

練習問題 6

表向きのコインの数を $N_+ = pN$ とすると、その場合の数 $W(p)$ は、

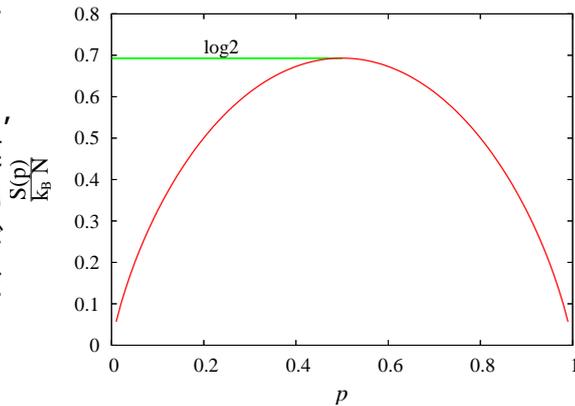
$$W(p) = {}_N C_{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N - N_+!)}$$

である。ここから決まる統計力学的エントロピーは、

$$\frac{S(p)}{k_B} = \log W(p) = \log \left(\frac{N!}{N_+!(N - N_+!)} \right) \simeq -N [p \log p + (1 - p) \log(1 - p)]$$

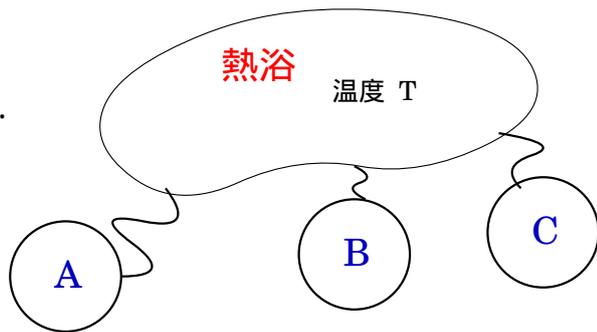
最後の等式ではスターリングの項式を用いた。この式は二項エントロピーと呼ばれている。

この $S(p)$ を最大にする p は、 $p = 0.5$ であり、そのときの値は、 $N \log 2$ である。丁度表裏が半分のときに一番エントロピーが大きいというわけであるが、この一番場合の数が多くて、ぐちゃぐちゃした感じがわかるだろうか。一方で表ばかり ($p=1$) や裏ばかり ($p=0$) は場合の数は一通りしか無く、エントロピーはゼロである。



練習問題 7

問題文に明記されていないで、想定されている状況がわかりにくかったかもしれない。例えば右図のような状況を考えている。大きな温度 T の熱浴に、部分系 A, B, C が弱く接触しているとする。部分系は (ほぼ) 独立とすれば、確率の基本原則より独立事象の確率は積で表される。



そのときの分配関数もやはり積で表されるので、ほぼ自明に、

$$Z_{A+B+C} = Z_A Z_B Z_C \quad (7.1)$$

である。また対応する自由エネルギーは、

$$F_{A+B+C} = -\frac{1}{\beta} \log Z_{A+B+C} = -\frac{\log Z_A + \log Z_B + \log Z_C}{\beta} = F_A + F_B + F_C \quad (7.2)$$

が成り立つ。

練習問題 8

8-1

理想気体のある気体分子が速度 $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ と $\mathbf{v} + d\mathbf{v} = (v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ の間にいる確率は,

$$P(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z \propto \exp\left(-\frac{\beta m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x dv_y dv_z$$

であることは、理想気体のカノニカル分布からわかる。ここでは大きさの分布関数 $F(v)$ を求めたいのだが、それは速度ベクトルの極座標による表示から求めることができる。

$$\begin{aligned} F(v)dv &\propto \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi v^2 \sin\phi dv P(v_x, v_y, v_z) \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi v^2 \sin\phi dv \exp\left(-\frac{\beta m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) \\ &= 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \end{aligned}$$

規格化定数を A とすると,

$$\begin{aligned} 1 &= A \int_0^\infty 4\pi v^2 e^{-\frac{\beta m}{2}v^2} dv, \quad \alpha = \frac{\beta m}{2} \text{ とおくと,} \\ &= 4\pi A \int dv \left(-\frac{d}{d\alpha}\right) e^{-\alpha v^2} = 4\pi A \left(-\frac{d}{d\alpha}\right) \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha v^2} dv \\ &= 4\pi A \left(-\frac{d}{d\alpha}\right) \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} = 2\pi A \frac{\pi^{1/2}}{2} \alpha^{-3/2} = A \left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{3/2} dv \end{aligned}$$

