Prof. Tanimoto

熱･統計力学 演習問題#1

1．ファンデルワールスの式（1mol に対する表式）の臨界温度T_cは$p-V$図接線の勾配が 0，かつ変曲点であることから決まる．これから$T_c = 8a/27bR$，臨界圧力 $p_c = a/27b^2$，臨界体積 $V_c = 3b$ となることを証せ.

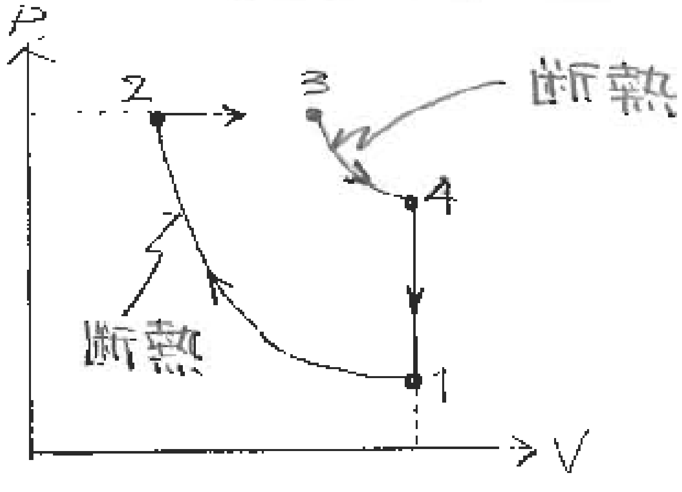
> 完全微分に関する補足説明
>
> $$du = \frac{\partial u}{\partial x}dx + \frac{\partial u}{\partial y}dy \qquad \cdot\cdot(1)$$
>
> を完全微分形と云う．
> いま，1 階の常微分方程式が
>
> $$P(x,y)dx + Q(x,y)dy = 0 \qquad \cdot\cdot(2)$$
>
> の形で与えられたとする．もし，
>
> $$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$
>
> が成り立っているとき，(2)式を完全微分方程式（Perfect Differential Equation）と云う．(2)式がある関数uの完全微分形で表せ，$du = 0$ となっているのなら，一般解は$u = C$（Cは積分定数）と表されるだろう．実際，$u(x,y) = \int P(x,y)dx + \int\left[Q(x,y) - \frac{\partial}{\partial y}\int Pdx\right]dy = C$ である（計算上は，$\int P(x,y)dx$ と $\int Q(x,y)dy$ 夫々を求め，共通項を抜き出し，イコール積分定数Cとすればよい）.

2．$(\cos y + y\cos x)dx + (\sin x - x\sin y)dy = 0$ の一般解を求めよ.

3．ファンデルワールスの式に従う n [mol]の気体の内部エネルギーは，$U = CT - (n^2/V)a$（Cは定数）で付与される．この気体の定積比熱と定圧比熱を求めよ.

4．空気を理想気体とすると定積比熱は$\frac{5}{2}R$である．27℃，1atm の空気を準静的に断熱圧縮して，元の体積の 1/32 にしたとき，空気の温度及び圧力はいくらになるか.

5．下図をディーゼルサイクルと云う．状態 1，2，3，4 における温度を T_1，T_2，T_3，T_4，T_5とする．ディーゼルサイクルの効率を求めよ.



Prof. Tanimoto

熱･統計力学 演習問題#2

1．$V-p$ 平面である 1 点を通断熱線 $\left[\dfrac{\partial p}{\partial V}\right]_{ad}$ は等温線 $\left[\dfrac{\partial p}{\partial V}\right]_{T}$ の γ 倍であることを証せ．

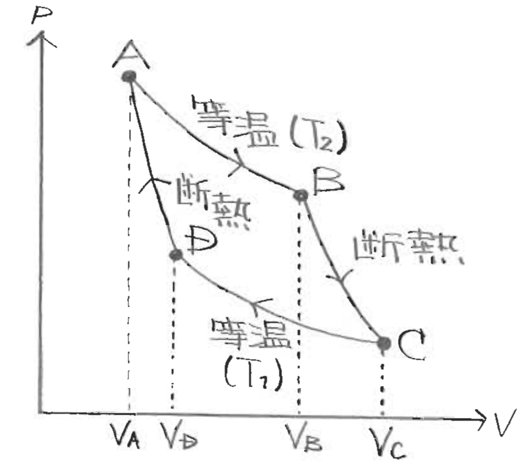
2．可逆過程におけるクラジウスの式を用いて図のカルノーサイクルにおける体積比が $\dfrac{V_B}{V_A}=\dfrac{V_C}{V_D}$ となることを証せ．

3．1[mol]の理想気体が状態 A（p_A, T_A）から状態 B（p_B, T_B）に変化したこのときのエントロピー変化が $S_B-S_A=C_p\log\dfrac{T_B}{T_A}+R\log\dfrac{p_A}{p_B}$ となることを証せ．

4．熱容量 C である物体に対して温度 T_1 から T_2 まで上昇させたとき，エントロピー変化 ΔS はいくらか．ただし，$T_2>T_1$．

5．ファンデルワールスの式に従う n [mol]の気体の内部エネルギーが $U=CT-\left(n^2/V\right)a$（C は定数）で付与されるとき，この気体のエントロピーを求めよ．ただし，エントロピーの基準を S_0 とせよ．

6．夏，外気温度が 32℃のとき，エアコンを運転して室温を 22℃に保つためには，1 時間当たり 3×10^8[J]の熱を屋外に排出しなければならない．クラジウスの不等式を用いて，エアコンの最小電力が何Wになるか求めよ．



Prof. Tanimoto

熱･統計力学 演習問題#3

マクスウェルの関係式の導出
一般に，$A(x,y)dx + B(x,y)dy$ がある関数 $f(x,y)$ の全微分 df であるための必要十分条件は，

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \qquad \cdots(0)$$

である．【ル･ジャンドル変換の利用】

内部エネルギーの全微分 $dU = -pdV + TdS$ について適用すると，

$$-\left[\frac{\partial p}{\partial S}\right]_V = \left[\frac{\partial T}{\partial V}\right]_S \qquad \cdots(1)$$

エンタルピー $H \equiv U + pV$ の全微分 $dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$ についいいて適用すると，

$$\left[\frac{\partial T}{\partial p}\right]_S = \left[\frac{\partial V}{\partial S}\right]_p \qquad \cdots(2)$$

ギブス自由エネルギー $G \equiv H - TS = U + pV - TS = F + pV$ （但し，ヘルムホルツ自由エネルギー $F \equiv U - TS$ ）の全微分 $dG = dF + pdV + Vdp = Vdp - SdT$ （但し，$dF = -pdV - SdT$ ）について適用すると，

$$\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_p = -\left[\frac{\partial S}{\partial p}\right]_T \qquad \cdots(3)$$

ヘルムホルツ自由エネルギー $F \equiv U - TS$ の全微分 $dF = dU - SdT - TdS = -pdV - SdT$ について適用すると，

$$\left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_V = -\left[\frac{\partial S}{\partial V}\right]_T \qquad \cdots(4)$$

(1)〜(4)をまとめてマクスウェルの関係式と云う．これらはエントロピー変化と云う直接計量出来ない量を他の量で代替え出来る便利な関係で，かつ，その際，制約として課されるのが S 一定（断熱可逆），V 一定（等積可逆），p 一定（等圧可逆）と云う計測上実現可能な条件．

エネルギー方程式の導出
第 1 法則 $dU = TdS - pdV$ の温度一定として，dVで除すと，

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T = T\left[\frac{\partial S}{\partial V}\right]_T - p \qquad \cdots(5)$$

マクスウェルの関係式(4)を用いて，

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T = T\left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_V - p \qquad \cdots(6)$$

(6)式をエネルギー方程式と云う．等温場における体積変化に対する内部エネルギー変化と云う観測が難しい量が，右辺の観測が容易な諸項で表現されている．

1．ファンデルワールスの式のを満たす 1[mol]の気体の内部エネルギーを定積比熱，温度 T，体積 V，パラメータ a，積分定数 U_0 により表せ．

2．理想気体 1[mol]が温度 T_0，圧力 p_0 にあるときの化学ポテンシャルを μ_0 とするとき，温度 T_0，圧力 p のときの化学ポテンシャル μ を導出せよ．

Prof. Tanimoto

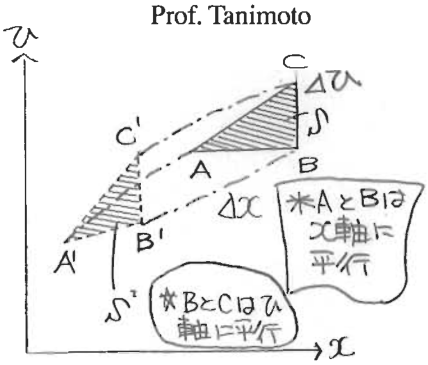
熱·統計力学 演習問題#4

1．分子の速度の x 成分は v_x から v_x+dv_x の範囲内の値を取るような確率を $p(v_x)dv_x$ とする．$p(v_x)$ を求め，その結果を用いて，$\left\langle |v_x|^p \right\rangle$ を求めよ（<>は平均値）．

2．ガンマ関数に関する阿部本 p.64 の(3.40)式を証せ．

Prof. Tanimoto

熱･統計力学 演習問題#5



1．位相空間における体積の保存性を示すため分子を質点と見なし速度の x 成分 v_x を簡単に v と書く．時刻 t において x-v 面上の△ABC をとりその面積を S とする．また，それより少し前の時刻 $t' = t - \Delta t$ において△ABC に対する△A'B'C'を考え，その面積を S' とする．

(1) $S' = S + O(\Delta t)^2$ を示せ．

(2)前問結果を適用して体積の保存性を導け．

阿部本(3.71)の導出；p.75［例題 2］の結果とテイラー展開を使って

$f(x)$ の $x=a$ におけるテイラー展開

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(a)}{k!}(x-a)^k \quad \text{—— ①}$$

①に $a=t,\ x-a=\Delta t\ (\Leftrightarrow x=a+\Delta t=t+\Delta t)$ を適用すると $f(t+\Delta t)=f(t)+f'(t)\Delta t$ (2次項以下ムシ)になることに注意して (3.70) に適用すると．

$$f\left(\mathbf{r}-\mathbf{v}\Delta t,\ \mathbf{v}-\frac{\mathbf{F}}{m}\Delta t,\ t-\Delta t\right) = f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) - f'(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\cdot\Delta t \quad \text{—— ②}$$

②は3変数関数だが、これの第1変数 $\mathbf{r}-\mathbf{v}\Delta t$ を成分表示すると

$$f(x-v_x\Delta t,\ y-v_y\Delta t,\ z-v_z\Delta t) = f(x,y,z) - \left[v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}\right]\Delta t$$

これをベクトル表示すれば

$$f(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) - \mathbf{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\Delta t \quad \text{—— ③}$$

例題2の答

この式中の $f(\triangle,\square,0)$ のコンマは x,y,z成分の意味にて②のコンマとは含意異なる

同様に第2変数 $\mathbf{v}-\frac{\mathbf{F}}{m}\Delta t$ について

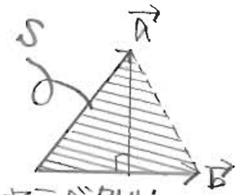
$$f(\mathbf{v}') = f(\mathbf{v}) - \frac{\mathbf{F}}{m}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}\Delta t \quad \text{—— ④}$$

第3変数 $t-\Delta t$ について

$$f(t') = f(t) - \frac{\partial f}{\partial t}\Delta t \quad \text{—— ⑤}$$

これらを重合して (3.71) の表式を得る．

三角形の面積の内積表示＆外積表示



ベクトル積(外積) $\vec{A}=\begin{pmatrix}x_a\\y_a\\z_a\end{pmatrix}$、$\vec{B}=\begin{pmatrix}x_b\\y_b\\z_b\end{pmatrix}$ のとき $\vec{A}\times\vec{B}=\begin{pmatrix}y_a z_b - z_a y_b\\ z_a x_b - x_a z_b\\ x_a y_b - y_a x_b\end{pmatrix}$

$\vec{A}$ と $\vec{B}$ のなる平行四辺形は $|\vec{A}\times\vec{B}|$

平行四辺形の 1/2 が三角形の面積になること、上記3次元ベクトルを2次元ベクトルにすると

$$S = \frac{1}{2}\left|\begin{pmatrix}a_x\\a_y\\0\end{pmatrix}\times\begin{pmatrix}b_x\\b_y\\0\end{pmatrix}\right| = \frac{1}{2}\left|\begin{matrix}0\\0\\a_x b_y - a_y b_x\end{matrix}\right| = \frac{1}{2}\begin{vmatrix}a_x & a_y\\ b_x & b_y\end{vmatrix} \quad /\!/$$

内積で考えると

$$S = |\vec{a}|\sin\theta\cdot|\vec{b}|\cdot\frac{1}{2} = \frac{1}{2}|\vec{a}||\vec{b}|\sin\theta$$

，一方 $\vec{a}\cdot\vec{b} = |\vec{a}||\vec{b}|\cos\theta$ より

$$S = \frac{|\vec{a}||\vec{b}|}{2}\left[1-\left(\frac{\vec{a}\cdot\vec{b}}{|\vec{a}||\vec{b}|}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\left[|\vec{a}|^2|\vec{b}|^2-(\vec{a}\cdot\vec{b})^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$(a_x^2+a_y^2)(b_x^2+b_y^2)-(a_x b_x + a_y b_y)^2 = (a_x b_y - a_y b_x)^2$$

← 1行とばします.

