統計力学 解答(2004/05/11)

最終更新：2005/07/21
田中 宗*

解答 1 (特性関数)

(a)

$$\tilde{P}(0) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x)\, dx = 1$$

また，

$$\frac{d\tilde{P}}{dk} = \frac{d}{dk}\int_{-\infty}^{\infty} P(x)\, e^{ikx} dx = i\int_{-\infty}^{\infty} xP(x)\, e^{ikx} dx$$

より，

$$\frac{d\tilde{P}}{dk}\Big|_{k=0} = i\int_{-\infty}^{\infty} xP(x)\, dx = i\langle x\rangle$$

同様に，

$$\frac{d^2\tilde{P}}{dk^2} = (-1)\int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x)\, e^{ikx} dx$$

より，

$$\frac{d^2\tilde{P}}{dk^2}\Big|_{k=0} = -\int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x)\, dx = -\langle x^2\rangle$$

となる．

証明終

comment

特性関数の方法は統計力学において，よく使用されるものである．例えば，任意の物理量 $\mathcal{A}$ を得たいときに，ハミルトニアン $\mathcal{H}$ に $-a\mathcal{A}$ の項を付け，分配関数を

$$Z(a) = \sum_i e^{-\beta(E_i - \alpha\mathcal{A}_i)}$$

と表し，

$$\langle\mathcal{A}\rangle = \frac{d\log Z(a)}{da\beta}\Big|_{a=0}$$

と求めることができる．これはまさに特性関数の方法である．

(b) i. 二項分布の特性関数は，

$$\begin{aligned}\tilde{f}(k|p) &= \sum_{x=0}^{n} {}_nC_x p^x (1-p)^{n-x} e^{ikx} \\ &= \sum_{x=0}^{n} {}_nC_x \left(e^{ik}p\right)^x (1-p)^{n-x} \\ &= \left(e^{ik}p + 1 - p\right)^n\end{aligned}$$

となる．よって，

$$\frac{d\tilde{f}}{dk} = n\left(e^{ik}p + 1 - p\right)^{n-1} pie^{ik}$$

*居室：理学部 1 号館 938 号室　　shu-t@spin.phys.s.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.phys.s.u-tokyo.ac.jp/ ~shu-t/enshu/enshu.html

より，

$$\left.\frac{d\tilde{f}}{dk}\right|_{k=0}=inp$$

となるから，式 (Q-2) より

$$E\left(X\right)=np$$

となる．また，

$$\frac{d^2\tilde{f}}{dk^2}=-npe^{ik}\left[\left(e^{ik}p+1-p\right)^{n-1}+pe^{ik}\left(n-1\right)\left(e^{ik}p+1-p\right)^{n-2}\right]$$

より，

$$\left.\frac{d^2\tilde{f}}{dk^2}\right|_{k=0}=-np\left[1+p\left(n-1\right)\right]$$

となるから，式 (Q-2) より，$\langle x^2\rangle=np\left[1+p\left(n-1\right)\right]$ となる．故に，

$$V\left(X\right)=\langle x^2\rangle-\langle x\rangle^2=np\left(1-p\right)$$

となる．

ii. 正規分布の特性関数は，

$$\tilde{f}\left(k|\boldsymbol{\theta}\right)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{\left(x-\mu\right)^2}{2\sigma^2}\right]e^{ikx}dx$$

だから，

$$\frac{d\tilde{f}}{dk}=\frac{i}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}x\exp\left[-\frac{\left(x-\mu\right)^2}{2\sigma^2}\right]e^{ikx}dx$$

より，

$$\left.\frac{d\tilde{f}}{dk}\right|_{k=0}=\frac{i}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}x\exp\left[-\frac{\left(x-\mu\right)^2}{2\sigma^2}\right]dx=i\mu$$

故に，

$$E\left(X\right)=\mu$$

また，

$$\begin{aligned}\left.\frac{d^2\tilde{f}}{dk^2}\right|_{k=0} &= -\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}x^2\exp\left[-\frac{\left(x-\mu\right)^2}{2\sigma^2}\right]dx\\ &= -\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\left(y+\mu\right)^2\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right)dy\\ &= -\left(\sigma^2+\mu^2\right)\end{aligned}$$

故に，$\langle x^2\rangle=\sigma^2+\mu^2$ より，

$$V\left(X\right)=\sigma^2$$

iii. ポアソン分布の特性関数は，

$$\begin{aligned}\tilde{f}\left(k|\lambda\right) &= \sum_{x=0}^{\infty}\frac{\lambda^x}{x!}e^{-\lambda}e^{ikx}=\sum_{x=0}^{\infty}\frac{\left(e^{ik}\lambda\right)^x}{x!}e^{-\lambda}\\ &= e^{-\lambda}\exp\left[e^{ik}\lambda\right]=e^{\lambda\left(e^{ik}-1\right)}\end{aligned}$$

である．

$$\frac{d\tilde{f}}{dk}=e^{\lambda\left(e^{ik}-1\right)}\lambda ie^{ik}$$

より，

$$\left.\frac{d\tilde{f}}{dk}\right|_{k=0}=i\lambda$$

であるから，

$$E(X) = \lambda$$

である．また，

$$\frac{d^2\tilde{f}}{dk^2} = -\lambda e^{ik} e^{\lambda\left(e^{ik}-1\right)}\left(1+\lambda e^{ik}\right)$$

