# 統計力学A/2018年度試験 /担当 佐々

2019/01/29 10:30-11:50 実施 教科書・ノート持ち込み不可

以下の問題I, II, III, IVに答えよ。問題全体に渡って、$k_{\rm B}$ をボルツマン定数とする。また、$\beta = 1/(k_{\rm B}T)$ によって $\beta$ と $T$ は常に関係しているとする。$N$, $M$ は十分に大きな数とする。

**問題I.** 外部から完全に孤立化された体積 $V$ の容器の中に液体がはいっており、$N$ 個の微粒子が液体の中にある。重力の影響は無視する。液体を $M$ 個の相互作用する粒子の集まりとして記述する。$N$ 個の微粒子、$M$ 個の液体を構成する粒子ともに質点だとし、古典力学に従うとする。すなわち、$i$ 番目の微粒子（質点）の位置を $\boldsymbol{r}_i$, 運動量を $\boldsymbol{p}_i$ と書き、そのミクロな力学状態を $\Gamma = (\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \cdots, \boldsymbol{p}_N)$ と記し、$i$ 番目の液体構成粒子（質点）の位置を $\tilde{r}_i$, 運動量を $\tilde{p}_i$ と書き、そのミクロな力学状態を $\tilde{\Gamma} = (\tilde{r}_1, \tilde{r}_2, \cdots, \tilde{r}_M, \tilde{p}_1, \tilde{p}_2, \cdots, \tilde{p}_M)$ と記す。この系全体のハミルトニアンを

$$H_{\rm tot}(\Gamma, \tilde{\Gamma}) = H(\Gamma) + H_{\rm L}(\tilde{\Gamma}) + H_{\rm int}(\Gamma, \tilde{\Gamma}) \tag{1}$$

と表わす。粒子はニュートンの運動方程式に従い、この系の保存量は $H_{\rm tot}(\Gamma, \tilde{\Gamma})$ しかないとする。また、微粒子の集まりは希薄であり、$1 \ll N \ll M$ としてよいとする。以下の問に答えよ。ただし、空欄がある場合には、空欄の記号と答えの組み合わせが分かるように解答を作成すること。

(i) 保存量 $H_{\rm tot}(\Gamma, \tilde{\Gamma})$ の値を $E$ に決める。系が平衡状態にあると考えられるとき、力学状態 $\Gamma_{\rm tot} = (\Gamma, \tilde{\Gamma})$ は、「ある確率分布」にしたがってサンプルした力学状態と区別がつかない。その確率分布を $P_E^{\rm mc}(\Gamma_{\rm tot})$ と記すと、$P_E^{\rm mc}(\Gamma_{\rm tot}) = \boxed{\text{(a)}}$ と書ける。これは $\boxed{\text{(b)}}$ の原理とよばれる。ここで、必要に応じて、

$$\Sigma(E, V, N, M) \equiv \int d\Gamma_{\rm tot} \delta(E - H_{\rm tot}(\Gamma_{\rm tot})) \tag{2}$$

を使ってもよい。

(ii) 平衡状態における微粒子の集まりの力学状態 $\Gamma$ の確率分布は

$$P(\Gamma) = \int d\tilde{\Gamma} P_E^{\rm mc}(\Gamma, \tilde{\Gamma}) \tag{3}$$

によって与えられる。関数

$$\Sigma_{\rm L}(\tilde{E}, V, M) \equiv \int d\tilde{\Gamma} \delta(\tilde{E} - H_{\rm L}(\tilde{\Gamma})) \tag{4}$$

を使って、$P(\Gamma)$ を $E$, $H(\Gamma)$, $V$, $N$, $M$ の関数としてあらわせ。ただし、これを導びく際には、$H_{\rm int}(\Gamma, \tilde{\Gamma})$ の寄与が無視できることを使う。これが許される理由を述べよ。

(iii) 前問の $\Sigma_{\rm L}(\tilde{E}, V, M)$ について

$$\frac{1}{M!}\Sigma_{\rm L}(\tilde{E}, V, M) = e^{M\omega_{\rm L}\left(\frac{\tilde{E}}{M}, \frac{V}{M}\right) + o(M)} \tag{5}$$

