

と表せることを示せ．

問題 1-12 Maxwell の速度分布：

理想気体について以下の問いに答えよ．

1. 理想気体について，マクスウエル速度分布を求めよ．
2. また，平均速度と温度の関係を求めよ．
3. 酸素分子を理想気体とみなしたとき， 20°C における平均速度を求めよ．
4. それは妥当な値か？

問題 1-13 カノニカル分布の別の導出方法：

1. ほぼ独立とみなせる 2 つの系がある．系 1 において，エネルギー E_1^l のミクロな状態 l が実現する確率を $P_1(E_1^l)$ として，系 2 がエネルギー E_2^m のミクロな状態 E_2^m が実現する確率を $P_2(E_2^m)$ とする．2 つはほぼ独立であることから，合体系の確率は，

$$P_{1+2}(E^{lm}) = P_1(E_1^l)P_2(E_2^m)$$

と表される．これは独立な事象の確率は積で与えられるとする確率論の性質である．ただし， $E^{lm} = E_1^l + E_2^m$ である．この性質から β, C を定数として，

$$P_1(E_1^l) = Ce^{-\beta E_1^l}$$

が成り立つことを示せ．(ヒント：両辺の E_1^l, E_2^m での微分の式を比較せよ．)

2. 上のカノニカル分布の規格化定数，すなわち分配関数，特に係数 β の意味について考える．
 - (a) ミクロな状態を指標 l として，系 1 がエネルギー E をとる状態数を $W(E)$ とする．このとき，

$$Z = \sum_l \exp(-\beta E_l) = \sum_E W(E) \exp(-\beta E)$$

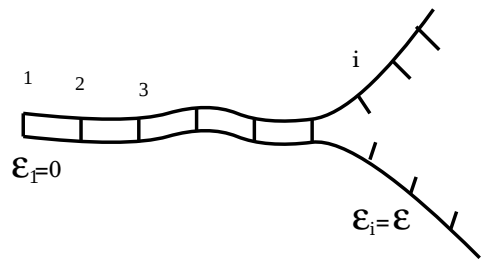
と書けることを説明せよ．

- (b) 系 1 のエネルギーが E である確率を $W(E)$ を用いて表せ．また，尤もらしい E を値とその条件を求めよ．
- (c) 熱力学との対応関係を議論せよ．

2 統計力学の基本的な応用例

問題 2-1 Kittel の Zipper 問題：

ジッパーを思い浮かべて欲しい．各ジッパーが開いているときにエネルギーを ϵ だけ損する状況を考える．それぞれに変数 ϵ_i を置くと，それらの取り得る値は， $0, \epsilon$ である．この系の統計力学的性質を議論せよ．



問題 2-2 重力中の理想気体：

質量 m の粒子 N 個の古典理想気体が，一様重力下の地面に立てられた底面積 A の無限に高い円筒中に入っている．温度 T の熱平衡状態にあるとして，以下の問いに答えよ．

1. まず，系のエネルギーは，円筒の容器の底を基準 ($z = 0$) として，

$$E = \sum_i^N \left(\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + mgz_i \right) \quad (3.1)$$

で与えられる．ここで， p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} は i 番目の粒子の運動量であり， z_i はその高さを表している．また，重力加速度は g とした．この系の分配関数を求めよ．但し，各粒子は区別できないことに注意せよ．必要ならば，ガウス積分の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2) = \sqrt{\pi}$$

を用いてもよい．

2. N が十分大きいとして，ヘルムホルツ自由エネルギーを求めよ．Stirling の公式 $\ln N! \simeq N \ln N$ を用いてもよい．
3. 粒子の存在する高さの期待値を求めよ．
4. 速度分布は理想気体からどのような変化を受けるか？ またその理由は？
5. 自由エネルギーからこの系のエネルギーと比熱を求めよ．
6. この比熱を (重力のない) 単原子理想気体の比熱と比較して，その理由を考察せよ．

