

統計力学 中間試験 (2004/6/1) 解答

田中 宗*

6月1日の統計力学の講義中に実施した中間試験の解答です。
大まかな採点基準も示してあるので、参考にしてください。満点は60点です。尚、理由を書かず、答えのみ記入してあるものは1点減点としています。また、答えのみの記述の場合は正解以外には部分点は付けません。計算ミスについては、適宜判断して採点しています。

試験問題に訂正すべき箇所があったので、記します。

訂正箇所

問題1 誤 状態 A,B のエネルギーをそれぞれ $\epsilon, 0, -\epsilon$ とする。

正 状態 A,B,C のエネルギーをそれぞれ $\epsilon, 0, -\epsilon$ とする。

問題2 誤 N 個の粒子 (質量 m) からなる理想気体

正 N 個の粒子 (質量 m) からなる単原子理想気体

問題3 誤 一次元調和振動子があり、温度 T で熱平衡状態にある場合を考える。

正 独立な N 個の一次元調和振動子があり、温度 T で熱平衡状態にある場合を考える。

問題4 誤 (文中の) 直方体

正 立方体

以降、断り無く $\beta = \frac{1}{k_B T}$ とする。

*居室：218 shu-t@spin.t.u-tokyo.ac.jp
統計力学演習の問題は次の WEB ページに掲載します。
<http://spin.t.u-tokyo.ac.jp/~shu-t/enshu/enshu.html>

問題 1 (1) 内部エネルギーは,

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = N \cdot \frac{-\epsilon e^{\beta\epsilon} + \epsilon e^{-\beta\epsilon}}{e^{\beta\epsilon} + 1 + e^{-\beta\epsilon}} = N \cdot \frac{-2\epsilon \sinh \beta\epsilon}{1 + 2 \cosh \beta\epsilon} \quad (\text{A-1})$$

となる. また比熱は,

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{N}{k_B T^2} \cdot \frac{2\epsilon^2 \cosh \beta\epsilon (1 + 2 \cosh \beta\epsilon) - (2\epsilon \sinh \beta\epsilon)^2}{(1 + 2 \cosh \beta\epsilon)^2} \\ &= \frac{2N\epsilon^2}{k_B T^2} \frac{2 + \cosh \beta\epsilon}{(1 + 2 \cosh \beta\epsilon)^2} \end{aligned}$$

となる.

別解

分配関数は,

$$Z = (1 + 2 \cosh \beta\epsilon)^N$$

だから, ヘルムホルツの自由エネルギーは,

$$F = -N k_B T \log (1 + 2 \cosh \beta\epsilon)$$

である. よって, 内部エネルギーは

$$E = N \cdot \frac{-2\epsilon \sinh \beta\epsilon}{1 + 2 \cosh \beta\epsilon}$$

となる. 比熱は上記または下記の方法により求めれば良い.

別解

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= N^2 \frac{\sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = 2N^2 \epsilon^2 \frac{2 \cosh^2 \beta\epsilon + \cosh \beta\epsilon}{(1 + 2 \cosh \beta\epsilon)^2} \\ \langle E \rangle^2 &= N^2 \frac{4\epsilon^2 \sinh^2 \beta\epsilon}{(1 + 2 \cosh \beta\epsilon)^2} \end{aligned}$$

で, 比熱は,

$$C = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) = \frac{2N^2 \epsilon^2}{k_B T^2} \frac{2 + \cosh \beta\epsilon}{(1 + 2 \cosh \beta\epsilon)^2}$$

となる.