よって $S = \frac{1}{2}(a_x b_y - a_y b_x)$

$$= \frac{1}{2}\begin{vmatrix}a_x & a_y\\ b_x & b_y\end{vmatrix} \quad /\!/$$

Prof. Tanimoto

熱･統計力学 演習問題#6

1． 直線上の1質点系運動を考える．運動エネルギーとポテンシャルエネルギー（保存力Fとして，$U(x)\equiv-\int F(x)dx$で定義されるエネルギーのこと．保存力とは時刻や速度に拠らず位置だけで大きさの決まる力のこと）の差をラグランジュアン L と定義する．すなわち，$L(x,\dot{x})\equiv T-U=\frac{1}{2}m\dot{x}^2-U(x)$ である．このときラグランジュ方程式 $\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right)-\frac{\partial L}{\partial x}=0$ を証し，これが，この質点の運動方程式と等価な表式であることを確認せよ．

2． 空間内の 1 質点系運動を考える．ラグランジュアン L は前問と同様に，$L\equiv T-U=\frac{1}{2}m\left(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2\right)-U(x,y,z)$と定義され，ラグランジュ方程式は，3つの座標，夫々に対して，$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right)-\frac{\partial L}{\partial x}=0$，$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{y}}\right)-\frac{\partial L}{\partial y}=0$，$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{z}}\right)-\frac{\partial L}{\partial z}=0$となる．ここで，「作用」なる演算子；

$t=t_1$ から $t=t_2$ までの$(x(t),\ y(t),\ z(t))$と云う関数で表される運動に対して，

$S[x(t),y(t),z(t)]=\int_{t_1}^{t_2}L(x(t),y(t),z(t))$なる積分を取ること

を定義する．また，関数$f(x)$の$x=x_0$における1次の変分を$\Delta_1 f(x_0)\equiv\left[\frac{df}{dt}\right]_{x=x_0}\Delta x$ のように定義する．最小作用の原理（すなわち作用を最小にするルールに従って運動律は決まる）が「作用の1次変分がゼロに等しくなること」で表現されることに基づき，最小作用の原理とラグランジュ方程式と運動方程式とが相互に等価であることを証せ．

3． 平面内の1質点運動を極座標 (r,θ) で考える．

（1） 運動エネルギー$T=\frac{1}{2}m\left(v_r{}^2+v_\theta{}^2\right)$を$r$と$\theta$により表せ．

（2） ラグランジュ方程式 $\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}}\right)-\frac{\partial L}{\partial r}=0$，$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}}\right)-\frac{\partial L}{\partial \theta}=0$から運動方程式を導出せよ．但し，ポテンシャルエネルギーは$U(r,\theta)$で表す．

以上から，運動方程式は座標系によってヘンな形に表式されるが，ラグランジュ方程式は常に同形であることを**実感**せよ．［ラグランジュアンを用いる効用］

4． 一般化座標q，一般化運動量pで表された質点の運動を考える．但し，一般化運動量とはラグランジュアンLに対して$p=\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$で定義される特性量である．ここで，ハミルトニアン$H$を$H\equiv p\dot{q}-L$ で定義する．このときラグランジュ方程式 $\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right)-\frac{\partial L}{\partial q}=0$を元に，正準形式で表されるハミルトン方程式 $\frac{dq}{dt}=\frac{\partial H}{\partial p}$，$\frac{dp}{dt}=-\frac{\partial H}{\partial q}$ を導出せよ．

以上から，ラグランジュ方程式⇔ハミルトン方程式･･･ならば，ハミルトン方程式は運動方程式と等価であることを**実感**せよ．運動方程式は式1つだが，ハミルトン方程式だと2つになって一見面倒くさそうだ．が，その代わり時間 1 階微分方程式で済んでいるのだ．［ハミルトニアンを用いる効用］

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#7

1．　M を十分大きな正の数として，$F(M)\equiv\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-Mf(x))dx$ の積分を考える．$M>>1$ のときには，$f(x)$の極小点の近傍が積分値に大きな寄与をもたらすだろう．そこで，この極小点を $x=x_0$ とし，$f(x)$を x_0 の周りでテイラー展開して，

$$f(x)=f(x_0)+\frac{f''(x_0)}{2}(x-x_0)^2 \qquad 但し，\ f''(x_0)>0$$

と近似する．その結果，$F(M)$が，ガウス積分を利用すれば，以下で表されることを証せ．

$$F(M)\cong\left(\frac{2\pi}{Mf''(x_0)}\right)^{1/2}\exp(-Mf(x_0)).$$

2．　前問の方法を $M!=\int_0^{\infty}x^M\exp(-x)dx$ の積分に適用して，スターリングの公式の別形，

$$\ln M!\cong M\ln M-M+\frac{1}{2}\ln M+\frac{1}{2}\ln(2\pi)$$

を導出せよ．なお，上式で，Mが十分大きければ，$\ln M$や定数項は無視出来るので，右辺第3項，第4項をネグることが可能で，その場合，阿部本(4.14)式に一致する．

ラグランジュ乗数法（Lagrange Multiplier Method）

拘束条件 $g_i(\mathbf{x})=\mathbf{b}_i$ （但し，$i=1,2,\cdots,m$ ここで $m<n$）［vector 表記すると $\begin{matrix} g_1(x_1,\cdots,x_n)=b_1 \\ \vdots \\ g_m(x_1,\cdots,x_n)=b_m \end{matrix}$ ］

のもとで目的関数 $z=f(\mathbf{x})$ の Max を与える $\mathbf{x_0}$ ［vector 表記すると$(x_1^0,\cdots,x_n^0)$］では，

$$\phi(\mathbf{x},\boldsymbol{\lambda})\equiv f(\mathbf{x})-\sum_{i=1}^{m}\lambda_i\left(g_i(\mathbf{x})-b_i\right)$$

とおけば，

$$\begin{cases}\left[\dfrac{\partial\phi}{\partial x_j}\right]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^0}=\dfrac{\partial f}{\partial x_j}-\displaystyle\sum_{i=1}^{m}\lambda_i\left[\dfrac{\partial g_i}{\partial x_j}\right]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^0}=0\\[2ex] \left[\dfrac{\partial\phi}{\partial\lambda_j}\right]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^0}=b_i-\left[g_i(\mathbf{x})\right]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^0}=0\end{cases}$$

が成り立つ．但し，$i=1,2,\cdots,m$ かつ $j=1,2,\cdots,n$ である．n は目的関数の独立変数の数，m は拘束条件の数である．λをラグランジュ乗数と云う．

3．　上記の定義に基づき，阿部本(4.15)式から(4.21)式を導出せよ．

4．種類の異なる2粒子集団A（粒子数 N_A），B（粒子数 N_B）を考え，A系とB系は互いに自由エネルギーを交換するが，全体のエネルギーは一定に保たれているとする．A系で e_1, e_2, ・・・の状態にある粒子数を n_1, n_2, ・・・，B系で e_1', e_2', ・・・の状態にある粒子数を n_1', n_2', ・・・とする．

（1）全体の配置数 W を求めよ．

（2）熱平衡状態において，n_i, n_j' はどのように表されるか．ラグランジュ乗数βの物理的な意味は何か．

Prof. Tanimoto

熱･統計力学 演習問題#8

保存力［cf.演習#6 の 1.］の再確認

「ベクトル場$\vec{A}$がポテンシャルϕで表記出来る」⇔「$\vec{A}=\begin{pmatrix}-\dfrac{\partial\phi}{\partial x} & -\dfrac{\partial\phi}{\partial y} & -\dfrac{\partial\phi}{\partial z}\end{pmatrix}$と表すことが出来る」．このとき$\vec{A}$を**保存力**と云う．なぜなら，任意の閉曲線 C に沿う線積分がゼロになるから．すなわち，

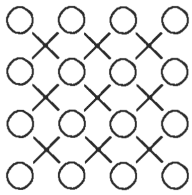
完全微分形

$$\oint_C \vec{A}d\mathbf{s}=\oint_C\left[-\frac{\partial\phi}{\partial x}\quad-\frac{\partial\phi}{\partial y}\quad-\frac{\partial\phi}{\partial z}\right]\begin{pmatrix}-dx\\-dy\\-dz\end{pmatrix}=\oint_C\left[\frac{\partial\phi}{\partial x}dx\quad\frac{\partial\phi}{\partial y}dy\quad\frac{\partial\phi}{\partial z}dz\right]=\oint_C d\phi=\phi(P)-\phi(P)=0\cdot$$

ここで，Pは閉曲線の始点（終点）である．

1．断面積S，高さLの容器内に温度Tの理想気体が封入されている．気体分子に重力が働くとき，底面から高さzにおける気体分子の数密度を求めよ．但し，容器内の気体分子総数をNとし，マクスウェル－ボルツマン分布が成り立つと仮定せよ．

2．N個の原子から構成されている固体がある．これらの原子は右図に示す 2 種類の格子点(a)，(b)のどちらかを占めるものとする．ここで，(a)は通常の格子点（図中の○），(b)は隙間の格子点（図中の×）．○と×の格子点はともにN個あるとする．但し，原子が○印を占めるときのエネルギーを 0 とおき，×印を占める場合に較べてエネルギーがεだけ大きいと仮定する（$\varepsilon>0$）．



（1）×印にn個の原子，○印にN-n個の原子を配置させる場合の数 W を求め，エントロピーを計算せよ．ここで，N，n>>1 である．

（2）ヘルムホルツの自由エネルギーFを求めよ．

（3）熱平衡状態では，体積，温度一定の条件下でFは極小値をとる．そのため，$\partial F/\partial n=0$が成立する．この関係からnを求めよ．

3．マクスウェル－ボルツマン分布が成り立つ体系では，Nを粒子数として，系の内部エネルギーUは，

$$U=-N\frac{\partial\ln f}{\partial\beta}$$

で表される．これを証せ．

4．前問結果を利用すれば，体系の定積比熱C_Vが，

$$C_v=\frac{N}{k_BT^2}\left[\frac{\partial^2\ln f}{\partial\beta^2}\right]_V$$

で表されことを証せ．

5．種類の異なる 2 粒子集団 A（粒子数N_A），B（粒子数N_B）を考え，A 系と B 系は互いに自由にエネルギーを交換するが，全体のエネルギーは一定に保たれているとする．A 系でe_1，e_2，･･･の状態にある粒子数をn_1，n_2，･･･，B 系でe_1'，e_2'，･･･の状態にある粒子数をn_1'，n_2'，･･･とする．［← #7 の 4.の問題と同様］

（1）ヘルムホルツの自由エネルギーはどのように表されるか．

（2）この場合でもボルツマンの原理が成り立つかを示せ．

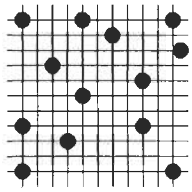
Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#9