問題 2-3 古典調和振動子系のカノニカル分布での取り扱い：

N 個の相互作用しない質量 m ，角振動数 ω の調和振動子系がある．各振動子は 1 つの振動自由度しか持っていないとする²．ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}(\{x_i\}, \{p_i\}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x_i^2 \right) \quad (3.2)$$

²二次元格子状に並んだ振動子系で，縦波しか無い状況を考える．

1. 分配関数 $Z(T)$ を温度 T の関数として求めよ．
2. 内部エネルギー (エネルギーの期待値)，比熱，エントロピーを温度 T の関数で導き，グラフで概略を示せ．
3. エネルギー等分配則を導け．すなわち，

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \text{これこれ} \quad (3.3)$$

$$\left\langle \frac{m\omega^2 x_i^2}{2} \right\rangle = \text{これこれ} \quad (3.4)$$

を調べよ．

4. (ちょっと難しい)．ハミルトニアンに非調和項 $V(\{x_i\})$ ，

$$V(\{x_i\}) = C_1 x_i^3 + C_2 x_i^4 \quad (3.5)$$

を加えたときに，比熱に対する非調和項³の補正を温度 T に比例する項まで調べよ．

5. また，このときの位置の期待値を求めよ．このことから熱膨張に関して考察せよ．

問題 2-4 3 状態模型⁺ α ：

N 個の格子点に値が $\mu m (m = -1, 0, 1)$ をとる磁気モーメントがある．この系に磁場 H をかけたときのハミルトニアンは，

$$\mathcal{H}(\{m_i\}) = -\mu H \sum_{i=1}^N m_i \quad (3.6)$$

で与えられているとする．

1. この系の温度 T での分配関数 $Z(T)$ を求め，内部エネルギー (エネルギーの期待値)，比熱を温度 T の関数で導き，グラフで概略を示せ．
2. また平均磁化 $M = \langle \sum_i m_i \rangle$ を H の関数として求め，概略を示せ．何が起きているかを説明せよ．
3. 帯磁率 $\chi_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0}$ を求め，温度変化の概略を示せ．
4. (ちょっと難しい)．各磁気モーメントが一般的の磁気量子数 $m_i = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ と $2J+1$ とおりの値をとるときに，同様な解析を行い，比較してみよう．

問題 2-5 量子力学的調和振動子：

N 個の独立な質量 m ，角振動数 ω の量子力学的な調和振動子系を考える．量子力

³係数 C_1, C_2 を小さいとして扱ってよいとする．

学的な調和振動子のエネルギーは, n を非負の整数として, $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ で与えられる. 全エネルギーは,

$$E = \sum_i \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

と表される. 全系のミクロな状態は整数の組 $\{n_i\}$ によって指定される.

1. 全系の分配関数を求めよ.
2. エネルギーの期待値が,

$$\langle E \rangle = N\hbar\omega \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right)$$

で表されることを示せ. ただし,

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

である.

3. 系のヘルムホルツの自由エネルギーおよびエントロピーを求めよ.
4. 系の比熱を計算し, その温度依存性をグラフに描いてみよう.
5. エネルギーや比熱, エントロピーの結果を古典的調和振動子の系と比較して, その違いを議論せよ.

問題 2-6 2 原子分子の理想気体:

2 原子分子の回転運動を古典的に考える. 回転角 $\theta, \pi(0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi)$ とこれに共役な運動量を p_θ, p_ϕ とすると, 回転の運動エネルギー E_{rot} は, 慣性モーメント I を用いて,

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

と表される. 重心の運動エネルギーは, 分子の質量を m として, $E_{\text{trans}} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ となる. この系の分配関数, エネルギー, 比熱を計算せよ.

問題 2-7 イジング模型の平均場近似:

N 個のイジングスピンからなる強磁性模型

$$E = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \quad (J > 0)$$

を平均場近似を用いて考える. S_i は ± 1 の値を取るとし, 和は最近接格子点の対についてとるものとし, その個数は z であるとする.