より，

$$\left.\frac{d^2\tilde{f}}{dk^2}\right|_{k=0} = -\lambda(1+\lambda)$$

だから，$\langle x^2 \rangle = \lambda(1+\lambda)$ より，

$$V(X) = \lambda$$

である．

次に，二項分布 $B_N(n,p)$ において，$n \to \infty$ のとき $np_n \to \lambda$ としてポアソン分布を導こう．このとき，

$$p_n = \frac{\lambda + o(1)}{n}$$

である．このとき，二項分布関数 $f_n(x|p_n)$ は，

$$\begin{aligned} f_n(x|p_n) &= {}_nC_x p_n^x (1-p_n)^{n-x} \\ &= \frac{n!}{x!(n-x)!}\left(\frac{\lambda+o(1)}{n}\right)^x \left(1-\frac{\lambda+o(1)}{n}\right)^{n-x} \\ &= \frac{(\lambda+o(1))^x}{x!} \cdot \frac{n\cdot(n-1)\cdots(n-x+1)}{n^x}\left(1-\frac{\lambda+o(1)}{n}\right)^{n-x} \\ &\to \frac{\lambda^x}{x!}e^{-\lambda} \qquad (n \to \infty) \end{aligned}$$

となり，ポアソン分布に一致する．ただし，

$$\lim_{n\to\infty}\left(1+\frac{a}{x}\right)^n = e^a$$

を利用した．

iv. 指数分布の特性関数は，

$$\tilde{f}(k|\lambda) = \int_0^\infty \lambda e^{-\lambda x} e^{ikx} dx = \int_0^\infty \lambda e^{-(\lambda - ik)x} dx = \frac{i\lambda}{i\lambda + k}$$

となるから，

$$\frac{d\tilde{f}}{dk} = -\frac{i\lambda}{(i\lambda+k)^2}$$

となる．故に，

$$\left.\frac{d\tilde{f}}{dk}\right|_{k=0} = \frac{i}{\lambda}$$

である．故に，

$$E(X) = \frac{1}{\lambda}$$

である．また，

$$\frac{d^2\tilde{f}}{dk^2} = 2i\lambda\frac{1}{(i\lambda+k)^3}$$

より，

$$\left.\frac{d^2\tilde{f}}{dk^2}\right|_{k=0} = -\frac{2}{\lambda^2}$$

である．故に，$\langle x^2 \rangle = \frac{2}{\lambda^2}$ である．よって，

$$V(X) = \frac{1}{\lambda^2}$$

となる．

(c) i. 一般に，フーリエ変換は，

$$\begin{cases}\tilde{F}(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\,e^{ikx}dx\\ f(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{F}(k)\,e^{-ikx}dk\end{cases}$$

である．よって，

$$\begin{aligned}f(x) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\left[\int_{-\infty}^{\infty}f(a)\,e^{ika}da\right]e^{-ikx}dk\\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}f(a)\left[\int_{-\infty}^{\infty}e^{ik(a-x)}dk\right]da\end{aligned}$$

これと，

$$\begin{cases}f(x)=\int_{-\infty}^{\infty}f(a)\,\delta(x-a)\,da\\ \delta(a-x)=\delta(x-a)\end{cases}$$

より，

$$\delta(x-a)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ik(x-a)}dk$$

となる．

証明終

ii. 標本値 y の従う確率分布関数 $P(y)$ は，

$$\begin{aligned}P(y) &= \int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}P(x_1)\cdots P(x_N)\,\delta\left(y-\frac{\sum_i x_i}{N}\right)dx_1\cdots dx_N\\ &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^N\int dx_1\cdots dx_N\left[\int dk_1\cdots dk_N\tilde{P}(k_1)\cdots\tilde{P}(k_N)\,e^{-i(k_1x_1+\cdots k_Nx_N)}\right]\\ &\quad\times\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[im\left(y-\frac{\sum_i x_i}{N}\right)\right]dm\\ &= \frac{1}{2\pi}\int dm\int dk_1\cdots\int dk_N\tilde{P}(k_1)\cdots\tilde{P}(k_N)\left(\frac{1}{2\pi}\right)^N\\ &\quad\times\int_{-\infty}^{\infty}dx_1\cdots dx_N\,e^{-i\left(k_1x_1+\frac{m}{N}x_1\right)}\cdots e^{-i\left(k_Nx_N+\frac{m}{N}x_N\right)}\cdot e^{imy}\\ &= \frac{1}{2\pi}\int dm\int dk_1\cdots dk_N\,\tilde{P}(k_1)\cdots\tilde{P}(k_N)\,\delta\left(k_1+\frac{m}{N}\right)\cdots\delta\left(k_N+\frac{m}{N}\right)\\ &= \frac{1}{2\pi}\int dm\,e^{imy}\left[\tilde{P}\left(-\frac{m}{N}\right)\right]^N\end{aligned}$$

となる．

証明終

iii.

$$\begin{aligned}\tilde{P}\left(-\frac{m}{N}\right) &= \int_{-\infty}^{\infty}P(x)\,e^{-i\frac{m}{N}x}\\ &\simeq \int_{-\infty}^{\infty}P(x)\left[1-i\frac{m}{N}x-\frac{m^2}{2N^2}-\cdots\right]\\ &= 1-i\frac{m}{N}x_0-\frac{m^2}{2N^2}\langle x^2\rangle-\cdots\end{aligned}$$