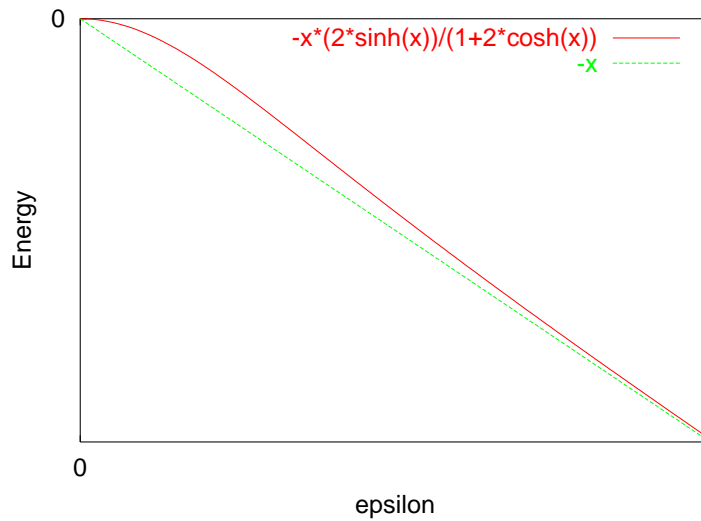
- (2) 式 (A-1) より, $\epsilon \rightarrow 0$ で $E = 0$, $\epsilon \rightarrow \infty$ で $E = -N\epsilon$ となる. 式 (A-1) をより詳細に解析しよう.

$$E = -N\epsilon \frac{2 \sinh \beta\epsilon}{1 + 2 \cosh \beta\epsilon} = -N\epsilon f(\epsilon)$$

として, $f(\epsilon)$ の振舞を見よう.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} &= 2\beta \frac{2 + \cosh \beta\epsilon}{(1 + 2 \cosh \beta\epsilon)^2} > 0 \\ \frac{\partial^2 f(\epsilon)}{\partial \epsilon^2} &= -2\beta^2 \sinh \beta\epsilon \frac{\cosh 2\beta\epsilon}{(1 + 2 \cosh \beta\epsilon)^4} < 0 \end{aligned}$$

より, 上に凸な関数となる. 故に E と ϵ の振舞はグラフにすると, 以下ようになる. このように, $\epsilon \rightarrow \infty$ で $-N\epsilon$ に漸近していることが見て取れる.



問題1 採点基準 (配点: 12点)

- (1) で内部エネルギーが求められた。(4点)
- (1) で比熱が求められた。(4点)
- (2) で $\epsilon \rightarrow 0$ で $E = 0$, $\epsilon \rightarrow \infty$ で $E = -N\epsilon$ となることが言えた。(4点)

部分点は以下の通り。

- (1) で内部エネルギーと比熱の両方とも間違えたが、分配関数は正確に求められている。(2点)
- 別解の方針を採った者について、比熱の表式を間違えたが、 $\langle E \rangle^2$, $\langle E^2 \rangle$ は正しい。(各1点)
- (2) で、 $\frac{\partial E}{\partial \epsilon}$ をただ計算しただけ。(2点)
- (2) で、 $\frac{\partial E}{\partial \epsilon} > 0$ を言ったが、具体的に問題解答になっていない。(3点)

問題 2 (1) 系の分配関数は,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \int \cdots \int \exp\left(-\frac{1}{2mk_B T} \sum_i^N \mathbf{p}_i^2\right) d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N \\ &= \frac{V^N}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left[\int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T} dp\right) \right] \\ &= \frac{V^N}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}} \end{aligned}$$

である。よって、ヘルムホルツの自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \left(\log V^N - \log N! - \log (2\pi\hbar)^{3N} + \log (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}} \right) \\ &= -Nk_B T \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} + 1 \right) \end{aligned}$$

となる。故に、内部エネルギーは、

$$E = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = \frac{3}{2} Nk_B T$$

別解

いま、ハミルトニアンは一般化座標 (p, q) の 2 次形式で書かれており、 $3N$ 個の項があるから、等分配則により、

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T$$

となる。

(2) 圧力は、 $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N}$ だから、

$$p = \frac{Nk_B T}{V}$$

別解[†]

理想気体の状態方程式より

$$p = \frac{Nk_B T}{V}$$

(3) エントロピーは、 $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N}$ だから、

$$S = Nk_B \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} + \frac{5}{2} \right) \quad (\text{A-2})$$

である。

別解

$F = E - TS$ より、 $S = \frac{E-F}{T}$ だから、

$$S = Nk_B \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} + \frac{5}{2} \right)$$

(4) 化学ポテンシャルは、 $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V}$ だから、

$$\mu = -k_B T \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)$$

[†]ただし上でも別解、ここでも別解で解いてしまうと、ヘルムホルツの自由エネルギーが出て来ないので、エントロピー算出が簡単にはできないでしょう。それに、ヘルムホルツの自由エネルギーの有用性を統一的に理解するには、(2)~(4)で解答に示した方法で理解するのも大切です。

である .

