{4\alpha^2 x_1^2}{4\alpha} - \alpha x_2^2 \right) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$
$$= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

しかし問題が起こる. $x_2, x_3, ..., x_{N-1}$ の積分を終えた時

$$Z_r = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}(N-1)} \left(\int dx_N\right)^3$$

なる結果が残る. すなわちこれは無限に広い空間を考えると、分配関数が発散することを意味する. もし有限の空間を考えるならば、Gauss 積分も有限の場合を考えなくてはならない. よって今以下のような体積内で考えることにする.

$$V = \{(x, y, z) \mid 0 \leqslant x, y, z \leqslant R\}$$

しかしながら十分に大きい R のもとで

$$Z_r \sim \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}(N-1)} V$$

と近似される. 運動量空間については先ほどの結果を用いればよく

$$\left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\right)^{3N} = \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N}$$

これより

$$\boxed{Z(\beta, V) = \left(\frac{1}{\beta\omega\hbar}\right)^{3N} \left(\frac{\beta m\omega^2}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} V}$$

対数をとって

$$\begin{aligned} Z(\beta, V) &= \beta^{-3N+\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{\omega\hbar}\right)^{3N} \left(\frac{m\omega^2}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} V \\ \to \log Z(\beta, V) &= \left(-3N + \frac{3}{2}\right) \log\beta + \log\left[\left(\frac{1}{\omega\hbar}\right)^{3N} \left(\frac{m\omega^2}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} V\right] \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z(\beta, V). \\ &= \frac{3N - \frac{3}{2}}{\beta} = kT\left(3N - \frac{3}{2}\right) \end{aligned}$$

よって先ほどの内部エネルギーより $\frac{3}{2}kT$ 小さいことがわかる. またこの内部エネルギーとは一自由粒子 $\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m}$ の内部エネルギーのことであり、言い換えると粒子間の束縛が 1 自由粒子分のエネルギーを下げたことになる.

加えて U は体積 V に依存せず、Z を対数微分してから $R \to \infty$ としてよいことも意味している.

2.2　解析力学による考察

3　調和振動子 (3 次元的接続 $\mathbb{Z}^3$)