統計力学 I 第 1 回レポート　（2018/05/31 出題）

以下の 1. ～ 3. に答えよ。

1. 二次元の理想気体

一辺が L の正方形状の領域内に閉じ込められた、質量 m の自由粒子の、定常状態の Shrödinger 方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\varphi(x,y)=E\varphi(x,y) \tag{1}$$

で与えられる。ただし、$0\leq x\leq L, 0\leq y\leq L$ であり、任意の x,y について、$\varphi(x,0)=\varphi(x,L)=\varphi(0,y)=\varphi(L,y)=0$ という境界条件 (つまり、正方形の辺上で $\varphi(x,y)=0$) を課す。

1. $\varphi(x,y)=\varphi_x(x)\varphi_y(y)$ と変数分離することにより (1) を解いて、すべてのエネルギー固有値とすべての (規格化された) エネルギー固有状態を求めよ。

2. この系の状態数を求めよ。ただし、状態数とはエネルギー固有値が $E_n\leq E$ を満たすラベル n の総数のことであり、$E\gg E_0$ ($E_0=\hbar^2\pi^2/(2mL^2)$) であるとする。

同じ系に質量 m の N 個の自由粒子が閉じ込められている場合を考える。これらの粒子に対する外力、および粒子間相互作用は働かないと仮定する。

3. この場合の状態数 $\Omega(E)$ を求めよ。ただし $E\gg E_0$ とし、半径 R の d 次元球の体積は、d が偶数の場合

$$V_d(R)=\frac{\pi^{d/2}}{(d/2)!}R^d \tag{2}$$

であることを用いてよい。

4. 上の状態数 $\Omega(E)$ を $N!$ で割ったものを改めて、$\Omega(E)$ と定義する。N が十分大きいときに、$\Omega(E)$ を数密度 $\rho=N/L^2$, エネルギー密度 $\epsilon=E/L^2$ を用いて表せ。ただし、$m,\pi,\hbar$ などによっている複雑な定数を α_1 と置いてよい。また、Stirling の公式を証明せず用いてよい。(結果が、$\Omega(E)\sim\exp(V\sigma(\epsilon,\rho))$ と書けることを確認しよう。ただし、$V=L^2$。)

2. カノニカル分布

1. カノニカル分布におけるエネルギーのゆらぎに関して、以下の (3), (4) の関係が成り立つことを示せ。ここで、C_V は定積熱容量であり、$\hat{H}$ は系のハミルトニアン、$\langle \hat{A} \rangle$ は、物理量 $\hat{A}$ の逆温度 β (温度 T) の平衡状態における期待値とする。

$$\text{(i)} \qquad \langle \{\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle\}^2 \rangle = k_B T^2 C_V \tag{3}$$

$$\text{(ii)} \qquad \langle \{\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle\}^3 \rangle = k_B^2 \left\{ T^4 \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2T^3 C_V \right\} \tag{4}$$

   また、N 個の単原子分子からなる古典的な三次元理想気体の場合に、

$$\frac{\langle \{\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle\}^2 \rangle}{\langle \hat{H} \rangle^2}, \qquad \frac{\langle \{\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle\}^3 \rangle}{\langle \hat{H} \rangle^3} \tag{5}$$

   を計算し、これらが N の関数としてどのように振る舞うかを答えよ。ただし、十分高温 ($\beta E_0 \ll 1$) であるとしてよい。

2. 十分大きな物理系を考え、その状態密度 $D(E)$ を、エネルギーが E と $E + \Delta E$ の間にある状態の数が $D(E)\Delta E$ で表されるものとして導入する。このとき、カノニカル分布におけるヘルムホルツの自由エネルギーと、ミクロカノニカル分布で定義されるエントロピーが、Legendre 変換で結ばれることを示せ。ただしミクロカノニカル分布におけるエントロピーは、$D(E)\Delta E$ を用いて

$$S(E) := k_B \log[D(E)\Delta E] \tag{6}$$

   で定義される。また、必要であれば以下を参考にせよ。

   参考：関数 $f(x)$ の Legendre 変換 $f^*(p)$ は次のように定義される。

$$f^*(p) = -\min_x (f(x) - px) \tag{7}$$

   特に、$f(x)$ が下に凸で滑らかな場合、次のように与えられる。

$$f^*(p) = px^*(p) - f(x^*(p)) \ (\text{ここで } x^*(p) \text{ は } f'(x^*) = p \text{ の解}) \tag{8}$$

3. スピン S の常磁性

z 方向の外部磁場 B の下でのスピン $S(=1/2, 1, 3/2, ...)$ の常磁性体を考える。スピン間の相互作用を無視できるときには、ハミルトニアンは次のように Zeeman 項のみで与えられる。

$$H = -hM = -h\sum_{i=1}^{N} S_i^z \tag{9}$$

ここで S_i^z は各磁性体イオンの持つスピンの z 成分を表し、$S_i^z \in \left\{-S, -S+1, ..., S\right\}$ の値をとる。h は Landé の g 因子 $g \approx 2$ (物質に依存) および Bohr 磁子 μ_B を用いて $h = g\mu_B B$ と書かれる。この系が逆温度 β の平衡状態にあるとする。以下の問いに答えよ。ただし、解答の際には次の関数を適宜用いてよい。(B_S は Brillouin 関数と呼ばれる。)

$$C_S := \sinh\left(\frac{2S+1}{2S}x\right)\left[\sinh\left(\frac{x}{2S}\right)\right]^{-1} \tag{10}$$

$$B_S := \frac{d}{dx}\ln C_S = \frac{2S+1}{2S}\coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S}\coth\left(\frac{x}{2S}\right) \tag{11}$$

1. この系をカノニカル分布で扱い、分配関数を求めよ。

2. 平均の磁化の期待値 $\langle M\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle S_i^z\rangle$ を求めよ。特に $S = 1/2$ のときにはどのようになるか。

3. エントロピー S を計算し、その高温極限 $(\beta h \ll 1)$ での値を求めよ。

4. 高温極限 $(\beta h \ll 1)$ での磁化率 $\chi = \dfrac{\partial(g\mu_B\langle M\rangle)}{B} = (g\mu_B)^2\dfrac{\partial\langle M\rangle}{\partial h}$ を求めよ。

5. 4. で $\chi = C/T$ という形が得られるが、これは Curie 則と呼ばれる。Curie 定数 C は、磁性イオンの持つスピンの大きさ S および g 因子の情報を持つ。$S = 1/2, g = 2$ のときの 1 モルあたりの C を $\mathrm{J \cdot K \cdot T^{-2} \cdot mol^{-1}}$ 単位で求めよ。