

- カノニカル集合の考え方による二準位系 (復習)
  - $\varepsilon_{\pm} = \pm\mu B$  の二準位に対して、分配関数  $Z$  を計算しよう
  - ヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  を公式  $F = -k_B T \log Z$  を用いて計算しよう
  - エントロピー  $S$  を熱力学の公式を用いて計算しよう。
  - 内部エネルギー  $E$  を二通りの方法  $F = E - TS$  及び  $E = -T^2 \left(\frac{F}{T}\right)'$  を用いて計算し一致を確かめる。
  - 比熱  $C$  を定義  $C = \partial E / \partial T$  を用いて計算しよう。
  - 磁化  $M$  を、二通りの方法  $M = -\partial F / \partial B$  及び  $M = \frac{\sum \varepsilon \mu e^{-\varepsilon \beta}}{\sum e^{-\varepsilon \beta}}$  で計算し、一致することを確認しよう。  
注)  $\varepsilon_{\pm} = \pm\mu B$  に対して、 $\mu$  は  $\pm\mu$  の値を取る。
  - これまで求めた物理量  $F, E, S, C, M$  の温度依存性をグラフにするしよう。  
注)  $k_B B = \mu = 1$  として、 $T = 0 \sim 10$  の範囲を百分割してグラフにしよう。
- カノニカル集合の考え方による調和振動子の系
  - $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$  の調和振動子の系 ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) に対して、分配関数  $Z$  を計算しよう
  - ヘルムホルツの自由エネルギー  $F, S, E, C$  を計算しよう。
  - $T \rightarrow 0$  の極限で、 $C \propto e^{-\hbar\omega/k_B T}$  となることを示そう。
  - $T \rightarrow \infty$  の極限で  $C = 2 \cdot (\frac{1}{2} k_B)$  になることを示そう。これは固体のモル比熱 (= 1 モルあたりの比熱) が、物質によらず一定、というデュロン・プティ則 (P. Dulong と A. Petit) に対応している。またポテンシャルエネルギーと運動エネルギーに対する「等分配則」も成り立っている。
- カノニカル集合の考え方による理想気体 (いずれ講義でやりますので予習しておいて下さい)
 

体積  $V$  の箱に入れられた  $N$  個の単分子理想気体の分配関数  $Z = \sum e^{-\beta E}$  を計算しよう。

  - 位相空間での積分
 

「すべての状態についての和」は、全粒子の運動量と座標についての積分  $\int dr_{1x} dp_{1x} \dots dr_{Nx} dp_{Nx}$  である。これを「位相空間での積分」と呼ぶ。ここで、ハイゼンベルグの不確定性原理により、各粒子の座標と運動量は同時には正確に決定できず、 $dr_{ix} dp_{ix} > h$  の不確定性がある ( $i = 1 \dots N$ )。よって、積分は  $h^{-3N} \int dr_{1x} dp_{1x} \dots dr_{Nx} dp_{Nx}$  のようになる。
  - ギブス(Gibbs)の補正
 

各粒子は区別出来ないので、入れ替わっても同じ状態であるから、入れ替えの場合の数、 $N!$  で割ってやる必要がある (もし、粒子同士が隔離されていて、触れ合わなければこの補正は不要)。
  - 全運動エネルギー
 

全粒子の運動エネルギーの和は明らかに、 $E = \frac{p_{1x}^2}{2m} + \frac{p_{1y}^2}{2m} + \dots + \frac{p_{Nx}^2}{2m} + \frac{p_{Ny}^2}{2m}$  である。ポテンシャルは無しで、また、理想気体であるから、粒子間の相互作用も考えなくてよい。
  - 分配関数  $Z$  を求める。座標の積分は  $\int dr_{1x} \dots dr_{Nx} = V^N$  であるので、  
分配関数は  $Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dr_{1x} dp_{1x} dr_{1y} dp_{1y} \dots dr_{Nx} dp_{Nx} e^{-E\beta} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int dp_{1x} dp_{1y} \dots dp_{Nx} e^{-E\beta}$  となる。
  - 各粒子についての積分は同じ  
それぞれの粒子の座標についての積分は同じであることに気付こう。つまり、 $dp_{1x} e^{-p_{1x}^2 \beta / 2m}$  と、 $dp_{Nx} e^{-p_{Nx}^2 \beta / 2m}$  は変数名が異なるだけで同じである。よって  $Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left( \int dp e^{-\frac{p^2}{2m} \beta} \right)^{3N}$  となる。
  - ガウス積分を実行する  
公式  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\pi/\alpha}$  を使うと  $Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (\sqrt{\pi \cdot 2mk_B T})^{3N} = \frac{V^N}{N!} (2\pi mk_B T / h^2)^{3N/2}$
  - スターリングの公式  $\log N! \approx N \log N - N$  を使って、 $F = -k_B T \log Z$  を求めよう。
  - 熱力学公式  $p = -\partial F / \partial V$  を用いて、状態方程式  $pV = nk_B T$  を導こう。
  - 熱力学公式  $E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right)$  を用いて、内部エネルギー  $E = \frac{3}{2} k_B T$  を導こう。
  - 熱力学公式  $S = -\partial F / \partial T$  を用いて、古典理想気体に対するエントロピーの表式(Sackur-Tetrode の式)  $S = k_B \left[ \log \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right]$  を導こう。しかし実は、この式は  $T \rightarrow 0$  で負の無限大に発散してしまい、熱力学第三法則に反している。低温では粒子は量子力学に従うというわけ。