1．A 種，B 種 2 種類の単原子分子の理想気体が温度 T，体積 V の容器内で混合している．但し，両気体間で化学反応は起きないと仮定する．A 種の分子の質量を m_A，分子数を N_A とし，B 種のそれを同様に m_B，N_B とする．

（1） この混合理想気体にヘルムホルツの自由エネルギー F を求めよ．

（2） 気体の圧力を求めよ．



2．気体あるいは液体を記述する一つの模型として以下のような考え方がある．すなわち，体系を体積 v_0 の微小部分に等分し，分割は十分細かいとして，各微小部分には分子がいないか，あるいは高々1 個の分子が存在すると仮定する．また，各微小部分を 1 つの格子点で代表させる．その結果，各格子点上に分子がいるか，いないかという状況が実現する（右図）．このような模型を**格子気体**と云う．理想気体に対応する系を考え，L 個の格子点に N 個の分子が配置されるとして，以下に答えよ．

（1） エントロピー S を求めよ．

（2） $L>>N$ を仮定すると，理想気体の状態方程式が導かれることを示せ．

3．ある分子が 2 つの状態 A，B をとるとし，A における分子のエネルギーを $-\varepsilon$，B におけるそれを ε とする（但し，$\varepsilon>0$）．このような分子が N 個含まれる体系を考える．但し，分子間に相互作用はないと仮定する．

（1） ヘルムホルツの自由エネルギー F を求めよ．

（2） 内部エネルギー U を求めよ．

（3） 系の定積比熱 C_V を求めよ．

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#10

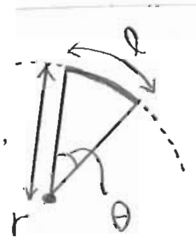
立体角の補足説明

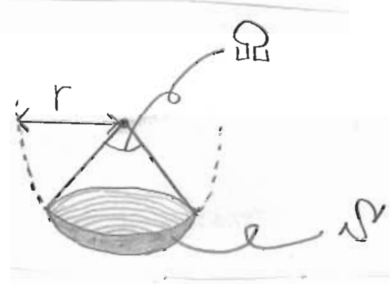
平面角；所謂，普通に云う”角度”のこと．平面上の 1 点から 2 本の半直線が出ているとき両者の開き具合を云う．弧度法では，半径 r の円の円弧の長さ ℓ とするとき，ℓ / r で角度の大きさを表す，すなわち，$\theta = \ell / r$ [rad].

角度は 3 次元空間内でも定義出来る．これを平面角に対して**立体角**とよぶ．錘体の頂点は立体角を持っていると云う．頂点を中心として半径 r の球を描いたとき，球の表面には錘体の側面との交わりによって閉曲面が描かれる．この閉曲面中の球面の一部の面積を S としたとき（球面の一部だから真ん中は膨らんでいる），弧度法に倣って（しかし面積比の次元で）以下のように立体角を定義する．単位をステラジアンと云う．

$$\Omega = S / r^2 \quad \text{[sr]}.$$

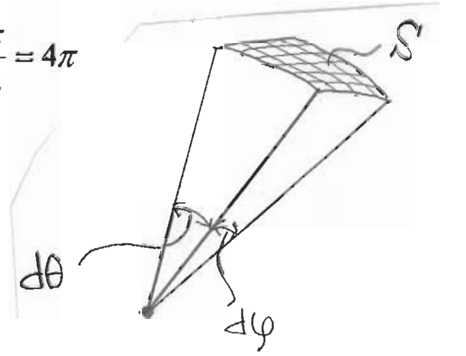
定義より，全球体に対する立体角は 4π，半球面に対するそれは 2π である．





阿部本(5.38)式で微小立体角 $d\Omega$ を極座標表示すると，$d\Omega = \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$ とあるが，これは以下のように理解する．この表式が立体角の定義に沿ったものであれば，下図の微小な曲面面積を意味する筈．これを両角度について 0 から $\pi/2$ まで積分カマせば 1/8 球になる．8 倍すれば球面になるが，積分を実行すると，確かに球の表面積に一致する，よって，上記表式は正しいことが示された．

$$8\int_0^{\pi/2}\int_0^{\pi/2} d\Omega = 8\int_0^{\pi/2}\int_0^{\pi/2} \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 8\left[\left[-\cos\theta\right]_0^{\pi/2}\right]_0^{\pi/2} = 8\frac{\pi}{2} = 4\pi$$



1．2 種類の単原子分子の理想気体 A（体積 V_A，分子数 N_A），B（体積 V_B，分子数 N_B）が夫々孤立しているとする．圧力 p，温度 T を一定に保ち，両者を混合させ，混合理想気体（A+B）系を考える．

（1） 混合理想気体（A+B）系の体積 V を求めよ．

（2） 孤立状態における A，B のエントロピーを S_A，S_B，混合気体のそれを S_{A+B} とする．ここで，$\Delta S = S_{A+B} - S_A - S_B$ を**混合のエントロピー**と云う．ΔS を求め，これが正であることを示せ（Note#20）．但し，全ての過程で p，T は一定に保たれるとする．

Prof. Tanimoto

熱･統計力学 演習問題#11

1．2 原子分子の理想気体の分配関数及びヘルムホルツの自由エネルギーFを求めよ.

2．N_A個の単原子分子からなる理想気体とN_B個の 2 原子分子からなる理想気体との混合気体の定積比熱を求めよ.

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#12

統計集団（Ensemble）

小正準集団（Micro Canonical Ensemble）

独立した孤立系の集団．熱力学的状態が粒子数 N，体積 V，内部エネルギー E（阿部本前半では U の記号を使っていた）で指定される．⇔（粒子エネルギー和）＝（系全体エネルギー）

粒子は独立⇔粒子数と同じ N 個の体系がある．

配置数 $W = \dfrac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_i!\cdots}$ ［阿部本(4.12)］⇔ $\log W = N\log N - \sum_i n_i \log n_i$ ［阿部本(4.15)］を以下の条件の下に最大化する． $N = \sum_i n_i$ （粒子数一定）， $E = \sum_i e_i n_i$ （エネルギー一定）．出現確率 $p_i = \dfrac{n_i}{N} = \dfrac{\exp(-\beta e_i)}{f}$，ここで分配関数 $f = \sum_i \exp(-\beta e_i)$．

正準集団（Canonical Ensemble）

上記の集団（体系）が幾つか集まって全体系（体系の総数 M）を構成．各体系間のエネルギーのやりとりは可能ながら，全体系のエネルギーは保存されている．これを各体系についてみれば，温度 T の熱源に接触している集団で，熱力学的状態が粒子数 N，体積 V，温度 T で指定されると考えればよい．

⇔（粒子エネルギー和）≠（体系全体エネルギー）［∵ 熱源（他の体系）からエネルギー供給を受ける］

配置数 $W = \dfrac{M!}{M_1!M_2!\cdots M_i!\cdots} = \dfrac{M!}{\prod_i M_i!}$ ［阿部本(6.1)］⇔ $\log W = M\log M - \sum_i M_i \log M_i$ を以下の条件の下に最大化する． $M = \sum_i M_i$ （体系総数一定；(6.2)， $E_0 = \sum_i E_i M_i$ （体系全体エネルギー一定；(6.3)）．出現確率 $\dfrac{M_i}{M} = \dfrac{\exp(-\beta E_i)}{Z}$ ［(6.4)］，ここで分配関数 $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ ［(6.5)］．

大正準集団（Grand Canonical Ensemble）

前記の正準集団では他体系とのエネルギーのやりとりだけが可能であったが，更に粒子の交換も可能な集団．従って，全体系のエネルギーと粒子数は保存されている．これを各大系についてみれば，温度 T の熱源に接触していて，さらに粒子源にも接触している集団で，熱力学的状態が化学ポテンシャル μ，体積 V，温度 T で指定されると考えればよい．

配置数 $W = \dfrac{M!}{\prod_{N,i} M_{N,i}!}$ ［阿部本(6.21)］⇔ $\log W = M\log M - \sum_{N,i} M_{N,i}\log M_{N,i}$ を以下の条件の下に最大化する． $M = \sum_{N,i} M_{N,i}$ （体系総数一定；(6.22)， $E_0 = \sum_{N,i} E_{N,i} M_{N,i}$ （体系全体エネルギー一定；(6.23)）， $N_0 = \sum_{N,i} N M_{N,i}$ （体系全体粒子数一定；(6.24)）．出現確率 $\dfrac{M_{N,i}}{M} = \dfrac{\exp(-\beta E_{N,i} - \gamma\cdot N)}{Z_G}$ ［(6.25)］，ここで分配関数 $Z_G = \sum_{N,i} \exp(-\beta E_{N,i} - \gamma\cdot N)$ ［(6.26)］．

1．正準分布に従う体系が i 番目の状態（エネルギー E_i）を占める確率 $p_i = \exp(-\beta E_i)/Z$ を元に，体系のエントロピーが $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ と表されることを証せ．

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#13

1．$F = -k_B T \ln Z$ を用い，エントロピーを正準集団の分配関数を含む表式で示せ．但し，体積は一定とする．

2．大正準集団に対するヘルムホルツの自由エネルギーFが以下で表されることを証せ．

$$F = \mu N - k_B T \ln Z_G$$

但し，$N = k_B T \left(\dfrac{\partial (\ln Z_G)}{\partial \mu} \right)$.

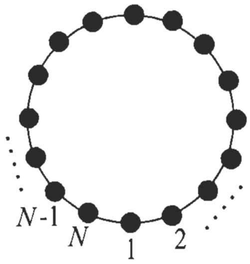
3．格子気体の体系で，最近接する格子点の両者を分子が占めるとき，分子間に引力がはたらくとし，そのポテンシャルを$-\phi$（但し，$\phi > 0$）とする．その結果，全系のエネルギーEは$E = -\phi \times$(分子対の総数) と表される．体系はN個の分子とN'個の孔（分子が存在しない格子点）から構成されるとして，以下に答えよ．

（1） 分子対の総数を平均値で置き換え E を求めよ．このような考え方を**平均場近似**（Mean Field Approximation, MFA）と云う．

（2） ヘルムホルツの自由エネルギーを求めよ．

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#14



1．図に示すようにリング状にN個のイジング・スピンが配置された１次元イジング模型がある．スピン１個の磁気モーメントの大きさをμとし，最近接するスピンの間には**交換相互作用**がはたらいてスピンは互いに平行になる傾向を持つとする．j 番目のイジング・スピンを記述するための変数s_jを導入し，上向きスピンは$s_j=1$，下向きスピンには$s_j=-1$で表されるとする．隣接スピン間の相互作用は$-Js_js_{j+1}$と書け（但し，J>0），外部から磁場Hが加わっているものとする．

（1） 分配関数Ｚに関する表式を導け．

（2） 適当な 2×2 の行列 $\mathbf{U}$ を導入すると，Z は$Z=\mathrm{tr}\left[\mathbf{U}^N\right]$なる形式で表されることを示せ．ただし，tr[]は対角要素の和を取るトレースと云う演算子である．

（3） $\mathbf{U}$ に対する固有値問題を解き，$\ln Z$ を求めよ．

この問題を解くための事前知識

（1）量子論におけるベクトル，マトリクスの表記法

ケットベクトル（ket vector）$|a\rangle=\begin{pmatrix}\xi\\ \eta\end{pmatrix}$

ブラベクトル（bra vector）$\langle a|=\begin{pmatrix}\xi^* & \eta^*\end{pmatrix}$ 但し，ξ^*はξの共役複素数（conjugate complex number）

系がH=$\mathbf{C}^2$なるヒルベルト空間でなく$\mathbf{R}^2$実数空間であればξ^*はξと一致し，ケットベクトルとブラベクトルは転置（transpose）を意味する．

ベクトルのノルムは$\langle a|a\rangle=\xi^2+\eta^2$とスカラー積で表される．もし，$\vec{a}$が正規化されたベクトルなら$\langle a|a\rangle=1$．

（2）線形代数

正方行列$\mathbf{A}$は適当なユニタリー行列$\mathbf{T}$により対角化が可能である．すなわち，$\mathbf{T}^{-1}\mathbf{AT}$は対角行列である．この対角行列は $\mathbf{A}$ の固有値（eigen value）λ_i を対角成分に持つ．よって，

$\mathrm{tr}[\mathbf{A}]=\mathrm{tr}\left[\mathbf{T}^{-1}\mathbf{AT}\right]=\sum_i \lambda_i$.