別解

化学ポテンシャルは , 1 分子あたりのギブスの自由エネルギーである . ギブスの自由エネルギーは ,

$$G = F + pV = -Nk_B T \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)$$
$$\mu = -k_B T \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)$$

別解

ミクロカノニカルの方法を用いて , エネルギーを求めてみよう . エネルギーが E より小さい状態数を $\Omega(E)$ とすると ,

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N\Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

故に , エネルギーが $E \sim E + dE$ の範囲にある状態数 $W(E)$ は ,

$$W(E) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \frac{(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{E} dE$$

である . よって , エントロピーは ,

$$S(E) = k_B \log W(E) = Nk_B \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{4\pi m E}{3(2\pi\hbar)^2 N} + \frac{5}{2} \right) \quad (\text{A-3})$$

となる . $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ より ,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} Nk_B \frac{1}{E} = \frac{1}{T}$$

となるから ,

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T$$

である . これを式 (A-3) に代入すれば , 式 (A-2) が導出される . ヘルムホルツの自由エネルギーは , $F = E - T \cdot S$ により求められるので , 圧力や化学ポテンシャルは上で示した解答と同様に求められる .

問題2 採点基準 (配点: 16点)

- 各設問の結果が合っている。(各4点)ただし、理由を明記しておらず、答えのみ記してあるものは各1点減点。具体的には以下を参照のこと。

部分点は以下の通り。

- (1) で内部エネルギーは誤っているが、分配関数は正しい表式となっている。(2点)
- (1) で分配関数を導出してから内部エネルギーを求めている者について、 $\frac{1}{N!}$ の項が無い。(2点減点)
- (1) で別解の方針を採った者について、等分配則を適用することについて記述が無い。(1点減点)
- (2) で理想気体の状態方程式から、もしくは $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ などの記述が無い。(1点減点)
- (3) で $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$ 、もしくは $S = \frac{E-F}{T}$ などの記述が無い。(1点減点)
- (4) で $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$ 、もしくは $G = N\mu$ などの記述が無い。(1点減点)
- (3),(4) で規格化定数 C のまま結果にしている。(各1点減点)
- 全体としての別解を採っている者について、式(A-3)の表式までしか辿り着けなかった。もしくは温度の関数として表し損ねた。(2点)
- 全体として、1次元の理想気体と勘違いした解答。(影響が在る問いに関し、各2点減点)

問題 3 (1) 古典力学で考えたとき，分配関数は，

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int \cdots \int \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2m} p^2 + \frac{k}{2} x^2 \right) \right] dp_1 \cdots dp_N dx_1 \cdots dx_N \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \left[\int \exp \left(-\beta \frac{p^2}{2m} \right) dp \right]^N \left[\int \exp \left(-\beta \frac{k}{2} x^2 \right) dx \right]^N \\ &= \frac{(k_B T)^N}{\hbar^N} \left(\frac{m}{k} \right)^{\frac{N}{2}} \end{aligned}$$

であるから，ヘルムホルツの自由エネルギーは，

$$F = -k_B T \log Z = N k_B T \log \beta \hbar + \frac{N}{2} k_B T \log \frac{k}{m}$$

となる．故に，内部エネルギーは，

$$E = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = N k_B T$$

比熱は，

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = N k_B$$

となる．

別解

ハミルトニアンが p と x の 2 次形式で書かれていて， $2N$ 個の和からなるから，等分配則により，

$$E = N k_B T$$

$$C = N k_B$$

となる．

(2) 量子力学で考えたとき，分配関数は，

$$Z = \left\{ \sum_i \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \right\}^N = \left(\frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)^N$$

である．故に自由エネルギーは，

$$F = \frac{1}{2} N \hbar \omega + N k_B T \log (1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