である．故に，

$$\begin{aligned}P(y) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{imy}\left[1-i\frac{m}{N}x_0-\frac{m^2}{2N^2}\langle x^2\rangle-\cdots\right]\\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{imy}\exp\left[N\log\left(1-i\frac{m}{N}x_0-\frac{m^2}{2N^2}\left(\sigma^2+x_0^2\right)\right)\right]dm\end{aligned}\tag{A-1}$$

ここで，$x \sim 0$ として，

$$\log(1-x) \sim 0 - x\frac{1}{2} - x^2 - \cdots$$

より，

$$\begin{aligned}
P(y) &\simeq \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dme^{imy} \times \\
&\quad \exp\left[-N\left(i\frac{m}{N}x_0 + \frac{m^2}{2N^2}\left(\sigma^2 + x_0^2\right) + \frac{1}{2}\left(i\frac{m}{N}x_0 + \frac{m^2}{2N^2}\left(\sigma^2 + \langle x^2\rangle\right)\right)\right)^2\right] \\
&= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{imy}\exp\left[-N\left(i\frac{m}{N}\langle x\rangle + \frac{m^2}{2N^2}\sigma^2\right)\right]dm \\
&= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{\sigma^2}{2N}m^2 - i\left(x_0 - y\right)m\right]dm \\
&= \frac{1}{2\pi}\exp\left[-\frac{N}{2\sigma^2}\left(y - x_0\right)^2\right]\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{\sigma^2}{2N}\left(m - i\frac{N}{\sigma^2}\left(y - x_0\right)^2\right)\right] \\
&= \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma^2}}\exp\left[-\frac{N}{2\sigma^2}\left(y - x_0\right)^2\right]
\end{aligned}$$

となり，平均 x_0，分散 $\frac{\sigma}{N}$ の分布が得られた．

証明終

comment

ここで取り上げげた，デルタ関数のフーリェ表現はこれから先に色々な場面に出て来るので，自分でできなかった人は復習のこと．また，中心極限定理はもっと「あっさり」とした方法で証明するのが普通である．これに関しては各自確率論の本を参照されたい．

解答 2 (高分子)

(a) 図の状況から，右向き，左向きの接合部の数をそれぞれ

$$\begin{cases} N_{\mathrm{R}} = \frac{1}{2}N + s \\ N_{\mathrm{L}} = \frac{1}{2}N - s \end{cases}$$

とする．多重度関数は,

$$\begin{cases} W(N,s) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N+s\right)!\left(\frac{1}{2}N-s\right)!} \\ W(N,-s) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N-s\right)!\left(\frac{1}{2}N+s\right)!} \end{cases}$$

だから，求める場合の数は,

$$W(N,s) + W(N,-s) = \frac{2 \times N!}{\left(\frac{1}{2}N - s\right)!\left(\frac{1}{2}N + s\right)!}$$

である．

(b) エントロピー $S(l)$ は,

$$S(l) = k_{\mathrm{B}}\left[\log 2 + \log N! - \log\left(\frac{1}{2}N + s\right)! - \log\left(\frac{1}{2}N - s\right)!\right]$$

である．スターリングの公式を用いれば,

$$\begin{aligned} S(l) &\simeq k_{\mathrm{B}}\left[\log 2 + N\log N - \left(\frac{1}{2}N + s\right)\log\left(\frac{1}{2}N + s\right) - \left(\frac{1}{2}N - s\right)\log\left(\frac{1}{2}N - s\right)\right] \\ &= k_{\mathrm{B}}\left[\log 2 - \left(\frac{1}{2}N + s\right)\log\left(\frac{1}{2} + \frac{s}{N}\right) - \left(\frac{1}{2}N - s\right)\log\left(\frac{1}{2} - \frac{s}{N}\right)\right] \\ &\simeq -Nk_{\mathrm{B}}\left[\left(\frac{1}{2} + \frac{s}{N}\right)\log\left(\frac{1}{2} + \frac{s}{N}\right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{s}{N}\right)\log\left(\frac{1}{2} - \frac{s}{N}\right)\right] \\ &= -Nk_{\mathrm{B}}\left[\left(\frac{1}{2} + \frac{l}{2\rho N}\right)\log\left(\frac{1}{2} + \frac{l}{2\rho N}\right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{l}{2\rho N}\right)\log\left(\frac{1}{2} - \frac{l}{2\rho N}\right)\right] \end{aligned}$$

となる．

(c) $\mathcal{F} = -T\frac{\partial S(l)}{\partial l}$ だから,

$$\mathcal{F} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{2\rho}\log\left[\frac{1 + 2\frac{|s|}{N}}{1 - 2\frac{|s|}{N}}\right]$$

ところで，$x \sim 0$ に対し,

$$\log\left(\frac{1+2x}{1-2x}\right) \sim 0 + 4\cdot x + 0\cdot x^2 + \frac{16}{3}\cdot x^3 + \cdots$$

であるから,

$$\mathcal{F} = \frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\rho}\cdot\frac{|s|}{N} + \frac{8k_{\mathrm{B}}T}{3\rho}\left(\frac{|s|}{N}\right)^3 + \cdots$$