*を行列に関する随伴（各要素の共役複素数をとって転置をカマす）とすると，$\mathbf{TT}^*=\mathbf{T}^*\mathbf{T}=\mathbf{E}$を満たす$\mathbf{T}$をユニタリー行列と云う．随伴演算子は対象とする行列が高々実要素であれば転置を意味し，その場合のユニタリー行列は直交行列となる．

Prof. Tanimoto

熱･統計力学 演習問題#1 解答

1．

阿部本(1.14)式を p について解いて，$\left[\dfrac{\partial p}{\partial V}\right]_T = 0$ より，

$$\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_c^{\ 3}}. \qquad \cdots(1)$$

変曲点条件；$\left[\dfrac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right]_T = 0$ より，

$$\frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} = \frac{6a}{V_c^{\ 4}}. \qquad \cdots(2)$$

(1) / (2)より，$V_c = 3b$．これを(1)に代入して $T_c = 8a/27bR$．これを元の阿部本(1.14)式に代入して $p_c = a/27b^2$ を得る．

2. $P = \cos y + y\cos x$，$Q = \sin x - x\sin y$，$\dfrac{\partial P}{\partial y} = -\sin y + \cos x = \dfrac{\partial Q}{\partial x}$ よってPerf. Dif. Eq.

$\int P\,dx = \int(\cos y + y\cos x)\,dx = x\cos y + y\sin x$

$\int Q\,dy = \int(\sin x - x\sin y)\,dy = y\sin x + x\cos y$

共通項をとって．$x\cos y + y\sin x = C$（積分定数）//

3. $C_V = \left[\dfrac{\partial U}{\partial T}\right]_V = C$ //

阿部本(1.32)

$C_P = C_V + \left\{\left[\dfrac{\partial U}{\partial V}\right]_T + p\right\}\left[\dfrac{\partial V}{\partial T}\right]_P$ ―⓪ より $\left[\dfrac{\partial U}{\partial V}\right]_T$ と $\left[\dfrac{\partial V}{\partial T}\right]_P$ を求めればよい．

$\left[\dfrac{\partial U}{\partial V}\right]_T = \dfrac{\partial}{\partial V}\left[CT - \dfrac{n^2}{V}a\right]_T = \left(\dfrac{n}{V}\right)^2 a$ ―①

阿部本(1.14)で，p一定なら体積VはTのみの関数として $V = V(T)$ で表せる．そこで(1.14)をTで微分して

(1.14)左辺をVで微分してる

$\left\{-2\dfrac{n^2}{V^3}a(V - nb) + \left(p + \dfrac{n^2}{V^2}a\right)\right\}\left[\dfrac{\partial V}{\partial T}\right]_P = nR$

$\Leftrightarrow \left\{p - \left(\dfrac{n}{V}\right)^2 a + 2\left(\dfrac{n}{V}\right)^3 ab\right\}\left[\dfrac{\partial V}{\partial T}\right]_P = nR$

$\Leftrightarrow \left[\dfrac{\partial V}{\partial T}\right]_P = \dfrac{nR}{p - \left(\frac{n}{V}\right)^2 a + 2\left(\frac{n}{V}\right)^3 ab}$ ―②

⓪に①.②代入して

$C_P = C + \left\{\left(\dfrac{n}{V}\right)^2 a + p\right\}\dfrac{nR}{p - \left(\frac{n}{V}\right)^2 a + 2\left(\frac{n}{V}\right)^3 ab}$ ―③

③には未だpが含まれていて．これをVとTで表さなければならない．阿部本(1.14)より

$p = \dfrac{nRT}{V - nb} - \left(\dfrac{n}{V}\right)^2 a$ ―④

④を③に代入して．ひたすら整理すると

$C_P = C + nR\left\{1 - \dfrac{2a}{RT}\left(\dfrac{n}{V}\right)\left(1 - \dfrac{n}{V}b\right)^2\right\}^{-1}$ を得る．//

4. 断熱圧縮：$TV^{\gamma-1} = \overset{①}{C_1}$, $pV^{\gamma} = \overset{②}{C_2}$ を用いる

27°C = 300K で マイヤーの関係使うと

$C_p = C_v + R = \frac{7}{2}R$

よって $\gamma = C_p/C_v = 7/5$

①より $T\left(\frac{V}{32}\right)^{\frac{7}{5}-1} = 300\,V^{\frac{7}{5}-1}$ 、これ解いて $\underline{T = 1200K}$ //

②より $P\left(\frac{V}{32}\right)^{\frac{7}{5}} = 1 \times V^{\frac{7}{5}}$ 、これ解いて $\underline{P = 128 \text{ atm}}$ //

5. 1→2：断熱圧縮，3→4：断熱膨張 でいずれも熱の出入なし

2→3 は定圧膨張だから、吸熱過程である筈。そのときの吸熱量Q_1は

$Q_1 = C_p(T_3 - T_2)$.　　昇温してるから

4→1の 定積減圧では、降温ゆえ、放熱過程。その放熱量Q_2は

$Q_2 = C_v(T_4 - T_1)$

よって 効率ηは 定義より

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \underline{1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)}}$$ //

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#2 解答

1. 阿部本(1.24)の第1法則より $d'Q = dU + pdV$ —①

断熱よりd'Q=0. また理想気体では $dU = C_V \cdot dT$ [(1.29)より]

よって $C_V dT + pdV = 0$ —②

$T = T(V, p)$ とすると完全微分をとって

$$dT = \left[\frac{\partial T}{\partial V}\right]_p dV + \left[\frac{\partial T}{\partial p}\right]_V dp \quad —③$$

$pV = RT$ の両辺を夫々微分して

$$Vdp + pdV = RdT \quad —④$$

④を②に代入

$$\frac{C_V}{R}(Vdp + pdV) + pdV = 0 \quad —⑤$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{C_V}{R}p + p\right)dV = -\frac{C_V V}{R}dp$$

マイヤーの関係

よって $\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_{ad} = -\frac{C_V p + Rp}{C_V \cdot V} = -\frac{(C_V + R)p}{C_V \cdot V} = -\frac{C_p \cdot p}{C_V \cdot V}$ —⑥

④で等温とすればdT=0だから

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_T = -\frac{p}{V} \quad —⑦$$

⑥,⑦より $\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_{ad} = \frac{C_p}{C_V}\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_T = \gamma\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_T$ //

2. 阿部本(1.46),(1.48)より

$$Q_2 = \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT_2}{V} dV = RT_2 \log\frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_1 = \int_{V_C}^{V_D} \frac{RT_1}{V} dV = -RT_1 \log\frac{V_C}{V_D}$$

クラジウスの式より可逆過程では

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ が成立. よって $-R\log\frac{V_C}{V_D} + R\log\frac{V_B}{V_A} = 0$ ∴ $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$ //

3. (1.24): $dU = d'Q - pdV$, (2.22): $d'Q = TdS$ より

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = C_V\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}$$

積分かまして. $S_B - S_A = C_V \log\frac{T_B}{T_A} + R\log\frac{V_B}{V_A}$

これにマイヤーの関係($C_V = C_p - R$)と状態方程式を適用して

$$S_B - S_A = (C_p - R)\log\frac{T_B}{T_A} + R\log\frac{T_B}{p_B}\frac{p_A}{T_A} = (C_p - R)\log\frac{T_B}{T_A} + R\log\frac{T_B}{T_A} + R\log\frac{p_A}{p_B}$$

$$= C_p\log\frac{T_B}{T_A} + R\log\frac{p_A}{p_B}$$ //

4. $d'Q = CdT$ ゆえ.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{CdT}{T} = C\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = C[\log T]_{T_1}^{T_2} = C\log\frac{T_2}{T_1}$$

このとき $T_2 > T_1$ なので $\frac{T_2}{T_1} > 1$ ゆえ. $\Delta S > 0$ //

5. 才1法則の両辺をTで割ると

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV \quad \text{——①}$$

$$\left(dS = \frac{d'Q}{T}\right)$$

Uの完全微分をとると $dU = \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_V dT + \left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T dV$ になるが、与式をこれに適用して

$$dU = C\,dT + \left(\frac{n}{V}\right)^2 a\,dV \quad \text{——②}$$

圧力pは、与式とファンデルワールス式をpについて解いて

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \left(\frac{n}{V}\right)^2 a \quad \text{——③}$$

②と③を①に代入すると

$$dS = \frac{C}{T}dT + \underbrace{\frac{1}{T}\left(\frac{n}{V}\right)^2 a\,dV}_{\text{消える}} + \frac{1}{T}\left\{\frac{nRT}{V-nb} \underbrace{- \left(\frac{n}{V}\right)^2 a}_{\text{消える}}\right\}dV$$

$$= \frac{C}{T}dT + \frac{nR}{V-nb}dV \quad \text{——④}$$

辺々、積分かますと、

$$S = C\int\frac{dT}{T} + nR\int\frac{dV}{V-nb} = \underline{C\log T + nR\log(V-nb) + S_0}$$

6. 室温 T_r[K]、外気温 T_o[K]、エアコンの室内からの除去熱量 Q_r[J]（$=3\times10^8$）、屋外排熱 Q_o[J]（当然 $Q_o > Q_r$）、エアコンの消費電力 W[W]、仕事を W_o[J] とすると

$$Q_o = Q_r + W_o \quad \text{——①}$$

$$W_o = 3600\,W \quad \text{——②}$$ （仕事と仕事率の定義より当然）

クラジウスの不等式は

$$\left(\frac{Q_r}{T_r} + \frac{(-Q_o)}{T_o}\right) \leq 0 \quad \text{——③}$$

①を③に代入

$$\left(\frac{Q_r}{T_r} - \frac{Q_r + W_o}{T_o}\right) \leq 0 \iff \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_o}\right)Q_r \leq \frac{W_o}{T_o} \quad \text{——④}$$

④の辺々に T_o かけて

$$\left(\frac{T_o}{T_r} - 1\right)Q_r \leq W_o \iff \left(\frac{T_o - T_r}{T_r}\right)Q_r \leq W_o \quad \text{——⑥}$$

⑥に $T_o = 32+273$, $T_r = 22+273$, $Q_r = 3\times10^8$ を代入すると

$$W = 2.82\times10^3 = \underline{2.82\,[\mathrm{kW}]}$$

Prof. Tanimoto

熱・統計力学 演習問題#3 解答

1. 状態方程式を書き直して、

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{——①}$$

V一定として、Tで微分すると

$$\left[\frac{\partial P}{\partial T}\right]_V = \frac{R}{V-b} \quad \text{——②}$$

内部エネルギーUはTとVの関数としてU(T,V)と表すことが出来たから、全微分は

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_V dT + \left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T dV$$

エネルギeq.(6)を適用

$$= \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_V dT + \left\{T\left[\frac{\partial P}{\partial T}\right]_V - P\right\} dV \quad \text{——③}$$

$\left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_V = C_V$ と②を③に代入すると

$$dU = C_V dT + \left(\frac{RT}{V-b} - P\right) dV$$

$$= \frac{(V-b)\left\{\left(P+\frac{a}{V^2}\right)-P\right\}}{V-b} = \frac{a}{V^2}$$

$$= C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

辺々、積分すると

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + U_0$$

2. 1 molなら

$$dG = d\mu = Vdp - SdT$$

マクスウェルの関係導出の□の中の式を見よ

等温(T_0一定)ゆえ $dT=0$、また状態方程式から $V = \frac{RT}{P}$ なので

$$d\mu = Vdp = RT\frac{dP}{P}$$

辺々、積分すると、

$$\mu = RT\int_{P_0}^{P}\frac{dP}{P} = RT\log\frac{P}{P_0} + \text{Const.}$$

$P=P_0$のとき $\mu=\mu_0$ ゆえ、積分定数は μ_0

よって $\mu = \mu_0 + RT\log\frac{P}{P_0}$

Prof. Tanimoto

熱・統計力学 演習問題#4 解答

1. 阿部本 (3.29) を再掲する

$$dN = f(v)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right] d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$$