1. 平均場近似ではスピン変数を平均値 m とそこからのずれで置き換える. ずれが大きくないとした近似の範囲で, 上のエネルギーが次のように近似されることを示せ.

$$H_{\text{MFA}} = \frac{JNzm^2}{2} - Jzm \sum_i S_i$$

問題 1-7 気体分子の分布 (ポアソン分布の例) :

(1) 気体粒子は体積 V の容器の中で一様に存在しているとしているので, ある選ばれた粒子が領域 v に存在する確率は v/V である. それが n あるということは, 領域の外に $N - n$ 個存在することになる. また, 粒子の選び方は, ${}_NC_n$ であることに注意すると, 確率分布は,

$$P_N(n) = {}_NC_n \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}$$

となる.

(2) 母関数として, $Q(z) = \sum_n z^n P_N(n)$ を定義すると,

$$Q(z) = \sum_n {}_NC_n z^n \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} = \left(1 - \frac{v}{V} + \frac{v}{V}z\right)^N$$

である. 平均値 $\bar{n}$ は,

$$\bar{n} = \sum_n n P_N(n) = \frac{d}{dz} Q(z=1) = \frac{v}{V} N$$

となり, 分散は,

$$\begin{aligned} \overline{n^2} - \bar{n}^2 &= \left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{d}{dz}\right) Q(z=1) - \left(\frac{vN}{V}\right)^2 = \left(\frac{v}{V}\right)^2 N(N-1) + \frac{v}{V}N - \left(\frac{vN}{V}\right)^2 \\ &= N \left(\frac{v}{V}\right) \left(1 - \frac{v}{V}\right) = \bar{n} \left(1 - \frac{v}{V}\right) \end{aligned} \quad (5.17)$$

(3) N, V は十分大きいとするので, $1/N, 1/V$ は微小量である. ここでは, これらの微小量の 2 次の量は小さいとして無視をすることにする.

$$\begin{aligned} P_N(n) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{N}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} \\ &\downarrow \text{スターリングの公式より } \log N! = N \log N - N \\ &\downarrow \left[N! \simeq N^N e^{-N}, (N-n)! \simeq (N-n)^{N-n} e^{-(N-n)}\right] \\ &\simeq \frac{1}{n!} \frac{N^N}{(N-n)^{N-n}} e^{-n} \left(\frac{v}{N}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} = \frac{e^{-n}}{n!} \left(\frac{Nv}{V}\right)^n \left\{\frac{N}{N-n} \left(1 - \frac{v}{V}\right)\right\}^{N-n} \\ &\downarrow \left[\bar{n} = \frac{vN}{V}, \right] \\ &\simeq \frac{e^{-n}}{n!} \bar{n}^n \left(1 + \frac{n}{N} - \frac{v}{V}\right)^{N-n} = \frac{e^{-n}}{n!} \bar{n}^n \exp\left((N-n) \log\left(1 + \frac{n}{N} - \frac{v}{V}\right)\right) \\ &\downarrow \left[(N-n) \log\left(1 + \frac{n}{N} - \frac{v}{V}\right) \simeq (N-n) \left(\frac{n}{N} - \frac{v}{V}\right) \simeq n - \frac{vN}{V} = n - \bar{n}\right] \\ &\simeq \frac{e^{-n}}{n!} \bar{n}^n \exp(n - \bar{n}) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} \end{aligned} \quad (5.18)$$

この確率分布は規格化条件も満たしている；

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_N(n) = \sum_n \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} = 1$$

別解：この結果は母関数 $Q(z)$ の極限からも求めることができる．

$$\begin{aligned} Q(z) &= \left(1 - \frac{v}{V} + \frac{v}{V}z\right)^N = \left(1 - (1-z)\frac{v}{V}\right) = \exp\left\{N \log\left(1 - (1-z)\frac{v}{V}\right)\right\} \\ &\simeq \exp\left\{-\frac{Nv}{V}(1-z)\right\} = e^{-\bar{n}(1-z)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!} z^n = \sum_{n=0}^{\infty} P_N(n) z^n \end{aligned}$$