であるので, $A = \left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{-3/2}$ である。まとめると,

$$F(v) = \left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{-3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \quad (8.1)$$

となる。グラフは図 1 に示した。

8-2 二乗平均速度を求めてみる。

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int dv v^2 F(v) = \int_0^\infty dv v^2 \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \\ &= \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv v^4 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2}\right)^{3/2} \frac{d^2}{d\alpha^2} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha v^2} \\ &= \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2}\right)^{3/2} \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{3}{4} \left(\frac{\beta m}{2}\right)^{-5/2} = \dots = \frac{3}{\beta m} \end{aligned} \quad (8.2)$$

ここから平均速度 $\bar{v} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ がわかる。

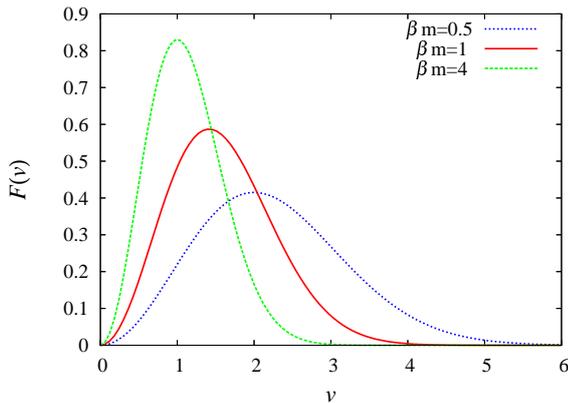


図 1: 理想気体の速度分布. それぞれの線は異なる βm に対応している. ピークの位置は温度上昇とともに大きくなり, 幅は広がる.

この結果は実は計算しなくてもわかる. 理想気体はエネルギー等分配則が成り立っているので,

$$\frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = 3 \cdot \frac{k_B T}{2}$$

から上の結果は出てくる. $\langle v \rangle$ も計算でき, 上の結果とはずれるが, その温度依存性は変わらない.

8-3, 8-4 具体的な平均速度を上式の式を使って求めてみる. ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$, 酸素分子の質量 $\sim 53.4 \times 10^{-27} \text{Kg}$ を用いると,

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1.38 \times 10^{-23} \cdot 293}{53.4 \times 10^{-27}}} \simeq 480 \text{m/s}$$

となる. これはとても速く感じられ, 当時気体分子運動論の批判の要因になった. 具体的には温度 T の気体の入った箱を開放したときに拡散速度が上記のように高速でない実験結果が根拠であった. 現実には気体分子が一樣にその速度で運動しているわけではない. 我々に衝突しても感じられるほど大きな力積はもっていない⁶.

練習問題 13

計算の前に系の性質を概観してみる. カノニカル分布の取扱いでは, あるエネルギーが E_i であるミクロな状態 i が温度 T で実現する確率は, $\exp(-E_i/T)$ となる. 温度が低くなれば, エネルギーの低い状態の実現する確率が顕著に大きくなる. この調和振動子系のエネルギーの低い状態は, $(\{x_i = 0, p_i = 0\})$ である. つまり, 絶対零度では全ての振動子は釣り合いの位置にじっと止まっているというわけである. 絶対零度から温度をあげると, 振動子は励起⁷され, そのエネルギーを各振動子に分配する. その定量的な予言を見るのがここでの問題である.

⁶ サウナに入って肌が痛く感じて, それは気のせいである.

⁷ 釣り合いの位置からずれたり, 運動エネルギーを獲得したり ...

13-1 まず，分配関数は，

$$\begin{aligned} Z(T) &= \frac{1}{h^N} \int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N \exp[-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})] \\ &= \left[\frac{1}{h} \int dx_1 \int dp_1 \exp \left[-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m^2} + \frac{m\omega^2}{2} x_1^2 \right) \right] \right]^N \\ &= \left[\frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \right]^N = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N \end{aligned}$$

となる⁸．ここで， $\hbar = h/2\pi$ である．

13-2 内部エネルギー $\langle E \rangle$ は，

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega} \right)^N = N k_B T \quad (13.1)$$

であり，比熱は

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = N k_B \quad (13.2)$$

である．最初の議論のとおり絶対零度の極限でエネルギーは0になり，そこから温度に比例してエネルギーは大きくなる．温度に比例することから，比熱は一定である．これはエネルギー等分配に他ならない．