である．第 1 項目は復元力であり，フックの法則に対応する．また，ばね係数は温度に比例する．

comment

この問題は，ゴムの弾性を表す典型的なモデルである．これ以外にも 3 次元の系に関してのモデルを立てることもできる．詳しくは，演習の時間中にも紹介した，久保亮五による『ゴム弾性』を参照のこと．

解答 3（2準位系・3準位系・連続準位系）

(a) この系の分配関数は

$$Z=\left(e^{\beta\rho\epsilon}+e^{-\beta\rho\epsilon}\right)^N$$

となる．ゆえにヘルムホルツの自由エネルギーは，

$$F=-Nk_\mathrm{B}T\log\left[2\cosh\left(\beta\rho\epsilon\right)\right]$$

である．これから内部エネルギーは

$$E=\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\beta F\right)=-N\rho\epsilon\tanh\left(\beta\rho\epsilon\right)$$

となる．またエネルギーの2乗平均は

$$\langle E^2\rangle=\frac{\sum_i e^{-\beta E_i}E_i^2}{Z}=\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2}$$

より，

$$\begin{aligned}\langle E^2\rangle &= \frac{1}{2^N\cosh^N\beta\rho\epsilon}\frac{\partial}{\partial\beta}\left[2^N N\rho\epsilon\cosh^{N-1}\left(\beta\rho\epsilon\right)\sinh\left(\beta\rho\epsilon\right)\right]\\ &= \frac{N\rho^2\epsilon^2}{\cosh^2\left(\beta\rho\epsilon\right)}\left[N\sinh^2\left(\beta\rho\epsilon\right)+1\right]\end{aligned}$$

故に，分散 $\left(\Delta E\right)^2$ は，

$$\left(\Delta E\right)^2=\frac{N\rho^2\epsilon^2}{\cosh^2\left(\beta\rho\epsilon\right)}$$

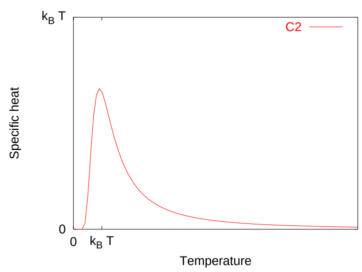
となる．比熱は，

$$C=\frac{\partial E}{\partial T}=\frac{N\rho^2\epsilon^2}{k_\mathrm{B}T^2}\frac{1}{\cosh^2\left(\beta\rho\epsilon\right)}$$

この表式は、

$$C=\frac{1}{k_\mathrm{B}T^2}\left(\langle E^2\rangle-\langle E\rangle^2\right)=\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\left(\Delta E\right)^2$$

に対応していることに注目せよ．また，これの温度依存性は次のようになる．



ここで，低温極限と高温極限について調べておこう．低温極限 $T\to 0$ では，効果的な項は，

$$C\propto\frac{1}{k_\mathrm{B}T^2}\frac{1}{\exp\left(\frac{2\rho\epsilon}{k_\mathrm{B}T}\right)}$$

となる．また，高温極限 $T\to\infty$ では，

$$C\propto\frac{1}{k_\mathrm{B}T^2}$$

となる．また，電場と同じ方向を向いている双極子の数は，

$$N_\mathrm{same}=N\frac{e^{\beta\rho\epsilon}}{e^{\beta\rho\epsilon}+e^{-\beta\rho\epsilon}}$$

である．また，

$$\begin{cases} E = -\rho\epsilon\left(N_{\mathrm{same}} - N_{\mathrm{diff}}\right) \\ N = N_{\mathrm{same}} + N_{\mathrm{diff}} \end{cases} \tag{A-2}$$

であるから，N_{same} は次のようにも表せる．

$$N_{\mathrm{same}} = \frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\rho\epsilon}\right)$$

となる．故に，

$$\begin{aligned} \langle N_{\mathrm{same}}^2 \rangle &= \frac{1}{4}\left(N^2 - 2N\frac{\langle E\rangle}{\rho\epsilon} + \frac{\langle E^2\rangle}{\rho^2\epsilon^2}\right) \\ &= \frac{1}{4}\left[N^2 + 2N^2\tanh\left(\beta\rho\epsilon\right) + \frac{N}{\cosh^2\left(\beta\rho\epsilon\right)}\left(N\sinh^2\left(\beta\rho\epsilon\right) + 1\right)\right] \\ &= \frac{1}{4}\left[N^2\left(1 + \tanh\left(\beta\rho\epsilon\right)\right)^2 + \frac{N}{\cosh^2\left(\beta\rho\epsilon\right)}\right] \end{aligned}$$

故に，粒子数の分散は，

$$\left(\Delta N\right)^2 = \frac{N}{4}\frac{1}{\cosh^2\left(\beta\rho\epsilon\right)}$$

comment

比熱の温度依存性が単調ではなく，ある点でピークが生じる．これは実現される状態のエネルギーに上限があり，またその値が不連続であると生じる．これを**ショットキー比熱**とか**ショットキー異常**と呼ぶ．(c),(d) の結果と参照されたい．また，比熱はエネルギーの分散に $\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}$ をかけた形で書ける．これは前の問題で comment に書いた，特性関数の方法に関連する．同様の見方が磁場 H に対する磁化率 χ や，電場 E に対する誘電率 ϵ，粒子数 N に対する化学ポテンシャル μ に関しても成立する．ただし，この場合は対応する物理量の分散に $\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}$ をかけることになる．