単位体積を考えるなら

$$f(v)\,dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right] dv \quad \text{——①}$$

$v_x \sim v_x + dv_x$ だけを考えるのなら、①を v_y, v_z について $-\infty$ から ∞ まで積分すれば $P(v_x)dv_x$ となる. つまり

$$P(v_x)dv_x = dv_x \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^2\right] dv_y\,dv_z$$

$$= dv_x \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left[\left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2 \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}\right) \quad \text{——②}$$

ガウス積分

$$\langle |v_x|^p \rangle \overset{\langle\rangle\text{のdef.}}{\equiv} \int_{-\infty}^{\infty} |v_x|^p P(v_x)\,dv_x \overset{②}{=} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} |v_x|^p \exp\left[-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}\right] dv_x \quad \text{——③}$$

$\dfrac{m v_x^2}{2 k_B T} \equiv x$ とすると、$|v_x| = \left[\dfrac{2 k_B T}{m} x\right]^{\frac{1}{2}}$　また、$\dfrac{dx}{dv_x} = 2v_x \cdot \dfrac{m}{2k_B T} = \dfrac{m v_x}{k_B T}$ となる

よって、

$$③の\int \Leftrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{2k_B T}{m} x\right)^{\frac{p}{2}} \exp(-x) \frac{k_B T}{m v_x} dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{2k_B T}{m} x\right)^{\frac{p-1}{2}} \cdot \frac{k_B T}{m} \exp(-x)\,dx$$

$$= 2\int_0^{\infty} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{p-1}{2}} \frac{k_B T}{m} x^{\frac{p-1}{2}} \exp(-x)\,dx$$

元々③の被積分関数は偶関数だったので、積分範囲はこのように作工出来る

$$= \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{p+1}{2}} \int_0^{\infty} x^{\frac{p-1}{2}} \exp(-x)\,dx$$

$$\langle |v_x|^p \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{p+1}{2}} \int_0^{\infty} x^{\frac{p-1}{2}} \exp(-x)\,dx$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{p+1}{2}\right) \cdot \left(\frac{2 k_B T}{m}\right)^{p/2}$$

2. (1) $\Gamma(S+1)$ に部分積分かますと

f: x^s, f': $s x^{s-1}$
g': $\exp(-x)$, g: $-\exp(-x)$

$$\Gamma(S+1) = \int_0^{\infty} x^s \exp(-x)\,dx$$

$$= \left[-x^s \exp(-x)\right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} s x^{s-1} \exp(-x)\,dx$$

$$= 0 + s\Gamma(s) \quad \Leftrightarrow \text{与式}$$

(2) 上記を繰返し適用すれば

$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1) = (n-1)(n-2)\Gamma(n-2) = \cdots$ となるが $\Gamma(1) = 1$

なので $\Gamma(n) = (n-1)!$ は自明

(3)

$$\Gamma\left(\tfrac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} x^{-\frac{1}{2}} \exp(-x)\,dx$$

これに $x = t^2$ なる変数変換かますと、$dx = 2t \cdot dt$ にて

$$\Gamma\left(\tfrac{1}{2}\right) = 2\int_0^{\infty} \exp(-t^2)\,dt = \sqrt{\pi}$$

Prof. Tanimoto

熱・統計力学 演習問題#5 解答

1. $$S' = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} x(B') - x(A') & v(B') - v(A') \\ x(C') - x(A') & v(C') - v(A') \end{vmatrix} \quad \text{―①}$$

$$\frac{dx}{dt} = v, \quad \frac{dv}{dt} = \frac{F}{m} \quad [\because \text{運動eq.}]$$

これを差分表示すると

$$x_{t-\Delta t} = x_t - v_t \Delta t \quad [\because \Delta x = v\Delta t]$$

$$v_{t-\Delta t} = v_t - \frac{F_t}{m}\Delta t \quad [\because \Delta v = \underbrace{\alpha}_{\text{加速度}} \Delta t]$$

これらを適用すると

$$x(A') = x(A) - v(A)\Delta t, \quad v(A') = v(A) - \frac{F(A)}{m}\Delta t$$

$$x(B') = x(B) - v(B)\Delta t, \quad v(B') = v(B) - \frac{F(B)}{m}\Delta t$$

$$x(C') = x(C) - v(C)\Delta t, \quad v(C') = v(C) - \frac{F(C)}{m}\Delta t$$

Fはxのみの関数とし、$x(B) - x(A) = \Delta x$, $v(B) - v(A) = 0$, $F(B) = F(C)$
に留意すると

$$x(B') - x(A') = \Delta x, \quad v(B') - v(A') = X$$

$$X = -\frac{F(B) - F(A)}{m}\Delta t$$

$$x(C') - x(A') = \Delta x + Y, \quad v(C') - v(A') = \Delta v + Y$$

$$Y = -[v(C) - v(A)]\Delta t$$

これらを①に代入

$$S' = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} \Delta x & X \\ \Delta x + Y & \Delta v + X \end{vmatrix} = \frac{1}{2}(\Delta x \Delta v - XY)$$

$S = \frac{1}{2}\Delta x \Delta v$ であり、XYは Δt^2 のオーダー //

上記は $S(t-\Delta t) = S(t) + O(\Delta t)^2$ を意味する

$\Delta t \to 0$ では $S(t)$ 一定　以上は $x-v_x$ 平面についてだが、

$y-v_y$, $z-v_z$ についても 位相面積一定が証される

よって 体積は保存される //

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#6 解答

1. $\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}\ (= mv)$, $\frac{\partial L}{\partial x} = -\frac{dU}{dx}\ (= F)$ [なぜならFは保存力]

ところで運動方程式は

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) = -\frac{dU}{dx}$$

だからこれをLにて表せば $\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right] - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$ となる.

2. 先ず1変数系を考える

$$\Delta_1 L(x_0, \dot{x}_0) = \left[\frac{\partial L}{\partial x}\right]_{x=x_0} \Delta x + \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right]_{x=x_0} \Delta \dot{x} \quad \text{——①}$$

よって

$$\Delta_1 S[x_0] = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \left[\frac{\partial L}{\partial x}\right]_{x=x_0} \Delta x + \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right]_{x=x_0} \Delta \dot{x} \right\} dt \quad \text{——②}$$

$\Delta \dot{x} = \frac{d}{dt}\Delta x$ に留意して②式右辺第2項をイジると,

$$\int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right]_{x=x_0} \cdot \frac{d}{dt}(\Delta x) \cdot dt = \left[\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right]_{x=x_0} \Delta x\right]_{t_2}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right]_{x=x_0} \Delta x\, dt$$

部分積分

f $\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}$ f' $\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right)$

g' $\frac{d}{dt}(\Delta x)$ g Δx

$\Delta x(t_1) = \Delta x(t_2) = 0$

だから、部分積分第1項はゼロになる. これらを適用すると②式は結局

$$\Delta_1 S = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \left[\frac{\partial L}{\partial x}\right]_{x=x_0} - \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right]_{x=x_0} \right\} \Delta x\, dt \quad \text{——③}$$

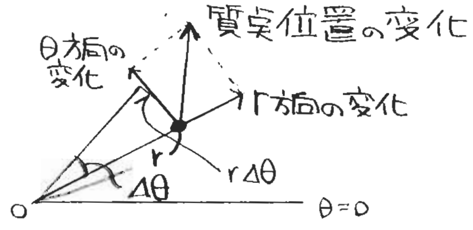
となる.

以上を受けて、元の3変数系を考えると

$$\Delta_1 S = \int_{t_1}^{t_2} \left[\left\{ \frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right] \right\} \Delta x(t) + \left\{ \frac{\partial L}{\partial y} - \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{y}}\right] \right\} \Delta y(t) + \left\{ \frac{\partial L}{\partial z} - \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{z}}\right] \right\} \Delta z(t) \right] dt$$

を得る. 任意の軌道のずれ $(\Delta x(t), \Delta y(t), \Delta z(t))$ に対して $\Delta_1 S = 0$ が成立するためには、[ ]内の各3項が夫々ゼロであることが要請される. このことから作用の原理 ⇔ ラグランジュ方程式であり、ラグランジュeq.が運動eq.と等価であるのは前回同様.

3. $x = r\cos\theta$, $y = r\sin\theta$



$v_r = \frac{dr}{dt} \equiv \dot{r}$

右図より

弧の長さの時間変化

$$v_\theta = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{r\Delta\theta}{\Delta t} = r\frac{d\theta}{dt} \equiv r\dot{\theta}$$

よって $T = \frac{1}{2}m(v_r^2 + v_\theta^2) = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2)$

となるから

$$L = T - U = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2) - U(r, \theta) \quad \text{——①}$$

ラグランジュeq.を①により計算すると

$$\frac{d}{dt}(m\dot{r}) - mr\dot{\theta}^2 + \frac{\partial U}{\partial r} = 0 \quad ——②$$

$$\frac{d}{dt}(mr^2\dot{\theta}) + \frac{\partial U}{\partial \theta} = 0 \quad ——③$$

これらを整理して以下の運動eq.を得る

$$m\frac{d^2 r}{dt^2} = mr\dot{\theta}^2 - \frac{\partial U}{\partial r}$$

$$\frac{d}{dt}(mr^2\dot{\theta}) = mr^2\ddot{\theta} + 2mr\dot{r}\dot{\theta} = -\frac{\partial U}{\partial \theta} \quad //$$

4. 定義通り計算すると，$H = p\dot{q} - L$ だから，但し $L = L(q, \dot{q}(q, p))$ に注意

$$\frac{\partial H}{\partial q} = \frac{\partial \dot{q}}{\partial q}p - \left[\frac{\partial L}{\partial q}\right]_p = \frac{\partial \dot{q}}{\partial q}p - \left\{\left[\frac{\partial L}{\partial q}\right]_{\dot{q}} + \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right]_q \frac{\partial \dot{q}}{\partial q}\right\} \quad \because p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$$

$$= -\left[\frac{\partial L}{\partial q}\right]_{\dot{q}} = -\dot{p}$$

$$\frac{d}{dt}\underbrace{\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right]}_{p} = \frac{\partial L}{\partial q}$$

これから $\dfrac{\partial p}{\partial t} = -\dfrac{\partial H}{\partial q}$

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \overbrace{\left(\dot{q} + p\frac{\partial \dot{q}}{\partial p}\right)}^{\text{合成関数微分}} - \left[\frac{\partial L}{\partial p}\right]_q = \dot{q} + p\frac{\partial \dot{q}}{\partial p} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\frac{\partial \dot{q}}{\partial p}$$

$$\because p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \qquad = \dot{q} + \frac{\partial \dot{q}}{\partial p}p - p\frac{\partial \dot{q}}{\partial p} = \dot{q}$$

これから $\dfrac{\partial q}{\partial t} = \dfrac{\partial H}{\partial p}$

Prof. Tanimoto

熱・統計力学 演習問題#7 解答

1. $f(x) = f(x_0) + \frac{f''(x_0)}{2}(x-x_0)^2$ を $F(M)$ に代入すると

$$F(M) \fallingdotseq \exp(-Mf(x_0)) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{Mf''(x_0)}{2}(x-x_0)^2\right) dx$$

$x - x_0 = x'$ $(dx = dx')$ なる変数変換かますと

$$\text{上記積分} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{Mf''(x_0)}{2} x'^2\right) dx' = \left(\frac{2\pi}{Mf''(x_0)}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ガウス積分

よって与式証された。

2. $x = Mx'$ なる変数変換かます。$dx = dx'$, $x^M = M^M \cdot x'^M$ である。よって

$$M! = M^{M+1} \int_0^{\infty} x'^M \exp(-Mx') dx'$$

$$\Leftrightarrow M! = M^{M+1} \int_0^{\infty} \exp(-M(x - \ln x)) dx \quad \text{—— ①}$$