また，エントロピー S は，

$$S = -\frac{\partial}{\partial T} F = -\frac{\partial}{\partial T} \left(-k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N \right) = N k_B \left(\ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + 1 \right) \quad (13.3)$$

となる．エントロピーは $T \rightarrow 0$ の極限で負に発散している．これは熱力学第3法則⁹とは相容れない．

これらをグラフに書いてみる． $\hbar \omega$ が特徴的なエネルギー¹⁰になっているので，横軸はそれでスケールして無次元量にしてある．

13-3 各振動子の独立性から注目する振動子だけの計算でよいことがわかる．単純にある i 番目の振動子の運動エネルギーを期待値として求めてみる．

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{Z} \frac{1}{h^N} \int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N \left(\frac{p_i^2}{2m} \right) e^{-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})}$$

⁸この問題では分配関数を $N!$ で割る必要はない．確かに理想気体の場合には，粒子の不可分性から粒子の入れ換えに対する数えすぎを無くすために $N!$ で割っていた．それは一方でヘルムホルツ自由エネルギーの示量性を獲得するために必要な措置でもあった．しかし，ここでは，問題設定があいまいだったかもしれないが，一次元上に継った一方向にしか振動しない N 個の振動子を考えている．端から順番に振動子に名前をつけると，完全に識別可能である．ここではその規格化は必要ない．それは自由エネルギーの示量性に関しても同じである．

⁹「エントロピーは絶対零度で0である．」

¹⁰位相空間を分割するスケールがここで登場するのは思わせぶりである．

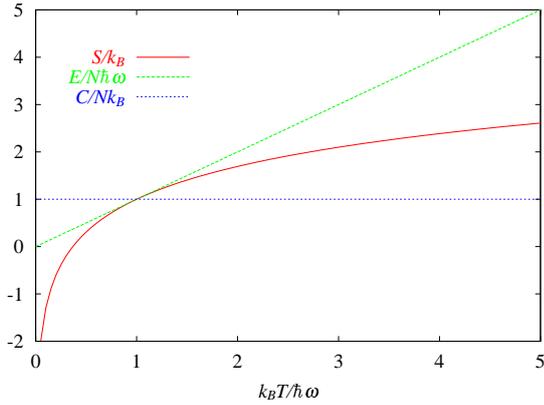


図 2: 横軸を $\frac{k_B T}{\hbar\omega}$ として, エネルギー $\langle E \rangle / N\hbar\omega$, 比熱 C/Nk_B とエントロピー S/Nk_B を描いてみる.

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N \left(\frac{p_i^2}{2m}\right) e^{-\beta\mathcal{H}(\{x_i, p_i\})}}{\int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N e^{-\beta\mathcal{H}(\{x_i, p_i\})}} \\
 &= \frac{\int dp_i \left(\frac{p_i^2}{2m}\right) \exp\left(-\beta\frac{p_i^2}{2m}\right)}{\int dp_i \exp\left(-\beta\frac{p_i^2}{2m}\right)} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \\
 &= \frac{1}{2}k_B T
 \end{aligned} \tag{13.4}$$

また, 同様に位置エネルギーの期待値を計算して,

$$\left\langle \frac{m\omega^2 x_i^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T \tag{13.5}$$

が得られる. 前問で調べたように, 全体のエネルギーが $Nk_B T$ であったことから, そのエネルギーは各振動子に等分配されていることがわかる. これは古典統計力学では一般的に一自由度あたりに $k_B T/2$ のエネルギーが分配されることがわかるが, そのからくりはこの計算でわかる. このエネルギー等分配則から, 計算せずに自由度だけの勘定からエネルギーや比熱 (自由度 $\times k_B/2$) がわかるが, これが実験と整合するのは高温だけである. 例えば, 固体の比熱では低温で顕著な温度依存性を示す. 低温ではエネルギー等分配則は破れることになるが, それは低温で古典統計力学に問題点があるからである. 同様の問題がエントロピーが負に発散してしまうことである. その解決には量子論の導入が必要である. 量子調和振動子の考察は練習問題 15 で行う.