定義の式と比較すれば，式 (5.18) が得られる．

(4) $n, \bar{n}$ が十分大きいとして， $P_N(n)$ は

$$\log P_N(n) = n \log \bar{n} - \bar{n} - \log n! \simeq n \log \bar{n} - \bar{n} - n \log n + n$$

尤もらしい値 n^* は，極値の条件 $\frac{d \log P_N(n)}{dn} = \log \bar{n} - \log n = 0$ より， $n^* = \bar{n}$ であることがわかる．その周りでテーラー展開すると，

$$\log P_N(n) = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{n}\right) \Big|_{n=n^*} (n - n^*)^2 + \dots$$

となり，

$$P_N(n) \simeq \exp\left(-\frac{(n - \bar{n})^2}{2\bar{n}}\right)$$

とガウス分布になることがわかる．(2) で求めた分散は， N, V が大きい極限で $\bar{n}$ になることがわかり，確かに分散が半値幅になっていることが確認できる．

問題 1-8 カノニカル分布の導出：

これは過去問であるが，講義ノートを順にまとめていけば達成できるので，解答は略解を示すだけにする．

(1)

$$p_I^\alpha = \frac{W_{II}(E_{tot} - E_I^\alpha)}{W_{tot}(E_{tot})}$$

(2) $\log(p_I^\alpha)$ のテーラー展開より示すことが出来る．

$$C = \frac{d}{dE_I^\alpha} \log W_{II}(E_{tot} - E_I^\alpha) \Big|_{E_I^\alpha=0} = - \frac{d}{dE_{II}} \log W_{II}(E_{II}) \Big|_{E_{II}=E_{tot}}$$

(3,4)

$$p_I^\alpha = \frac{\exp\left(-\frac{E_I^\alpha}{k_B T}\right)}{\sum_\alpha \exp\left(-\frac{E_I^\alpha}{k_B T}\right)}$$

(5)

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \log Z$$

ただし， Z は (4) の規格化定数で， β は $1/k_B T$ を表す．

問題 1-9 統計力学的なエントロピーについて：

尤もらしい状態や熱平衡状態の考え方とエントロピーとの関係を考えてみる問題である．簡単のために，エネルギーは離散的なレベルで表されているとして，解答例を以下に示す．

(1) まず，エネルギー E の結合系の統計力学的エントロピーは，結合系のミクロな状態数 $W(E)$ を用いて，

$$S_{1+2}(E) = k_B \log W(E)$$

と表される．ここでは k_B はボルツマン定数である．ところで，結合系は2つの部分系1, 2からなっているので，状態数 $W(E)$ は部分系の状態数を用いて，

$$W(E) = \sum_{E_1+E_2=E} W_1(E_1)W_2(E_2)$$

と書くことができる¹⁰．ここで和はエネルギー E のもとでの，部分系1, 2への全てのエネルギー分配についてとる．結局，結合系のエントロピーは，

$$S_{1+2}(E) = k_B \log \left(\sum_{E_1+E_2=E} W_1(E_1)W_2(E_2) \right) \quad (5.19)$$

となる．

(2) 次に，等重率の原理から，部分系への最も確からしいエネルギー分配について考える．平衡状態ではこの最も確からしいエネルギー分配が実現されている．結合系にエネルギー E を与えたときに，部分系1に E_1 ，部分系2に E_2 を見出す確率 $P(E_1, E_2)$ は，

$$P(E_1, E_2) = \frac{W_1(E_1)W_2(E_2)}{W(E)} = \frac{W_1(E_1)W_2(E - E_1)}{W(E)}$$