と変形すると、前問1における $f(x)$ は $f(x) = x - \ln x$ とすることになる。但し、積分の下限がゼロになっていて直接適用出来ない。そこで、この関数の $f'(x) = 0$ をチェックする。$f'(x) = 1 - \frac{1}{x}$ だから $x_0 = 1$ で $f' = 0$。$f''(x) = \frac{1}{x^2}$ だから $x_0 = 1$ で $f'' = 1$, $f(x = x_0) = 1$ である。つまり $x = x_0 = 1$ で $f(x)$ は下凸の極小をとる。ところで $f(x)$ は x 負域では定義出来ないけれど、M が十分大きければ ①の被積分関数は $\exp(-M)$ に引張られて急速に 0 に漸近する。よって ①の積分下限をこの際 $-\infty$ と看做してもよい

以上に依り前問結果が ①の∫以降に 適用出来て

$$M! \fallingdotseq \left(\frac{2\pi}{M \cdot 1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot M^{M+1} \cdot \exp(-M \cdot 1) = (2\pi M)^{\frac{1}{2}} M^M \exp(-M)$$

辺々対数とって

$$\underline{\ln M! \fallingdotseq M \ln M - M + \frac{1}{2}\ln M + \frac{1}{2}\ln(2\pi)} \,//$$

3. $\underbrace{\ln W = N \ln N - \sum n_i \ln n_i}_{(4.15)}$ を $\underbrace{\sum \delta n_i = 0}_{(4.18)}$ 及び $\underbrace{\sum e_i \delta n_i = 0}_{(4.19)}$ の拘束条件

系全体粒子数一定 ⇔ $\sum n_i = N$　系全体エネルギー一定 ⇔ $\sum e_i n_i = E$

のもとで最大化する。不躾、天下り的にラグランジュ乗数法を適用してみると、

$$\phi = \underline{N \ln N - \sum n_i \ln n_i} - \lambda_1 \left(\sum n_i - N\right) - \lambda_2 \left(\sum e_i n_i - E\right) \quad \text{—— ①}$$

n_i について変分とると　(4.15)＊(4.17)

$$\delta\phi = -\sum(\ln n_i + 1)\delta n_i - \lambda_1 \sum \delta n_i - \lambda_2 \sum e_i \delta n_i$$
$$= -\sum(\ln n_i + \alpha + \beta e_i)\delta n_i$$

但し、$1 + \lambda_1 = \alpha$、$\lambda_2 = \beta$ と置き直した

$\frac{\partial \phi}{\partial n_i} = 0 \Leftrightarrow \frac{\delta \phi}{\delta n_i} = 0$ より $\underline{\ln n_i + \alpha + \beta e_i = 0 \text{ を得る}} \,//$

4. $W_A = \dfrac{N_A!}{n_1!\,n_2!\cdots}$, $W_B = \dfrac{N_B!}{n_1'!\,n_2'!\cdots}$ —— ①

A系配置とB系配置は互いに独立ゆえ、全体の配置数Wは

$W = W_A W_B$ —— ②

場合の数だから積とれば OK

②式のWを $\sum_i n_i = N_A$, $\sum_j n_j = N_B$, $\sum_i e_i n_i + \sum_j e_j n_j = E$ の拘束条件のもと最大化する

(4.15)式のWに $W = W_A \cdot W_B$ と①を代入すると

$$\ln W = \ln W_A + \ln W_B = N_A \ln N_A - \sum_i n_i \ln n_i + N_B \ln N_B - \sum_j n_j \ln n_j$$

よって

$$\phi = \ln W - \lambda_1(\sum n_i - N_A) - \lambda_2(\sum n_j - N_B) - \lambda_3(\sum e_i n_i + \sum e_j n_j - E)$$

辺々、変分とって

$$\delta\phi = -\sum(\ln n_i + 1)\delta n_i - \sum(\ln n_j + 1)\delta n_j - \lambda_1 \sum \delta n_i - \lambda_2 \sum \delta n_j - \lambda_3(\sum e_i \delta n_i + \sum e_j \delta n_j)$$

$$= -\sum(\ln n_i + (1+\lambda_1) + \lambda_3 e_i)\delta n_i - \sum(\ln n_j + (1+\lambda_2) + \lambda_3 e_j)\delta n_j \quad ③$$

$\dfrac{\partial\phi}{\partial n_i} = 0$ かつ $\dfrac{\partial\phi}{\partial n_j} = 0$ より、 $1+\lambda_1 = \alpha_A$, $1+\lambda_2 = \alpha_B$, $\lambda_3 = \beta$ とすれば

③より

$\ln n_i + \alpha_A + \beta e_i = 0 \iff n_i = \exp(-\alpha_A)\cdot\exp(-\beta e_i)$

$\ln n_j + \alpha_B + \beta e_j = 0$

ここで 辺々 Σとって

$N_A = \sum n_i = \exp(-\alpha_A)\sum\exp(-\beta e_i)$

$\iff \exp(-\alpha_A) = \dfrac{N_A}{\sum\exp(-\beta e_i)} = \dfrac{N_A}{f_A}$

同様にして

$n_i = \dfrac{N_A}{f_A}\exp(-\beta e_i)$ 但し. $f_A = \sum\exp(-\beta e_i)$

$n_j = \dfrac{N_B}{f_B}\exp(-\beta e_j)$ 但し. $f_B = \sum\exp(-\beta e_j)$

上結果で β は A系、B系に共通。一方、マクロな観点、すなわち熱力学によると熱平衡では両者の温度は等しくなる。

このことから β は熱力学的温度を含意している。

Boltzmann 型確率

$$p_i = \frac{\exp(-\beta f_i)}{\sum\exp(-\beta f_j)}$$

で β を温度係数と云った

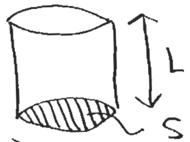
これは尤度最大化からボルツマン確率が導かれ エントロピー最大化との相似から、そう名付けたから

情報学などで頻出

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#8 解答

1. 阿部本 p.94 [例題] の結果より



$$\rho(z) = \rho(0)\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)$$

数密度 $\rho = \frac{N}{V}$ ← 分子数 ← 体積 だから、与えられた容器の条件から

$$N = S\rho(0)\underbrace{\int_0^L \exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)dz}_{\left[-\frac{k_BT}{mg}\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)\right]_0^L = \frac{k_BT}{mg}\left[1-\exp\left(-\frac{mgL}{k_BT}\right)\right]}$$

よって $\rho(0) = \frac{mgN}{k_BTS}\frac{1}{\left[1-\exp\left(-\frac{mgL}{k_BT}\right)\right]}$ と fix され、結局

$$\rho(z) = \frac{mgN}{k_BTS}\frac{\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)}{\left[1-\exp\left(-\frac{mgL}{k_BT}\right)\right]} \quad //$$

2. N個の×印上にn個を配置する $\longrightarrow {}_NC_n = \frac{N!}{(N-n)!n!}$ 通り

N個の○印上にN−n個を配置する $\longrightarrow {}_NC_{N-c} = \frac{N!}{(N-n)!n!}$ 通り

両者の配置は互いに独立のため、総配置数は両者の積をとって

$$W = \left(\frac{N!}{(N-n)!n!}\right)^2$$

ボルツマン原理の(4.45)式及びスターリングの公式使うと

$$S = 2k_B[\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!]$$
$$= 2k_B[N(\ln N - 1) - (N-n)\{\ln(N-n) - 1\} - n(\ln n - 1)]$$
$$= 2k_B[N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n] \quad //$$

全原子のもつエネルギーEは $E = n\varepsilon$ だから

$$F = E - TS = n\varepsilon - 2k_BT[N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n] \quad //$$

$$\partial F/\partial n = 0 \iff \varepsilon = 2k_BT[\ln(N-n) - \ln n] = 2k_BT\ln\frac{N-n}{n},$$
$$\iff \frac{\varepsilon}{2k_BT} = \ln\frac{N-n}{n}$$
$$\iff \exp\left(\frac{\varepsilon}{2k_BT}\right) = \frac{N-n}{n}$$

これ解いて、$n = \dfrac{N}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon}{2k_BT}\right)} \quad //$

#8②

3. マクスウェル－ボルツマン分布が成立するとき、1つの粒子が状態 i を占める確率 p_i は $p_i = \dfrac{\exp(-\beta e_i)}{f}$ だった。よって1粒子当りのエネルギーの平均値 $\langle e\rangle$ は

$$\langle e\rangle = \sum e_i p_i = \frac{\sum e_i \exp(-\beta e_i)}{\sum \exp(-\beta e_i)} = -\frac{\partial \ln f}{\partial \beta}$$

平均のdef.

$$f = \sum \exp(-\beta e_i)$$

$$\frac{\partial \ln f}{\partial \beta} = \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial \beta} = \frac{1}{f}\left(-e_i \sum \exp(-\beta e_i)\right)$$

よって $U = N\langle e\rangle =$ 与式

4. 3の結果適用

$$C_V \underset{\text{def}}{=} \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_V = \left[\frac{\partial U}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T}\right]_V = -N\left[\frac{\partial^2 \ln f}{\partial \beta^2}\right]_V \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$= \frac{N}{k_B T^2}\left[\frac{\partial^2 \ln f}{\partial \beta^2}\right]_V$$

$\beta = \dfrac{1}{k_B T}$ より

$d\beta = -\dfrac{dT}{k_B T^2}$

5. ギブス－ヘルムホルツの関係 復習

$\left[\frac{\partial F}{\partial T}\right]_V = -S$ を使った

defより $F = U - TS \iff U = F + TS = F - T\left[\dfrac{\partial F}{\partial T}\right]_V$ ①

① $F \equiv U - TS$
全微分とって
$dF = dU - d(TS)$
$= dQ - pdV - d(TS)$
$= TdS - pdV - TdS - SdT$
$= -SdT - pdV$
一方 $dF = \left[\frac{\partial F}{\partial T}\right]_V dT + \left[\frac{\partial F}{\partial V}\right]_T dV$
よって $\left[\frac{\partial F}{\partial T}\right]_V = -S$
$\left[\frac{\partial F}{\partial V}\right]_T = -p$

$\left(\dfrac{f}{g}\right)' = \dfrac{f'g - fg'}{g^2}$ に注意すると

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{F}{T}\right]_V = \frac{T\left[\frac{\partial F}{\partial T}\right]_V - F}{T^2} \iff T\left[\frac{\partial F}{\partial T}\right]_V = T^2\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{F}{T}\right]_V + F \quad ②$$

①.②より $U = -T^2 \dfrac{\partial}{\partial T}\left[\dfrac{F}{T}\right]_V$ を得る ③

③ $\iff d\left(\dfrac{F}{T}\right) = -U\dfrac{dT}{T^2}$ ④

一方、$\beta = \dfrac{1}{k_B T}$ より

$d\beta = -\dfrac{dT}{k_B T^2}$ ⑤

④.⑤より $d\left(\dfrac{F}{k_B T}\right) = U\,d\beta$ ⑥ を得る

ここでマクロに観たUとミクロの積上げのEは等価だから、演習7の4.の結果を利用すると

$$E\,d\beta = \left(\frac{N_A}{f_A}\sum_i e_i \exp(-\beta e_i) + \frac{N_B}{f_B}\sum_j e'_j \exp(-\beta e'_j)\right)d\beta$$

$$= -d(N_A \ln f_A + N_B \ln f_B) \quad ⑦$$

やや飛んでるが
※↗のルートで各自チェックしておくこと

⑦をU=Eとした⑥に代入すると

$$F = -k_B T(N_A \ln f_A + N_B \ln f_B)$$

阿部本 (4.15)　　　　　　　　　　　　　　　　#8 ③

$$\ln W = \overbrace{N_A \ln N_A - \sum_i n_i \ln n_i}^{} + N_B \ln N_B - \sum_j n'_j \ln n'_j$$

$\ln W_A W_B$
$= \ln W_A + \ln W_B$

$$= N_A \ln N_A - \sum_i n_i (\ln N_A - \beta e_i - \ln f_A)$$

$$+ N_B \ln N_B - \sum_j n'_j (\ln N_B - \beta e'_j - \ln f_B)$$

$\sum_i n_i = N_A$
$\sum_j n'_j = N_B$

$$= \beta\left(\sum_i e_i n_i + \sum_j e'_j n'_j\right) + N_A \ln f_A + N_B \ln f_B$$

$$= E\beta + N_A \ln f_A + N_B \ln f_B$$

前頁のこたえ

$$= \frac{E - F}{k_B T}$$

$$= \frac{S}{k_B}$$ …よって ボルツマンの原理は成立

#9①

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#9 解答

1. (1) A, Bの分子に対するμ空間を体積aの細胞で分割すれば、阿部本(5.3)より

$$f_A = \frac{V(2\pi m_A k_B T)^{\frac{3}{2}}}{a}, \quad f_B = \frac{V(2\pi m_B k_B T)^{\frac{3}{2}}}{a} \quad \text{——①}$$