(b) 式 (A-2) より，

$$\begin{cases} N_{\mathrm{same}} = \frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\rho\epsilon}\right) \\ N_{\mathrm{diff}} = \frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\rho\epsilon}\right) \end{cases}$$

だから，エネルギー E に在る状態数 $W\left(E\right)$ は，

$$W\left(E\right) = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\rho\epsilon}\right)!\right]\left[\frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\rho\epsilon}\right)\right]}$$

である．故にエントロピーは，

$$\begin{aligned} S\left(E\right) &= k_{\mathrm{B}}\log W\left(E\right) \\ &= k_{\mathrm{B}}\left[\log N! - \log\{\frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\rho\epsilon}\right)\}! - \log\{\frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\rho\epsilon}\right)\}!\right] && \text{(A-3)} \\ &\simeq k_{\mathrm{B}}\left[N\log N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\rho\epsilon}\right)\log\{\frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\rho\epsilon}\right)\} - \frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\rho\epsilon}\right)\log\{\frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\rho\epsilon}\right)\}\right] && \text{(A-4)} \\ &= -Nk_{\mathrm{B}}\left[\frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{\rho\epsilon N}\right)\log\{\frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{\rho\epsilon N}\right)\} + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{E}{\rho\epsilon N}\right)\log\{\frac{1}{2}\left(1 + \frac{E}{\rho\epsilon N}\right)\}\right] \end{aligned}$$

ところで，$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ より，

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial S}{\partial\left(\frac{E}{\rho\epsilon N}\right)} &= \frac{\rho\epsilon N}{T} \\
&= \frac{k_{\mathrm{B}}N}{2}\log\left(\frac{N-\frac{E}{\rho\epsilon}}{N+\frac{E}{\rho\epsilon}}\right) \\
\exp\left(\frac{2\rho\epsilon}{k_{\mathrm{B}}T}\right) &= \frac{N-\frac{E}{\rho\epsilon}}{N+\frac{E}{\rho\epsilon}} \\
E &= -\rho\epsilon N\tanh\left(\frac{\rho\epsilon}{k_{\mathrm{B}}T}\right)
\end{aligned}
$$

となり，(a) と同一の結果が得られた．

(c) この系の分配関数は，

$$
Z^{(3)} = \left(e^{\beta\rho\epsilon} + 2e^{-\frac{1}{2}\beta\rho\epsilon}\right)^N
$$

である．故に内部エネルギーは，

$$
E^{(3)} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = -N\rho\epsilon\frac{e^{\beta\rho\epsilon} - e^{-\frac{1}{2}\beta\rho\epsilon}}{e^{\beta\rho\epsilon} + 2e^{-\frac{1}{2}\beta\rho\epsilon}}
$$

よって比熱は，

$$
C^{(3)} = \frac{\partial E^{(3)}}{\partial T} = -\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}\frac{\partial E^{(3)}}{\partial\beta}
$$

だから，

$$
C^{(3)} = \frac{9N\rho^2\epsilon^2}{2k_{\mathrm{B}}T^2}\frac{e^{\frac{1}{2}\beta\rho\epsilon}}{\left(e^{\beta\rho\epsilon} + 2e^{-\frac{1}{2}\beta\rho\epsilon}\right)^2}
$$

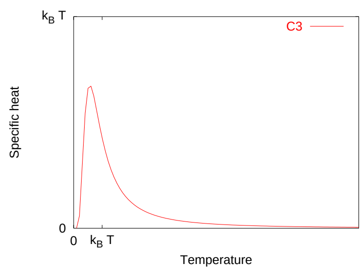
となる．低温極限と高温極限を調べてみよう．低温極限 $(T \to 0)$ では，

$$
C^{(3)} \propto \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}\exp\left(-\frac{3}{2}\frac{\rho\epsilon}{k_{\mathrm{B}}T}\right)
$$

で減衰．また，高温極限 $(T \to \infty)$ では，

$$
C \propto \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}
$$

で減衰する．よって，比熱の温度に対する振舞は図のようになる．



(d) 立体角要素を $d\omega$ とする．このとき分配関数は，

$$
Z^{(\mathrm{con})} = \int\int e^{\beta\rho\epsilon\cos\theta}d\omega
$$

である．ただし，$d\omega = \sin\theta d\theta d\phi$ であるから[†]，分配関数は，

$$\begin{aligned} Z^{(\mathrm{con})} &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta\, e^{\beta\rho\epsilon\cos\theta} \sin\theta \\ &= 2\pi \cdot \frac{2}{\beta\rho\epsilon} \sinh\left(\beta\rho\epsilon\right) \end{aligned}$$

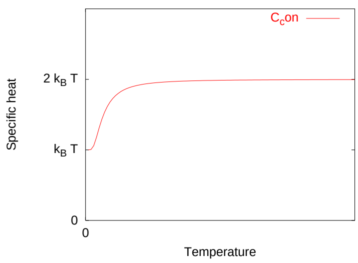
である[‡]．よって，内部エネルギーは，

$$E^{(\mathrm{con})} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z^{(\mathrm{con})} = \rho\epsilon \left[\coth\left(\frac{\epsilon\rho}{k_{\mathrm{B}}T}\right) - \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\epsilon\rho}\right] = -\rho\epsilon\mathcal{L}\left(\frac{\epsilon\rho}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