となり， E_1 の関数である．これを E_1 について，確率を最大化するエネルギー E_1^* の回りで展開する．

$$\begin{aligned} \log P(E_1, E_2) &\simeq \log W_1(E_1^*)W_2(E_2^*) + \frac{d}{dE_1} \log W_1(E_1)W_2(E_2) \Big|_{E_1=E_1^*} (E_1 - E_1^*) \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dE_1^2} \log W_1(E_1)W_2(E_2) \Big|_{E_1=E_1^*} (E_1 - E_1^*)^2 + O((E_1 - E_1^*)^3) \end{aligned}$$

ここで，第二項の係数(下線部)がゼロになるのが，確率最大の(E_1^* を決める)条件であり，これが部分系の温度がつり合う条件を意味している．この近似で確率 $P(E_1, E_2)$ は，

$$P(E_1, E_2) = P(E_1^*, E_2^*) \exp \left(\frac{1}{2} A (E_1 - E_1^*)^2 \right)$$

¹⁰おはじきの問題で言えば，10個のおはじき(エネルギー)を2班で分ける場合の数 $W(10)$ を考える．1班に一個，2班に9個分ける時にそれぞれの班の内部での場合の数は， $W_1(1)$ と $W_2(9)$ とすれば，そのかけ算が $W(10)$ へ寄与するが，その他にも，(2, 8), (3, 7) 等の全ての和が寄与する．

と表せる．ここで，

$$A = \frac{d^2}{dE_1^2} \log W_1(E_1)W_2(E_2) \Big|_{E_1=E_1^*} = \left(\frac{d^2}{dE_1^2} \log W_1(E_1) + \frac{d^2}{dE_2^2} \log W_2(E_2) \right) \Big|_{E_1=E_1^*}$$

である．今，確率 $P(E_1)$ が唯一の極大点 $E_1 = E_1^*$ しかなく，そのピークは十分鋭いとする．つまり， A は負の小さくない値をとると仮定する．これは具体的に $W(E)$ の関数形の性質なので，具体的なモデルを与えないと完全な議論はできないが，多くの統計力学的なモデル（理想気体，調和振動子系，…）はその性質を持っている．系の要素数 N が大きい極限では確実にエネルギー E_1 は E_1^* の値を取る．その仮定が満たされている場合は，確率 $P(E_1, E_2)$ は尤もらしい値でよく近似され，その時，結合系のエントロピーは，その平衡状態において，

$$S_{1+2} = k_B \log W_1(E_1^*)W_2(E_2^*) = k_B \log W_1(E_1^*) + k_B \log W_2(E_2^*) = S_1 + S_2 \quad (5.20)$$

と部分系のエントロピーの和で表される．

(3) 接触前の平衡状態の部分系 1, 2 がもっているエネルギーをそれぞれ E_1^0, E_2^0 とする．それらの温度との関係は，

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1^0), \quad \frac{1}{T_2} = \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_2^0),$$

となっている．接触前の温度は $T_1 > T_2$ とすると，熱接触によって，部分系 1 のエネルギーが部分系 2 に移動していくことが自然だと考えられる．エントロピーの変化は，

$$dS_{1+2}(E_1^0 + E_2^0) = \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1^0) dE_1 + \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_1^0) dE_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1$$

ここで， $1/T_1 - 1/T_2 < 0$ であつ $dE_1 < 0$ なので¹¹，変化分は正，つまり増加していることがわかる．

また，平衡状態でのエネルギー分配 (E_1^*, E_2^*) はエネルギー $(E = E_1^0 + E_2^0)$ 一定のもとでの最も確率の大きな分配である．すなわち，平衡状態で実現される分配の確率は，平衡状態でない初期条件としての分配 (E_1^0, E_2^0) の確率よりも大きい：

$$W_1(E_1^*)W_2(E_2^*) > W_1(E_1^0)W_2(E_2^0)$$

このことから，

$$S_{1+2}(E) > S_1(E_1^0) + S_2(E_2^0)$$

と言える．熱接触のために結合系のエントロピーは増大したことになる¹²．

問題 1-10 コインの統計力学的なエントロピー：

¹¹ここが自然な仮定になっている．

¹²しかし，これは熱力学第二法則を証明したことには全くなっていないことに注意されたい．エントロピー増大則を，統計力学の言葉で最も確率の大きな状態が実現すると言い替えただけである．あるいは，第二法則とうまく整合するような，エントロピーを統計力学的に設定したとみることもしる．