13-4

ここでは調和振動子に非線型のポテンシャル

$$V(\{x_i\}) = \sum_i (C_1 x_i^3 + C_2 x_i^4)$$

を導入したときに, この等分配則はどのようになるかを見てみようということである. まず, ある振動子についての分配関数だけを考える.

$$Z_1(T) = \frac{1}{h} \int dx_i dp_i \exp\left[-\beta\left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4\right)\right]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \int dx \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] \exp \left[-\beta (C_1 x^3 + C_2 x^4) \right] \\
&\downarrow C_1, C_2 \text{ は小さいとして展開する.} \\
&\downarrow e^{-\beta(C_1 x^3 + C_2 x^4)} \simeq 1 - \beta(C_1 x^3 + C_2 x^4) + \frac{1}{2} \beta^2 (C_1 x^3 + C_2 x^4)^2 + \dots \\
&\downarrow \text{ガウス積分の中で奇数次の項は奇関数のためにゼロになることから.} \\
&\simeq \frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \int dx e^{-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right)} \left(1 - \beta C_2 x^4 + \frac{1}{2} \beta^2 C_1^2 x^6 + \dots \right) \\
&\downarrow \left(\int dx x^4 e^{-ax^2} = \frac{d}{da} \int dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{3}{4} a^{-5/2} \sqrt{\pi} \right) \\
&\downarrow \left(\int dx x^6 e^{-ax^2} = \frac{15}{8} a^{-7/2} \sqrt{\pi} \right) \\
&= \frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left(\left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} - \beta C_2 \frac{3}{4} \left(\frac{\beta m \omega^2}{2} \right)^{-5/2} \pi^{1/2} + \frac{\beta^2 C_1^2}{2} \frac{15}{8} \left(\frac{\beta m \omega^2}{2} \right)^{-7/2} \pi^{1/2} \right) \\
&= \frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \left(1 - \beta C_2 \frac{3}{4} \left(\frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^2 + \frac{\beta^2 C_1^2}{2} \frac{15}{8} \left(\frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^3 \right) \\
&= \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \left(1 - 6 C_2 \frac{k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} C_1^2 \frac{k_B T}{m^3 \omega^6} \right) \\
&= \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) (1 + A k_B T)
\end{aligned}$$

ここで, $A = -\frac{6C_2}{m^2 \omega^4} + \frac{15C_1^2}{2m^3 \omega^6}$ とおいた. 一つの振動子の内部エネルギーの寄与は,

$$\begin{aligned}
E_1 &\simeq k_B T + A(k_B T)^2 \\
&\text{となるので, 比熱は,} \\
C_1 &= k_B + 2A k_B^2 T \tag{13.6}
\end{aligned}$$

となる. 第一項は調和振動子からくる項で, 第二項が非調和項の効果である. 温度に比例する項からくるのが特徴的であり, もはやエネルギー等分配則は成り立っていない¹¹. 13-5 非調和項がないときは, 位置の期待値 $\langle x \rangle$ はゼロである. つまり, 粒子は平均的には平衡位置にいるわけである. しかし, 非調和項の影響から, $\langle x \rangle$ がもはやゼロにはならない. そこから, 膨張の議論ができる.

$$\begin{aligned}
\langle x \rangle &= \frac{1}{Z_1(T)} \frac{1}{h} \int dx dp_i x \exp \left[-\beta \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right] \\
&\downarrow \text{運動量の項はキャンセルするので,} \\
&= \frac{\int dx x \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right]}{\int dx \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right]}
\end{aligned}$$

¹¹運動エネルギーは非線形項の影響を受けない.

$$\begin{aligned}
& \downarrow C_1, C_2 \text{ が小さいとして,} \\
& \simeq \frac{\int dx x \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] (1 - \beta(C_1 x^3 + C_2 x^4))}{\int dx \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] (1 - \beta(C_1 x^3 + C_2 x^4))} \\
& \downarrow C_1, C_2 \text{ の最初に leading 項は,} \\
& \simeq \frac{\int dx \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] (-\beta C_1 x^4)}{\int dx \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right]} = -\beta C_1 \frac{3}{4} \left(\frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^2 = -\frac{3C_1}{\beta m^2 \omega^4} \quad (13.7)
\end{aligned}$$

当然 $C_1 = 0$ とした調和振動子では $\langle x \rangle = 0$ であり, 期待値は平衡値に等しいが, 非調和項により平衡点からずれることが示された. さらに, そのずれは温度に比例している. これは熱により, 温度に比例して膨張する最も簡単な例である.