となる．よって，内部エネルギーは，

$$E = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = \frac{1}{2} N \hbar \omega + \frac{N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

となる．よって比熱は，

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{N \hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} \left[\frac{\beta e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} - \frac{e^{-2\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2} \right] \\ &= \frac{N \hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \end{aligned} \tag{A-4}$$

別解

分配関数は

$$Z = \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^{-N}$$

である．ヘルムホルツの自由エネルギーは，

$$F = -Nk_B T \log \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)$$

となる．よって，内部エネルギーは，

$$E = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = -\frac{N \hbar \omega}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2}$$

である．また，

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) = N(N+1) (\hbar \omega)^2 \frac{1}{4} \coth^2 \frac{\beta \hbar \omega}{2} - \frac{N}{4} (\hbar \omega)^2 \\ \langle E \rangle^2 &= \left(-\frac{N \hbar \omega}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^2 \end{aligned}$$

より，比熱は，

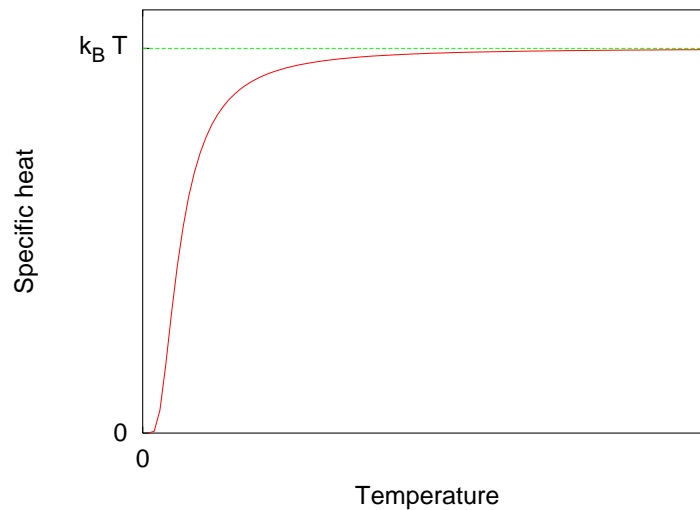
$$C = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) = \frac{N (\hbar \omega)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

となる．

- (3) 十分低温で量子力学的効果が効いてくると，比熱の振舞は，式 (A-4) で $T \rightarrow 0 (\beta \rightarrow \infty)$ とすればよいから，

$$C \rightarrow \frac{1}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}$$

で 0 に漸近し，熱力学第 3 法則の主張と違わない．一方量子力学的効果を取り入れないで求めた比熱は，温度に依存せず，常に Nk_B となる．これは，熱力学第 3 法則に反するものである．また，量子力学から求めた比熱のグラフは以下のようなになる．



問題3 採点基準 (配点: 12点)

- 各設問の結果が正しい。(各4点)ただし、理由を明記しておらず、答えのみ記してあるものは各1点減点。具体的には以下を参照のこと。ただし、問題文中に欠けていた「 N 個の独立な」という条件は「1個の」調和振動子で解いた者についても減点はしない。

部分点は以下の通り。

- (1) で内部エネルギー、比熱は誤っているが、分配関数は正しい表式となっている。(2点)
- (1) で分配関数を導出してから内部エネルギーを求めている者について、 $\frac{1}{N!}$ の項を入れた。(2点減点)
- (1) で別解の方針を採った者について、等分配則を適用することについて記述が無い。(1点減点)
- (1) で1次元の理想気体と勘違いした解答。(2点減点)
- (2) で内部エネルギー、比熱は誤っているが、分配関数は正しい表式となっている。(2点)
- (2) で比熱は誤っているが、内部エネルギーの表式は正しい。(3点)
- (2) で別解の方針を採った者について、比熱は誤っているが、内部エネルギー、 $\langle E \rangle^2, \langle E^2 \rangle$ の表式は正しい。(3点)
- (3) で理由無く $C \rightarrow 0$ と答えだけ記す。(1点減点)
- (3) で比熱が「小さくなる」とだけ言及。(2点)