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，

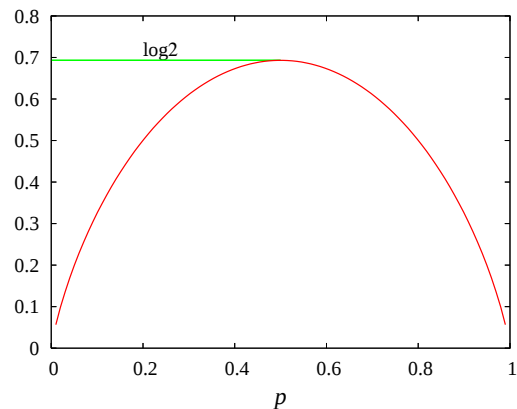
$$W(p) = {}_N C_{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N - N_+!)}$$

である．ここから決まる統計力学的エントロピーは，

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

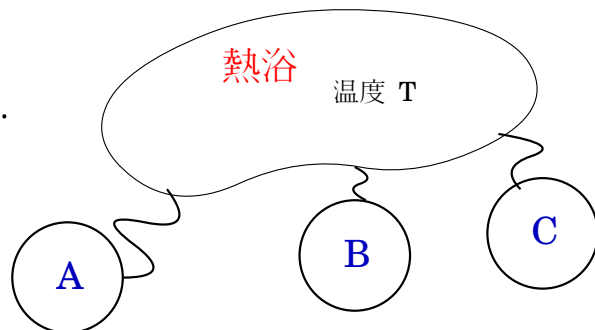
最後の等式ではスターリングの項式を用いた．この式は二項エントロピーと呼ばれている．

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 $\sum_{\text{全状態}} 1$ 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．



問題 1-11 合成系の分配関数と自由エネルギー：

問題文に明記されていないが，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，

$$Z_{A+B+C} = Z_A Z_B Z_C \quad (5.21)$$

である．また対応する自由エネルギーは，

$$F_{A+B+C} = -\frac{1}{\beta} \log Z_{A+B+C} = -\frac{\log Z_A + \log Z_B + \log Z_C}{\beta} = F_A + F_B + F_C \quad (5.22)$$

が成り立つ．

問題 1-12 Maxwell の速度分布：

(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.

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

規格化定数を A とすると,

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

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

$$F(v) = \left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{-3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \quad (5.23)$$

となる. グラフは図 3 に示した.

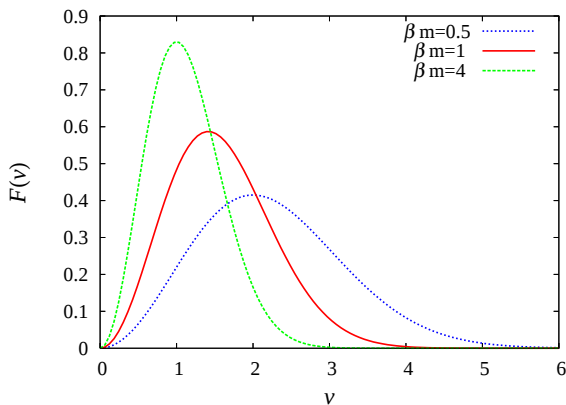


図 3: 理想気体の速度分布. それぞれの線は異なる βm に対応している. ピークの位置は温度上昇とともに大きくなり, 幅は広がる.