という漸近形が成り立つとする。考えている液体のエントロピー $S_{\rm L}(\tilde{E}, V, M)$ と $\omega_{\rm L}(\tilde{E}/M, V/M)$ の関係を記せ。このとき、統計力学の結果として、熱力学の基本関係式 $dS_{\rm L} = \boxed{\text{(c)}}\, {\rm d\tilde{E}} + \boxed{\text{(d)}}\, {\rm dV}$ を導出することができる。

(iv) (ii) および (iii) を使って、

$$P(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{-\boxed{\text{(e)}} H(\Gamma)} \tag{6}$$

を導くことができる。$Z$ は規格化定数である。条件 $N \ll M$ をどこで使うのかを明示しつつ、(3) から (6) を導出せよ。さらに、規格化因子 $Z$ を使って、自由エネルギー $F(T, V, N)$ を $\boxed{\text{(f)}}$ と定義することにより、熱力学の基本関係式 $dF = \boxed{\text{(g)}}\, dT + \boxed{\text{(h)}}\, dV$ を導出することができる。

(v) 微粒子の集まりは希薄なので、微粒子間の相互作用は無視してよいとする。このとき、$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i^2/(2m)$ である。自由エネルギー $F(T,V,N)$ を計算し、微粒子の集まりが壁におよぼす圧力を求めよ。

II 温度 $T$ の平衡状態にある磁性体に外部磁場 $h$ をわずかにかけたとき、磁化 $M$ が

$$M(T,h) = \chi(T)h \tag{7}$$

となったとする。$\chi(T)$ は等温帯磁率である。十分に高温では、$\chi(T) \simeq 1/T$ のように振る舞うことが知られている。この現象の基本的機構について、適切な統計力学模型と統計力学の考え方を用いて説明せよ。特に、「十分に高温」とは何に比べて高温なのか、について議論すること。

III 温度 $T$ の平衡状態にある 1 次元弾性体（ばね）に対して、自然長からわずかに変位 $x$ を与えたとき、復元力 $f$ が

$$f = -k(T)x \tag{8}$$

のように働くとする。$k(T)$ はばね定数である。理想ゴムという特別な物質では、$k(T) \simeq T$ のように振る舞うことが知られている。この現象の基本的機構について、適切な統計力学模型と統計力学の考え方を用いて説明せよ。特に、この 1 次元ばねの特別さについて議論すること。

IV $N$ 個の粒子が体積 $V$ の正方形の箱に閉じ込めらており外部から孤立化させられているとする。粒子は質点だとして、力学座標 $\Gamma = (\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \cdots, \boldsymbol{p}_N)$ で力学状態は特徴づけられる。粒子間相互作用として、$V(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|) = \infty$ for $|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j| \leq a$; $V(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|) = 0$ for $|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j| > a$ を考える。つまり、粒子は直径 $a$ の剛体球であり、衝突するまでは自由に運動し、衝突によって衝突方向成分の速度が反転する。この系について以下の問に答えよ。

(i) 系のエネルギーを $E$ とする。この系のエントロピーを $S(E,V,N)$ と記すと、比体積 $v = V/N$ のある関数 $s_{\rm con}(v)$ を使って、

$$S(E,V,N) = \frac{3k_{\rm B}N}{2} \log \frac{E}{N} + N s_{\rm con}\left(\frac{V}{N}\right) \tag{9}$$

と書けることを示せ。このことは、圧力と温度の比 $P/T$ が温度 $T$ に依存せず、密度 $\rho \equiv N/V$ だけで決まることを意味する。

(ii) $\rho$ が十分に小さいときには、理想気体の状態方程式に従う希薄気体である。$\rho$ を大きくしていくと、ある値を超えたとことで粒子の配置が結晶構造をなすようになる。つまり、（気体液体などの）「流動相」から「結晶相」へ転移する。粒子間には引力が働かないのにもかかわらず、結晶配置でつりあっているようにみえる。これがこの現象の不思議なところである。この現象が統計力学と矛盾しないことを議論せよ。この際、結晶相と流動相のエントロピーの大小関係に言及すること。