演習#8の5(1)の結果を使うと

$$F = -k_B T \ln (N_A \ln f_A + N_B \ln f_B) = -k_B T \ln (f_A{}^{N_A} \cdot f_B{}^{N_B}) \quad \text{——②}$$

但し分子A間、B間に個性はない(P.100の説明同様)ので、$f_A{}^{N_A}$と$f_B{}^{N_B}$を夫々$N_A!$, $N_B!$で割る必要がある。よって②は以下としなければならない

$$F = -k_B T \ln \frac{f_A{}^{N_A} f_B{}^{N_B}}{N_A! N_B!} \quad \text{——③}$$

③に①を代入して

$$F = -N_A k_B T \left[\ln V + \frac{3}{2}\ln(2\pi m_A k_B T) - \ln N_A + 1 - \ln a\right] - N_B k_B T \left[\ln V + \frac{3}{2}\ln(2\pi m_B k_B T) - \ln N_B + 1 - \ln a\right] \quad //$$

(2) $P = -\left[\frac{\partial F}{\partial V}\right]_T$ [∵マクスウェルの関係式:(2.27)式]より

$$P = \frac{N_A k_B T}{V} + \frac{N_B k_B T}{V} \quad //$$

(=(Aの分圧)+(Bの分圧)を表している)

2. (1) 配置数 $W = \binom{L}{N} = \frac{L!}{N!(L-N)!}$ をもとにボルツマンの原理

$\binom{L}{N}$ LからNを選ぶ組合せ

とスターリングの公式を使うと

$$
\begin{aligned}
S &= k_B \ln W \\
&= k_B \{L(\ln L - 1) - N(\ln N - 1) - [(L-N)\ln(L-N) - 1]\} \\
&= k_B [L\ln L - N\ln N - (L-N)\ln(L-N)] \quad //
\end{aligned}
$$

(1)の答

2次の項 $\frac{N^2}{L} \simeq 0$

(2) $\simeq k_B(N\ln L - N\ln N + N) \quad //$ ①

$\ln L(1-\frac{N}{L}) = \ln L + \ln(1-\frac{N}{L})$ ②
$\simeq \ln L - \frac{N}{L}$

∵ if $x \ll 1$ then $\ln(1+x) \simeq x$

通常、格子気体では分子間の相互作用を記述するため、最近接格子点間にある分子には引力のポテンシャルが働くと考える。けれど、理想気体に対応する系ではこのポテンシャルは0となる。従ってエネルギーに相当する項を無視して$F = -TS$と書いてよい。

よって①を使って

#9 ②

$$F = -k_BT(N\ln L - N\ln N + N) \quad \text{—— ②}$$

格子気体ではv_0を一定に保ち、体積変化はLの変化により起こると考える。$Lv_0 = V$ ゆえ、圧力は

$$p = -\left[\frac{\partial F}{\partial V}\right]_{T,N} = -\frac{1}{v_0}\left[\frac{\partial F}{\partial L}\right]_{T,N} \quad \text{—— ③}$$

③を②に代入

$$p = \frac{Nk_BT}{Lv_0} = \frac{Nk_BT}{V}$$

3. 分配関数 f は、

$$f = \exp(\beta\varepsilon) + \exp(-\beta\varepsilon) = 2\cosh(\beta\varepsilon) \quad \text{—— ①}$$

(4.41)式より

$$F = -Nk_BT\ln f = -Nk_BT\ln(2\cosh\beta\varepsilon)$$

①の辺々 ln とると $\ln f = \ln 2 + \ln(\cosh\beta\varepsilon)$

だから 内部エネルギー U は、(4.43)式より

$$U = -N\frac{\partial \ln f}{\partial \beta} = -N\frac{\partial}{\partial\beta}[\ln 2 + \ln(\cosh\beta\varepsilon)]$$

$$= -N\varepsilon\frac{\sinh\beta\varepsilon}{\cosh\beta\varepsilon}$$

$$= -N\varepsilon\tanh\beta\varepsilon$$

*1

双曲線関数

(Hyperbolic function)

$$\sinh x = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{2}$$

略称 シャイン

$$\cosh x = \frac{\exp(x) + \exp(-x)}{2}$$

略称 コッシュ

$$\tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x} = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)}$$

略称 タンチ

∵ 双曲線 $X^2 - Y^2 = a^2$ で

$X = a\cosh x$, $Y = a\sinh x$

のパラメータ表示ゆえ

*2

$$(\cosh x)' = \sinh x$$

$$(\sinh x)' = \cosh x$$

$$(\tanh x)' = \frac{1}{\cosh^2 x} = \mathrm{sech}^2 x$$

因みに

$$\sin x = \frac{\exp(ix) - \exp(-ix)}{2i}$$

$$\cos x = \frac{\exp(ix) + \exp(-ix)}{2}$$

*3

$$\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$$

$$\cos^2 x + \sin^2 x = 1$$

演習#8の4.を使うと C_V が求まる。まず $\left[\frac{\partial^2 \ln f}{\partial \beta^2}\right]_V$ を考える

$$\frac{\partial^2 \ln f}{\partial \beta^2} \underset{*2}{=} \varepsilon\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\frac{\sinh\beta\varepsilon}{\cosh\beta\varepsilon}\right] = \varepsilon^2\frac{\cosh^2\beta\varepsilon - \sinh^2\beta\varepsilon}{\cosh^2\beta\varepsilon} \underset{*3}{=} \varepsilon^2\frac{1}{\cosh^2\beta\varepsilon}$$

$$\left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{f'g - fg'}{g^2}$$

よって求める

$$C_V = \frac{N\varepsilon^2}{k_BT^2\cosh^2\beta\varepsilon}$$

Prof. Tanimoto

熱・統計力学 演習問題#10 解答

1. (1)

孤立系では

$pV_A = N_A k_B T$, $pV_B = N_B k_B T$ ——①

混合すれば 体積 V 内に $N_A + N_B$ の粒子が存在する系となる

$pV = (N_A + N_B) k_B T = N_A k_B T + N_B k_B T$ ——②

①.②より $\underline{V = V_A + V_B}$ // これは理想気体だから成立する

(2) 阿部本(5.5)式を $S = -\left[\frac{\partial F}{\partial T}\right]_{V,N}$ に適用すると

$$S = N k_B \left[\ln V + \frac{3}{2}\ln(2\pi m k_B T) - \ln N + 1 - \ln a\right] + \frac{3}{2} N k_B$$

これを利用して、S_A, S_B は夫々、

$$S_A = N_A k_B \left[\ln V_A + \frac{3}{2}\ln(2\pi m_A k_B T) - \ln N_A + 1 - \ln a\right] + \frac{3}{2} N_A k_B$$

$$S_B = N_B k_B \left[\ln V_B + \frac{3}{2}\ln(2\pi m_B k_B T) - \ln N_B + 1 - \ln a\right] + \frac{3}{2} N_B k_B$$

一方 S_{A+B} は演習 #9の 1.(1)の結果を使って

$$S_{A+B} = N_A k_B \left[\ln V + \frac{3}{2}\ln(2\pi m_A k_B T) - \ln N_A + 1 - \ln a\right] + \frac{3}{2} N_A k_B$$
$$+ N_B k_B \left[\ln V + \frac{3}{2}\ln(2\pi m_B k_B T) - \ln N_B + 1 - \ln a\right] + \frac{3}{2} N_B k_B$$

よって $\Delta S = k_B\left[N_A(\ln V - \ln V_A) + N_B(\ln V - \ln V_B)\right]$ ——③

①.②より $\frac{V}{V_A} = \frac{N_A + N_B}{N_A}$, $\frac{V}{V_B} = \frac{N_A + N_B}{N_B}$ となるが、これを③に

代入すると

$$\underline{\Delta S = k_B\left[N_A \ln\frac{N_A + N_B}{N_A} + N_B \ln\frac{N_A + N_B}{N_B}\right]} \,//$$

ln の()内は1以上 よって [ ]内は⊕ となって $\Delta S > 0$ が成立

2つの孤立系 → 混合系の変化を考えたとき 体積変化なし. ($\because V_A + V_B = V$) ⇒ 外部仕事 ; $-pdV = 0$

また等温過程だから内部エネルギー変化もない ; $dU = 0$

第1法則 $dU = -pdV + d'Q$ より、$d'Q = 0$ が得られ、この変化が断熱過程であることが諒解される。また、上記により、この過程ではエントロピーは増大する $\xrightarrow{\text{ならば}}$ この過程は不可逆である

以上より 混合と云うプロセスは不可逆過程であることを含意している.

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#11 解答

1. (5.36)式で電場ゼロとし、重心の運動量を$\mathbb{P}$とすれば、分子のエネルギーeは

$$e = \frac{\mathbb{P}^2}{2m} + \frac{1}{2I}\left(p_\theta{}^2 + p_\varphi{}^2/\sin^2\theta\right)$$

重心の位置ベクトルを$\mathbb{r}$とすると、μ空間は$\mathbb{r}$(3次元)、$\mathbb{P}$(3次元)、θ、φ、p_θ、p_φの10次元空間となる。この空間を体積aの細胞に分割したとすれば、分配関数は def より

$$f = \frac{V}{a}\int d\mathbb{P}\exp\left(-\frac{\beta\mathbb{P}^2}{2m}\right)\int\exp\left[-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta{}^2 + \frac{p_\varphi{}^2}{\sin^2\theta}\right)\right]d\theta\, d\varphi\, dp_\theta\, dp_\varphi$$

$$= \frac{V}{a}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}\times 3}\int d\Omega\left(\frac{2I\pi}{\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{2I\pi\sin^2\theta}{\beta}\right)^{1/2}$$ ← ガウス積分5発、そのうち3発は3D

$$= \frac{V}{a}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2I\pi}{\beta}\right)\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\, d\theta$$

$$= \frac{V}{a}\,\frac{8\pi^2(2\pi m)^{\frac{3}{2}}I}{\beta^{5/2}} = \underline{V(k_BT)^{5/2}\frac{8\pi^2(2\pi m)^{3/2}I}{a}}$$

(4.42)式より

$$F = -k_BT\ln\frac{f^N}{N!}$$

$$= \underline{-Nk_BT\left[\ln V + \frac{5}{2}\ln(k_BT) - \ln N + 1 + \ln\frac{8\pi^2(2\pi m)^{3/2}I}{a}\right]}$$

2. 単原子分子の理想気体を構成するi番目の粒子のエネルギーをe_{Ai}、同様に2原子分子のそれをe_{Bj}とすると、全系のエネルギーEは

$$E = \sum_i e_{Ai} + \sum_j e_{Bj}$$

この平均$\langle E\rangle$は全系の内部エネルギーに等しい筈。よって

$$U = N_A\langle e_A\rangle + N_B\langle e_B\rangle$$

$$= \frac{3N_Ak_BT}{2} + \frac{5N_Bk_BT}{2}$$

$$C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_V = \underline{k_BT\left(\frac{3}{2}N_A + \frac{5}{2}N_B\right)}$$

Prof. Tanimoto

熱·統計力学 演習問題#12 解答

1. 与式右辺は

$$-k_B\sum_i p_i \ln p_i = -k_B\sum_i p_i(-\beta E_i - \ln Z)$$

$$= \frac{\langle E\rangle}{T} + k_B \ln Z$$

$\sum_i p_i E_i = \langle E\rangle$

$\sum_i p_i = 1$

阿部本(6.12) $F = -k_B T \ln Z$ を用いると

上記は $\frac{\langle E\rangle - F}{T} = S$

阿部本(2.25)

Prof. Tanimoto

熱・統計力学 演習問題#13 解答

1. (2.27)より

$$S = -\left[\frac{\partial F}{\partial T}\right]_V = -\left[\frac{\partial}{\partial T}(-k_B T \ln Z)\right]_V$$