(2) 二乗平均速度を求めてみる .

$$\begin{aligned}
 \langle v^2 \rangle &= \int dv v^2 F(v) = \int_0^\infty dv v^2 \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{\beta m v^2}{2} \right) \\
 &= \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv v^4 \exp \left(-\frac{\beta m v^2}{2} \right) = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{3/2} \frac{d^2}{d\alpha^2} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha v^2} \\
 &= \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{3/2} \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{3}{4} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{-5/2} = \dots = \frac{3}{\beta m} \quad (5.24)
 \end{aligned}$$

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 .

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 . $\langle v \rangle$ も同様に計算でき , 上の結果とはずれるが , その温度依存性は変わらない .

(3), (4)

具体的な平均速度を上のを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 .

問題 1-13 カノニカル分布の別法 :

(1) カノニカル分布の別法に関する問題 . 独立事象の確率が積で表さることから , その式の両辺をそれぞれ E_1 と E_2 で微分してみることにする .

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dE_1^l} P_{1+2}(E^{lm}) &= \frac{dP_1}{dE_1^l} P_2, \\
 \frac{d}{dE_2^m} P_{1+2}(E^{lm}) &= P_1 \frac{dP_2}{dE_2^m}.
 \end{aligned}$$

一方で , 二式の左辺は $\frac{d}{dE_1^l} P_{1+2}(E^{lm})$ であるので , 両辺の比をとると ,

$$\frac{dP_1}{dE_1^l} P_2 = P_1 \frac{dP_2}{dE_2^m} \implies \frac{P_1'}{P_1} = \frac{P_2'}{P_2} \quad (5.25)$$

となる．ここで'はそれぞれの引数での微分を意味する．この式がどんな E_1, E_2 に対しても成り立つには定数でなくてはならない．その定数を $-\beta$ とすると，確率 P_1 は

$$P_1(E_1^l) \propto \exp(-\beta E_1^l) \quad (5.26)$$

である．指数関数の形は非常に一般的な結果であることがわかる．また，ここまでの議論では物理の要素は何も入っていない．そのため，この段階では定数 β はその正負も含めて何も決まらない．

(2) そこで次に定数の意味を考えてみる．

(a) 分配関数の現れる全ての状態についての l の和をエネルギー E の和で書き換えることが出来る．クロネッカーのデルタ関数 δ_{E, E_l} を次のように定義する．

$$\delta_{E, E_l} = \begin{cases} 1, & E = E_l \\ 0, & E \neq E_l \end{cases} \quad (5.27)$$

この関数は $\sum_E \delta_{E, E_l} = 1$ の性質を持つことから，

$$Z = \sum_l \left(\sum_E \delta_{E, E_l} \right) e^{-\beta E_l} = \sum_E \left(\sum_l \delta_{E, E_l} \right) e^{-\beta E} \quad (5.28)$$

と表すことができる．最後の式の $\sum_l \delta_{E, E_l}$ は全ての状態 l についてそのエネルギーが E である場合の個数を数えているので，状態数 $W(E)$ に他ならない．

(b) 系 1 のエネルギーが E である確率は，規格化定数を $Z (= \sum_l \exp(-\beta E_l))$ として，

$$P(E) = \frac{\sum_l \delta_{E, E_l} e^{-\beta E}}{Z} = \frac{W(E) e^{-\beta E}}{Z} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E + \log W(E)) \quad (5.29)$$

となる．この確率を最大にする E ，すなわち尤もらしい E の条件は，

$$\frac{d}{dE} P(E) = \frac{1}{Z} \left[\left(-\beta + \frac{W'}{W} \right) e^{-\beta E + \log W} \right] = 0$$

である．つまり，

$$\frac{d}{dE} \log W(E) = \beta \quad (5.30)$$

である．

(c) ボルツマンのエントロピー S を $S = k_B \log W$ と導入すると，上の条件は，

$$\frac{1}{k_B} \frac{d}{dE} S = \beta$$

となり，熱力学の関係式¹³を思い出せば， β は温度 T を用いて

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (5.31)$$

であることがわかる．

¹³ $\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \frac{1}{T}$