である．ここで見通しを良くするために，$\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\epsilon\rho} = \tau$ とおくと，$C = \frac{\partial E}{\partial T}$ より，$\frac{\partial E}{\partial \tau} = \frac{\epsilon\rho}{k_{\mathrm{B}}} C$ となるから，比熱は，

$$\begin{aligned} C &= \frac{k_{\mathrm{B}}}{\epsilon\rho}\frac{\partial E}{\partial \tau} = k_{\mathrm{B}}\left[-\frac{1}{\sinh^2\left(\tau^{-1}\right)}\left(-1\right)\tau^{-2} - 1\right] \\ &= k_{\mathrm{B}}\left[\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\epsilon\rho}{k_{\mathrm{B}}T}\right)}\left(\frac{\epsilon\rho}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^2 - 1\right] \end{aligned} \tag{A-6}$$

となる．よって，比熱の温度依存性は次のようになる．



[†]例えば，電場 ϵ が xy 平面に平行であるとし，これを球座標で表せばこの式の意味は容易に理解できよう．

[‡]$\int_0^{\pi} e^{\beta\rho\epsilon\cos\theta} d\theta$ を求めるには，$\xi = \cos\theta$ とおけば，$\frac{d\xi}{d\theta} = -\sin\theta$ であるから，

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{\beta\rho\epsilon\cos\theta} \sin\theta d\theta &= \int_{-1}^{+1} e^{\beta\rho\epsilon\xi} d\xi \\ &= \frac{2}{\beta\rho\epsilon}\sinh\left(\beta\rho\epsilon\right) \end{aligned}$$

となる．また同様にして，

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{\beta\rho\epsilon\cos\theta} \cos\theta\sin\theta d\theta &= \int_{-1}^{+1} e^{\beta\rho\epsilon\xi} \xi d\xi \\ &= \frac{d}{d\left(\beta\rho\epsilon\right)} \int_{-1}^{+1} e^{\beta\rho\epsilon\xi} d\xi \\ &= \frac{2}{\beta\epsilon\rho}\cos\left(\beta\rho\epsilon\right) - \frac{2}{\beta^2\epsilon^2\rho^2}\sinh\left(\beta\epsilon\rho\right) \end{aligned} \tag{A-5}$$

また，式 (A-5) より，

$$\frac{\int_{-1}^{+1} e^{\beta\rho\epsilon\xi}\xi d\xi}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta\rho\epsilon\xi} d\xi} = \frac{d}{d\left(\beta\rho\epsilon\right)} \log\left(\frac{1}{\beta\rho\epsilon}\sinh\left(\beta\rho\epsilon\right)\right) = \coth\left(\beta\rho\epsilon\right) - \frac{1}{\beta\rho\epsilon} \equiv \mathcal{L}\left(\beta\rho\epsilon\right)$$

ここで，$\mathcal{L}\left(x\right) = \coth x - \frac{1}{x}$ はランジュバン関数と呼ばれる．

comment

ここでは，古典統計力学の方法を用いて説明した．しかし，低温部分での議論は「あやしい」ものである．この「あやしさ」に関して，補足資料を用意しますが，それまで各自色々考えてください．考えるヒントとしては，内部自由度がある理想気体を量子力学的に解析する方法です.

ちなみに高温極限では $C = 2Nk_{\mathrm{B}}$ となりましたが，これは 2 次元調和振動子とのアナロギーと考えることができます.

解答 4 (理想気体)

(a)

$$\mathcal{H}=\frac{1}{2m}\sum_i \mathbf{p}_i^2$$

に対し，エネルギー E 以下の状態数は $\Omega(E)$，周期境界条件を課した場合，運動量空間で見たとき $\frac{2\pi}{L}\mathbf{n}$ ごとに 1 つずつ状態が存在することに注意し，また，それぞれの粒子が区別がつかないことにも注意すると，

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{1}{N!}\frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}}\int\cdots\int_{\sum_i p_i^2\leq 2mE} dp_1\cdots dp_{3N}\\ \Omega(E) &= \frac{1}{N!}\frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}}V_{3N}^{(\mathrm{p})}\\ &= \frac{V^N}{N!}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}(2mE)^{\frac{3N}{2}}\end{aligned}$$

で表される．ただし，$V_{3N}^{(\mathrm{p})}$ は $3N$ 次元の運動量空間における超球の体積である．故に，エネルギー E に在る状態数 $W(E)$ は,

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

となる．故にエントロピーは，スターリングの公式を用いて,

$$\begin{aligned}S(E) &= k_{\mathrm{B}}\log W(E)\\ &\simeq Nk_{\mathrm{B}}\left[\frac{3}{2}\log\frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N}+\log\frac{V}{N}+\frac{5}{2}\right]\end{aligned}$$

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

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E}=k_{\mathrm{B}}\frac{3N}{2}\frac{1}{E}=\frac{1}{T}$$

より,

$$E=\frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T$$

となる．これより，ヘルムホルツの自由エネルギーは,

$$F=E-TS=\frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T-Nk_{\mathrm{B}}T\left[\frac{3}{2}\log\frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N}+\log\frac{V}{N}+\frac{5}{2}\right]$$

より，圧力は

$$p=-\frac{\partial F}{\partial V}=k_{\mathrm{B}}TN\frac{1}{V}$$

であり，状態方程式 $pV=Nk_{\mathrm{B}}T$ が成立することが確かめられた.