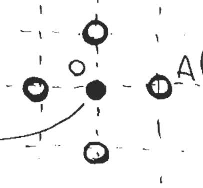
$$= k_B \ln Z + k_B T\left[\frac{\partial(\ln Z)}{\partial T}\right]_V$$ //

2. (2.31)より $G = F + pV \Longleftrightarrow F = G - pV = \mu N - PV$

$\mu \equiv G/N$

$= \mu N - k_B T \ln Z_G$ (6.32) //

3. (1) 1つの格子点に注目し、周囲にz個の最近接する格子点があるとする
正方格子では$z=4$、単純立方格子では$z=6$、体心立方格子では$z=8$、面心立方格子では$z=12$である。格子点は全部で$N+N'$ゆえ、
格子点を分子が占有する確率は$\dfrac{N}{N+N'}$。



分子総数Nにはfocal(自分)が入っているが、一方で隣人中の分子数としてもカウントされているので1/2

○の周囲のうち1ヶ所Aが分子で占められる確率はMFAを適用して
$\dfrac{N}{N+N'}$。周囲格子点数をzとしたから、○周りの分子対数は
$z \cdot \dfrac{N}{N+N'}$となる。分子総数はNだから、2重カウントを除すなら②
総対数は $\dfrac{zN^2}{2(N+N')}$となる よって $E = -\dfrac{\phi}{2}\dfrac{zN^2}{N+N'}$ //

(2) 配置数は $W = \dfrac{(N+N')!}{N!\,N'!}$ これに$S = k_B \ln W$を適用して

$$S = k_B\left(N \ln \frac{N+N'}{N} + N' \ln \frac{N+N'}{N'}\right) \quad \text{——①}$$

defより $F = E - TS$ だから、これに前問答と①を代入して

$$F = -\frac{\phi}{2}\frac{zN^2}{N+N'} - k_B T\left(N \ln \frac{N+N'}{N} + N' \ln \frac{N+N'}{N'}\right)$$ //

$$\ln W = \ln(N+N')! - \ln N! - \ln N'! \underset{\text{スターリング公式}}{=} (N+N')(\ln(N+N')-1) - N(\ln N - 1) - N'(\ln N' - 1)$$

$$= N \ln \frac{N+N'}{N} + N' \ln \frac{N+N'}{N'}$$

Prof. Tanimoto

熱・統計力学 演習問題#14 解答

1. N個のイジングスピンの和をとった全系のエネルギーは

$$E = \underbrace{-J\sum_{j=1}^{N} s_j s_{j+1}}_{\text{隣接スピン間の相互作用}} \underbrace{-\mu H \sum_{j=1}^{N} s_j}_{\text{各スピンのスピンエネルギー}} \quad \text{—— ①}$$

リング環のトーラス条件より $s_{N+1}=s_1$ であることに留意

①を元に、各イジングスピンにBoltzmann因子を重みとして作用させることで全系のZを得る。すなわち

$$Z=\sum \exp(-\beta E_i)=\sum \exp\left[\beta J\sum s_j s_{j+1}+\beta\mu H\sum s_j\right]$$

$$=\sum_{s_1,\cdots,s_N} \exp\left[K(s_1s_2+\cdots+s_Ns_1)+C(s_1+\cdots+s_N)\right] \quad \text{—— ②}$$

このΣは全ての s_j について、$s_j=1$ or $s_j=-1$ の量子的状態の和をとってやることを意味する

但し、$K=\beta J$, $C=\beta\mu H$ と定義している

②で s_j と s_{j+1} の隣接スピンだけを抜き出して考えてみる。例えば s_1 と s_2 を②から抜き出して表記すれば、$\exp\left[Ks_1s_2+C\frac{s_1+s_2}{2}\right]$ となる。をヘンだと思うかも知れないが、j=1からNへ抜き出す成分を全て書き出せば

$$\exp\left[Ks_1s_2+C\frac{s_1+s_2}{2}\right]\cdot\exp\left[Ks_2s_3+C\frac{s_2+s_3}{2}\right]\cdot\cdots\cdot\exp\left[Ks_Ns_1+C\frac{s_N+s_1}{2}\right]$$

$$=\exp\left[K(s_1s_2+\cdots+s_Ns_1)+C(s_1+\cdots+s_N)\right] \quad \text{—— ③}$$

となるから、抜き出して書くことの辻褄は合っている

ところでi番目のイジングスピンの量子的状態を

$$|s_i\rangle=\begin{bmatrix}\frac{s_i(1+s_i)}{2}\\ \frac{-s_i(1-s_i)}{2}\end{bmatrix}$$

なるケットベクトルで表すことにする。上向きスピンであれば $|s_i\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$、下向きスピンであれば $|s_i\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ となり題意に合致している。つまり $s_i=1$ 若しくは -1 の量子的状態しか取り得ない。

また、ここで天下り的に

$$U=\begin{bmatrix}\exp(K+C) & \exp(-K)\\ \exp(-K) & \exp(K-C)\end{bmatrix}$$

なるマトリクスを定義してみる。すると $\langle s_1|U|s_2\rangle$ なるスカラーは以下のように計算される。

$$\langle s_1|\mathbb{U}|s_2\rangle=\begin{bmatrix}\frac{s_1(1+s_1)}{2} & \frac{-s_1(1-s_1)}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\exp(K+C) & \exp(-K)\\ \exp(-K) & \exp(K-C)\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\frac{s_2(1+s_2)}{2}\\ \frac{-s_2(1-s_2)}{2}\end{bmatrix}$$

$$=\frac{s_1s_2}{4}\Big[\exp(K+C)\cdot(1+s_1+s_2+s_1s_2)-\exp(-K)\cdot(1+s_1-s_2-s_1s_2)$$

$$-\exp(-K)\cdot(1-s_1+s_2-s_1s_2)+\exp(K-C)\cdot(1-s_1-s_2+s_1s_2)\Big]$$

s_1, s_2 ともに 1 か −1 の量子的状態しか取り得ないとき、s_1, s_2 の4通りの組み合せを $\langle s_1|\mathbb{U}|s_2\rangle$ と先に抜き書きした $\exp\left(Ks_1s_2+C\frac{s_1+s_2}{2}\right)$ とで比較してみると

s_1	s_2	$\langle s_1\|\mathbb{U}\|s_2\rangle$	$\exp\left(Ks_1s_2+C\frac{s_1+s_2}{2}\right)$
1	1	$\frac{1}{4}(4\exp(K+C))$	$\exp(K+C)$
1	−1	$-\frac{1}{4}(-4\exp(-K))$	$\exp(-K)$
−1	1	$-\frac{1}{4}(-4\exp(-K))$	$\exp(-K)$
−1	−1	$\frac{1}{4}(4\exp(K-C))$	$\exp(K-C)$

と完全に一致する。よって $\sum_{s_1,\cdots,s_N}$ を量子的状態の和をとる記号だとすると

$$Z=\sum_{s_1,\cdots,s_N}\langle s_1|\mathbb{U}|s_2\rangle\langle s_2|\mathbb{U}|s_3\rangle\cdots\langle s_N|\mathbb{U}|s_1\rangle \quad \text{―― ④}$$

と表記させる。

また $|s_j\rangle\langle s_j|=\begin{bmatrix}\frac{s_j^2(1+s_j)^2}{4} & \frac{-s_j^2(1-s_j)^2}{4}\\ \frac{-s_j^2(1-s_j)^2}{4} & \frac{s_j^2(1-s_j)^2}{4}\end{bmatrix}$ となって、$s_j=1$ 若くは −1 しか

※補足
if $s_j=1$ then $|s_j\rangle\langle s_j|=\begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix}$
if $s_j=-1$ then $|s_j\rangle\langle s_j|=\begin{pmatrix}0&0\\0&1\end{pmatrix}$
④で $\sum_{s_1\cdots s_N}$ の量子状態和をとるから $\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$ に

取り得ない場合常に単位行列となる。従って④は

$$Z=\sum_{s_1}\langle s_1|\mathbb{U}^N|s_1\rangle=\sum_{s_1}\begin{bmatrix}\frac{s_1(1+s_1)}{2} & \frac{-s_1(1-s_1)}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}u_{11}^{(N)} & u_{12}^{(N)}\\ u_{21}^{(N)} & u_{22}^{(N)}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\frac{s_1(1+s_1)}{2}\\ \frac{-s_1(1-s_1)}{2}\end{bmatrix}$$

$$=\sum_{s_1}\Bigg[\underbrace{\frac{s_1^2(1+s_1)^2}{4}}_{\substack{\text{if } s_1=1 \text{ then } 1\\ \text{else if } s_1=-1 \text{ then } 0}}u_{11}^{(N)}-\underbrace{\frac{s_1^2(1-s_1^2)}{4}}_{0}u_{12}^{(N)}-\underbrace{\frac{s_1^2(1-s_1^2)}{4}}_{0}u_{21}^{(N)}+\underbrace{\frac{s_1^2(1-s_1)^2}{4}}_{\substack{\text{if } s_1=1 \text{ then } 0\\ \text{else if } s_1=-1 \text{ then } 1}}u_{22}^{(N)}\Bigg]$$

[∵ $s_1=1$ or -1]

※補足
if $s_1=1$ と −1 の状態和 ($\sum$) をとるから $u_{11}^{(N)}+u_{22}^{(N)}$ でよい。

$$=u_{11}^{(N)}+0+0+u_{22}^{(N)}=\mathrm{tr}\left[\mathbb{U}^N\right] \quad \text{―― ⑤}$$

ところで、$\mathbb{U}$ は適当なユニタリー行列 $\mathbb{T}$ により、$\mathbb{U}'=\begin{bmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2\end{bmatrix}$ なる $\mathbb{U}$ の固有値 λ_1, λ_2 を対角要素に持つ行列への変形が可能である。すなわち

$$\mathbb{U}'=\mathbb{T}^{-1}\mathbb{U}\,\mathbb{T} \quad \text{―― ⑥}$$

両辺のN乗とると

$$\begin{bmatrix} \lambda_1^N & 0 \\ 0 & \lambda_2^N \end{bmatrix} = \mathbb{T}^{-1}\mathbb{U}^N\mathbb{T} \quad \text{—— ⑦}$$

このトレースをとると

$$\lambda_1^N + \lambda_2^N = \mathrm{tr}\left[\mathbb{T}^{-1}\mathbb{U}^N\mathbb{T}\right] = \mathrm{tr}\left[\mathbb{U}^N\right] = Z \quad \text{—— ⑧}$$

(一般に $\mathrm{tr}[\mathbb{A}] = \mathrm{tr}[\mathbb{T}^{-1}\mathbb{A}\mathbb{T}]$ 任意の$\mathbb{A}$, $\mathbb{T}$に対して)

仮に $\lambda_1 > \lambda_2$ とすれば ⑧は、

$$Z = \lambda_1^N\left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^N\right]$$

となって $N \to \infty$ のとき、$Z \to \lambda_1^N$ なる関係を得る。よってあとは $\mathbb{U}$ の固有値のうち大きい方の値 λ_1 を特定すればよい。
定義に従い $\mathbb{U}$ の固有値が満たす特性eq.を陽に書くなら

$$\begin{vmatrix} \exp(K+C) - \lambda & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K-C) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\Longleftrightarrow \exp(2K) - \lambda\exp(K)\left(\exp(C) + \exp(-C)\right) + \lambda^2 - \exp(-2K) = 0$$

$$\Longleftrightarrow \lambda^2 + 2\lambda\exp(K)\cosh C + \exp(2K) - \exp(-2K) = 0$$

$$\cosh C = \frac{\exp(C) + \exp(-C)}{2}$$

$$\Longleftrightarrow \lambda = \exp(K)\cosh C \pm \left(\exp(2K)\sinh^2 C + \exp(-2K)\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\cosh^2 C - \sinh^2 C = 1$$

大きい方の⊕をとって $Z = \lambda_1^N$ なので 求める $\ln Z$ は、

$$\ln Z = N\ln\lambda_1 = N\ln\left[\exp(K)\cosh C + \sqrt{\exp(2K)\sinh^2 C + \exp(-2K)}\right]$$

//