問題4 (1) シュレーディンガー方程式は,

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

変数分離して,

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z) &= X(x) Y(y) Z(z) \\ E &= E_x + E_y + E_z \end{aligned}$$

とする. すると,

$$\begin{cases} \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} = -k_x^2 \\ \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2} = -k_y^2 \\ \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = -\frac{2mE_z}{\hbar^2} = -k_z^2 \end{cases}$$

である. さて, x について解くと, A_x 及び ϕ_x を積分定数として,

$$X(x) = A_x \cos(k_x x + \phi_x)$$

となる. いま周期境界条件が課せられているから, $X(x) = X(x+L)$ より, n_x を任意整数として,

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$$

が波数の取り得る値である.

- (2) (1) より $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ に1つの (k_x, k_y, k_z) の組が対応している. 故に, 波数空間の単位体積当り, $3 \times \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 (= \frac{3V}{8\pi^3})$ 個の状態がある. ここで3を乗じた理由は, 弾性波は縦波1つ, 横波2つの計3つの自由度があるからである. 以上の議論から, $k \sim k + dk$ に在る状態の数は,

$$\mathcal{D}(k) dk = \frac{3V}{8\pi^3} \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{3V k^2}{2\pi^2} dk \quad (\text{A-5})$$

である.

- (3) $\omega = k \cdot v$ より, 式(A-5)は,

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega$$

となる. 故にエネルギー密度は, 古典力学の範疇では,

$$\epsilon(\omega) d\omega = k_B T \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega$$

となり, 量子力学では,

$$\epsilon(\omega) d\omega = \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega$$

となる.

- (4) エネルギーは(3)で求めたエネルギー密度 $\epsilon(\omega) d\omega$ を用いて,

$$E = \int_0^{\omega_D} \epsilon(\omega) d\omega$$

と表される. ここで, ω_D は,

$$\int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) d\omega = 3N$$

より,

$$\omega_D = v \left(\frac{6N\pi^2}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

である．古典力学の範疇では，エネルギーは

$$E = \int_0^{\omega_D} \epsilon(\omega) d\omega = k_B T \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) d\omega = 3Nk_B T$$

よって，比熱は

$$C = 3Nk_B$$

となる．これは温度に依存しない結果だから，低温でも一定値 $C = 3Nk_B$ である．一方，量子力学的効果を考えると，

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\omega_D} \epsilon(\omega) d\omega \\ &= \frac{3\hbar V}{4\pi^2 v^3} \left(\int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega + \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \right) \\ &= \frac{3\hbar V}{4\pi^2 v^3} \left[\frac{1}{4} \omega_D^4 + \frac{(k_B T)^4}{\hbar^4} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{\xi}{e^\xi - 1} d\xi \right] \end{aligned} \tag{A-6}$$

となる．第一項は零点振動の寄与で，これは明らかに温度に依存しない．温度依存性は第二項にのみ現れる．低温では $T \rightarrow 0 (\beta \rightarrow \infty)$ とすれば，第二項の積分は温度に依存しない定数となり， $E \propto T^4$ となるから，低温では

$$C \propto T^3 \tag{A-7}$$

となる．

問題4 採点基準 (配点: 20点)

- 各設問の結果が正しい．(各4点) ここで，(4)については，古典論について正しく書かれていて4点，量子論について正しく書かれていて4点．ただし，理由を明記しておらず，答えのみ記してあるものは各1点減点．具体的には以下を参照のこと．ただし，(1)については答えのみでもよい．

部分点は以下の通り．

- (2) について，答えのみ記述．(1点減点)
- (2) について，3を乗じ忘れた，もしくは別の数を乗じている．(2点減点)
- (3) について， $\mathcal{D}(\omega) d\omega$ の表式で終わらせている．(1点)
- (3) について，係数は間違っているが問題3の結果を踏まえて書かれている．(2点)
- (3) について，古典論もしくは量子論のエネルギー密度が書かれていない．(1点減点)
- (4) の古典論について，比熱が定数であることが明記されている．(2点)
- (4) について，理由が明記されていない．(1点減点)