(b) この系の分配関数 Z_0 は,

$$\begin{aligned}Z_0 &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\int\exp\left(-\frac{1}{2mk_{\mathrm{B}}T}\sum_i\mathbf{p}_i^2\right)d\mathbf{p}_1\cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{x}_1\cdots d\mathbf{x}_N\\ &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\left[\int\exp\left(-\frac{1}{2mk_{\mathrm{B}}T}p^2\right)\right]^{3N}V^N\\ &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}V^N(2\pi mk_{\mathrm{B}}T)^{\frac{3N}{2}}\end{aligned}$$

となる．故に自由エネルギー F_0 は，

$$\begin{aligned} F_0 &= -k_{\mathrm{B}}T\log Z_0 \\ &= -k_{\mathrm{B}}T\left(-\log N! + \log\frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}}(2\pi m k_{\mathrm{B}}T)^{\frac{3N}{2}}\right) \\ &\simeq -Nk_{\mathrm{B}}T\left[\log\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\log\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}{(2\pi\hbar)^2} + 1\right] \end{aligned}$$

また，内部エネルギー E_0 は，

$$E_0 = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F_0) = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T \tag{A-7}$$

となる．よって，比熱 C_0 は，

$$C_0 = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}} \tag{A-8}$$

また，エントロピーは，

$$S_0 = -\left(\frac{\partial F_0}{\partial T}\right) = Nk_{\mathrm{B}}\left[\log\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\log\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}{(2\pi\hbar)^2} + \frac{5}{2}\right]$$

である．エントロピーは正であるから，

$$\frac{V}{N}\frac{(2\pi m k_{\mathrm{B}}T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^2}e^{\frac{5}{2}} > 1$$

がこの方法を適用して良い必要条件である[§]．また，化学ポテンシャルは，

$$\mu_0 = \left(\frac{\partial F_0}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_{\mathrm{B}}T\left[\log\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\log\frac{2m\pi k_{\mathrm{B}}T}{(2\pi\hbar)^2}\right]$$

となる．また，圧力は，

$$p_0 = -\frac{\partial F_0}{\partial V} = \frac{Nk_{\mathrm{B}}T}{V}$$

となる．

(c) i. 相対速度を $\mathbf{v}_r$，相対質量を μ とすると，回転運動からの寄与で生じる運動エネルギー K_2 は，$K_2 = \frac{\mu}{2}v_r^2$ となる．さて，極座標表示で考えると，

$$\begin{cases} x = a\sin\theta\cos\phi \\ y = a\sin\theta\sin\phi \\ z = a\cos\theta \end{cases}$$

であるから，速度は，

$$\begin{cases} v_{rx} = \dot{x} = a\left(\dot{\theta}\cos\theta\cos\phi - \dot{\phi}\sin\theta\sin\phi\right) \\ v_{ry} = \dot{y} = a\left(\dot{\theta}\cos\theta\sin\phi + \dot{\phi}\sin\theta\cos\phi\right) \\ v_{rz} = \dot{z} = a\dot{\theta}\sin\theta \end{cases}$$

である．故に，運動エネルギー K_2 は，

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{\mu}{2}\left(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2\right) \\ &= \frac{\mu a^2}{2}\left(\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2\sin^2\theta\right) \\ &= \frac{I}{2}\left(\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2\sin^2\theta\right) \end{aligned}$$

となる．

[§]式の形から分かるように低温ではこの取り扱いは不可能であることを示唆している．これについては今後の演習で取り上げる予定である．

ii.
$$\begin{cases} p_\theta = \frac{\partial K_2}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta} \\ p_\phi = \frac{\partial K_2}{\partial \dot{\phi}} = I\dot{\phi}\sin^2\theta \end{cases}$$

であるから,

$$K_2 = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right)$$

となる.

iii. １つの分子について回転運動の寄与による分配関数 z_2 は，**同じ粒子から成っているという条件より**,

$$\begin{aligned} z_2 &= \frac{1}{2\left(2\pi\hbar\right)^2}\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int dp_\phi dp_\theta\ \exp\left[-\beta\frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right)\right] \\ &= \frac{1}{2\left(2\pi\hbar\right)^2}\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T}\sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T \sin^2\theta} \\ &= \frac{\pi I k_\mathrm{B} T}{\left(2\pi\hbar\right)^2}\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta\ \sin\theta \qquad \text{(A-9)} \\ &= \frac{I k_\mathrm{B} T}{\hbar^2} \qquad \text{(A-10)} \end{aligned}$$

故に，１分子当りのヘルムホルツの自由エネルギーは,

$$f_2 = -k_\mathrm{B} T \log\frac{I k_\mathrm{B} T}{\hbar^2}$$

よって，N 個の分子からなる系の内部エネルギーは,

$$E_2 = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\beta N f_2\right) = N k_\mathrm{B} T$$

よって，並進運動からの寄与による分も考えると，式 (A-7),(A-8) より,

$$\begin{cases} E^{(2)} = \frac{5}{2} N k_\mathrm{B} T \\ C^{(2)} = \frac{5}{2} N k_\mathrm{B} \end{cases}$$

となる.