練習問題 15

この問題では, 調和振動子を量子力学的に扱ったときの統計力学的性質を議論する. 15-1 分配関数は以下のとおりである.

$$\begin{aligned}
Z(T) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta E} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2}\hbar\omega)} \right)^N \\
&\downarrow \text{等比級数の和をとると,} \\
&= \left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^N = \left(2 \sinh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \right)^N \quad (15.1)
\end{aligned}$$

15-2 エネルギーの期待値は,

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = N \frac{\hbar\omega \cosh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)}{2 \sinh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)} = N \frac{\hbar\omega}{2} \left(\tanh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \right)^{-1} \\
&= N \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) = N\hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (15.2)
\end{aligned}$$

とまとめることができる. 簡単な極限を考えている. まずは, 高温極限 ($\beta\hbar\omega \ll 1$) では $x = \beta\hbar\omega$ とおくと,

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \sim \frac{1}{x + \frac{x^2}{2} + O(x^3)} \sim \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + O(x^2) \right) \sim \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + O(x)$$

となり,

$$\langle E \rangle \sim N\hbar\omega \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} + O(\beta\hbar\omega) \right) \sim Nk_B T \quad (15.3)$$

これはエネルギー等分配に他ならない. エネルギー = (振動子数) \times (運動エネルギー + 位置エネルギー) というわけである. これは古典系でも同様の結果であり, 固体の比熱では Dulong-Petit 則に対応する. 一方で, 低温 ($\beta\hbar\omega \gg 1$) では,

$$\langle E \rangle \sim N\hbar\omega \left(e^{-\beta\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \quad (15.4)$$

であり，ゼロ点振動のエネルギーへの落ちこみ方が指数関数的であり，その時のエネルギーギャップはエネルギー量子 $\hbar\omega$ に等しい．

15-3 ヘルムホルツの自由エネルギーは，

$$F = -k_B T \log \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^N = N k_B T \log \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \quad (15.5)$$

で，エントロピーは，

$$S = -\frac{\partial}{\partial T} F = -N k_B \left(\log \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) - \frac{\beta \hbar \omega}{2} \left(\tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^{-1} \right) \quad (15.6)$$

となる．このエントロピーの低温極限を考えると，

$$\frac{S}{N k_B} \sim \frac{\beta \hbar \omega}{2} (1 + 2e^{-\beta \hbar \omega}) - \frac{\beta \hbar \omega}{2} = \beta \hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega} \quad (15.7)$$

となり，絶対零度極限で0になることがわかる．これは古典系とは異なり，熱力学第三法則と整合がとれている．

15-4 比熱は，

$$C = N k_B \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)} \quad (15.8)$$

である．グラフを以下に示す．

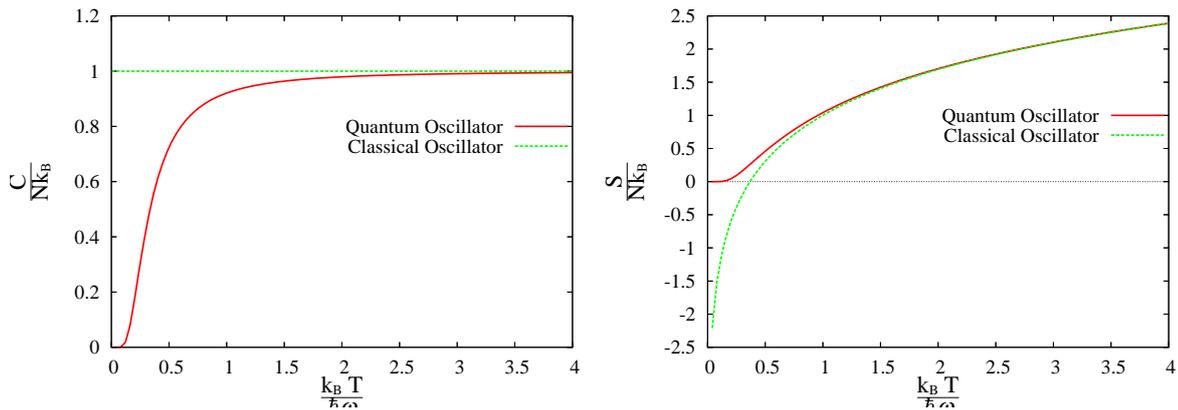


図 3: 比熱 (左) とエントロピー (右) の温度依存性．どちらも縦軸は， Nk_B でスケールし，横軸は $k_B T / \hbar\omega$ をとっている．高温では量子系の結果は古典系と同じであり， $k_B T / \hbar\omega \sim 1$ 程度から顕著な違いが現れている．