(d) この系の分配関数は,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^f}\int \exp\left(-\beta\sum_i \alpha_i p_i^2\right) dp_1\cdots dp_f dq_1\cdots dq_f \\ &= \frac{V_f}{\left(2\pi\hbar\right)^f}\prod_{i=1}^f \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha_i}} \end{aligned}$$

ただし，V_f は，自由度 f のこの系の実空間体積を表す．よって，ヘルムホルツの自由エネルギーは,

$$F = -k_\mathrm{B} T\left[\log\frac{V_f}{\left(2\pi\hbar\right)^f} + \log\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{f}{2}} - \frac{1}{2}\sum_i \log\alpha_i\right]$$

故に，内部エネルギーは,

$$E = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\beta F\right) = \frac{f}{2} k_\mathrm{B} T$$

(e) この系のハミルトニアンは,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) + mgz$$

である．容器の底を $z=0$ とする．また，容器の底面積を σ とすると，分子１個当たりの分配関数 z は，

$$
\begin{aligned}
z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\int_\sigma dx\,dy\int_0^\infty dz\int dp_x\,dp_y\,dp_z\,e^{-\beta mgz}e^{-\beta\left[\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)\right]} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\sigma\left(2\pi mk_{\mathrm{B}}T\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty e^{-\beta mgz}dz \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\sigma\left(2\pi mk_{\mathrm{B}}T\right)^{\frac{3}{2}}\frac{k_{\mathrm{B}}T}{mg}
\end{aligned}
$$

故に N 粒子から成る全系の分配関数 Z は，

$$
Z=\frac{1}{N!}\left(\sigma\frac{k_{\mathrm{B}}T}{mg}\right)^N\left(\frac{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}{(2\pi\hbar)^2}\right)^{\frac{3N}{2}}
$$

となる．よって，全系のヘルムホルツの自由エネルギーは，スターリングの公式を用いると，

$$
\begin{aligned}
F &= -k_{\mathrm{B}}T\log Z \\
&\simeq -Nk_{\mathrm{B}}T\left[\log\left[\frac{\sigma k_{\mathrm{B}}Te}{Nmg}\left(\frac{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}{(2\pi\hbar)^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right]
\end{aligned}
$$

よって，内部エネルギーは，

$$
E=\frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F)=\frac{5}{2}Nk_{\mathrm{B}}T
$$

また，比熱は，

$$
C=\frac{\partial E}{\partial T}=\frac{5}{2}Nk_{\mathrm{B}}
$$

である．

このように比熱が大きくなるのは，温度が上がると気体は膨張して上に広がり，位置エネルギーが増大し，与えた熱の一部はそのために使われるからである．

(f) 回転によるエネルギーは，軸からの距離を r とすれば，

$$
U=\frac{1}{2}m\Omega^2r^2
$$

となる．(b) より，回転系における自由エネルギー F' は，

$$
\begin{aligned}
F' &= F_0-Nk_{\mathrm{B}}T\log\frac{1}{V}\int e^{-\beta U}dV \\
&= F_0-Nk_{\mathrm{B}}T\log\frac{1}{\pi R^2h}\int_0^h dz\int_0^R dr\,e^{\frac{m\Omega^2r^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}2\pi r \\
&= F_0-Nk_{\mathrm{B}}T\log\frac{2}{R^2}\int_0^R dr\,\frac{d}{dr}\left(e^{\frac{m\Omega^2r^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}\right)\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m\Omega^2} \\
&= F_0-Nk_{\mathrm{B}}T\log\left[\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{mR^2\Omega^2}\left(e^{\frac{m\Omega^2R^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}-1\right)\right]
\end{aligned}
$$

故に，回転系の内部エネルギーは，

$$
\begin{aligned}
E' &= \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F') \\
&= E_0-\frac{\partial}{\partial\beta}\left[N\log\frac{2\left(\exp\left(\frac{m\Omega^2R^2\beta}{2}-1\right)\right)}{mR^2\Omega^2\beta}\right] \\
&= E_0-\frac{NmR^2\Omega^2}{2\left(1-\exp\left(-\frac{mR^2\Omega^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)\right)}+Nk_{\mathrm{B}}T \\
&= \frac{5}{3}E_0-\frac{NmR^2\Omega^2}{2\left(1-\exp\left(-\frac{mR^2\Omega^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)\right)}
\end{aligned}
$$

ところで，気体の回転角運動量は $\mathcal{M}$ は，

$$\mathcal{M} = -\frac{\partial F'}{\partial \Omega} = \frac{NmR^2\Omega^2}{1-\exp\left(-\frac{m\Omega^2R^2}{2Nk_{\mathrm{B}}T}\right)} - \frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\Omega}$$

であるから，静止座標系の内部エネルギーは，

$$E = E' + \mathcal{M}\Omega = \frac{1}{3}E_0 + \frac{Nm\Omega^2R^2}{2\left(1-\exp\left(-\frac{m\Omega^2R^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)\right)}$$

comment

レポートの解答に，優れた補足説明をしている人が居たので，それに関しては別途，補足資料として示します．尚，最後の問題は遠心分離器のようなものです．