第2回統計熱力学レポート問題の解答例

福島孝治 (東京大学大学院総合文化研究科)

2005.01.21 : ver. 1.0

問題 1「統計力学的なエントロピーについて」:

1. 2つの系1，2からなる結合系 (1+2) のエントロピーを考える．系1のエネルギーが E_1 のときのミクロな状態数を $W_1(E_1)$，同様に系2のエネルギーが E_2 のときのミクロな状態数を $W_2(E_2)$ とする．結合系 (1+2) のエントロピー S_{1+2} を W_1, W_2 を用いて表せ.
2. 結合系 (1+2) のエントロピーは，2つの系1,2のエントロピーの和で書けることを示せ．(ヒント：最も確からしいエネルギー分配を考えよ．)
3. 2つの系1，2を最初離しておいて，温度の異なる別々の熱浴に接触させて，平衡状態に達しているとする．このときの温度はそれぞれ T_1, T_2 であったとする．この2つの系を接触させて，十分長い時間が経過した後で，2つの温度は一致した．このとき，全系エントロピーは，最初の状態から増大していることを示せ.

講義の途中で少しだけ触れた「尤もらしい状態」とエントロピー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.

1-1 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,

$$S_{1+2}(E) = k_{\mathrm{B}} \log W(E)$$

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[1]．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,

$$S_{1+2}(E) = k_{\mathrm{B}} \log \left(\sum_{E_1+E_2=E} W_1(E_1)W_2(E_2) \right) \tag{1}$$

てなる.

[1] 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.

1-2 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．

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

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，

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

と表せる．ここで，

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

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，

$$S_{1+2} = k_\mathrm{B}\log W_1(E_1^*)W_2(E_2^*) = k_\mathrm{B}\log W_1(E_1^*) + k_\mathrm{B}\log W_2(E_2^*) = S_1 + S_2 \qquad (2)$$

と部分系のエントロピーの和で表される．

1-3

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，

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

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，$1/T_1 - 1/T_2 < 0$ でかつ $dE_1 < 0$ なので[2]，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が実現されている．すなわち，平衡状態で実現される分配の確率は，平衡状態でないここでの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，

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

が言える．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．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できる．

問題 2 「ギブスのパラドックス」：
温度 T，体積 V，粒子数 N が等しい二種類の理想気体 A,B(それぞれ質量を m_A,m_B) を混合したときに起こることを，カノニカル分布を用いて考える．

ギブスのパラドックスについて，練習問題を考えてみた．

2-1 ヘルムホルツの自由エネルギーは $F = E - TS$ なので，

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T}(E - F) = \frac{1}{T}\left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\log Z + k_{\mathrm{B}} T \log Z\right) = k_{\mathrm{B}} T \frac{\partial}{\partial \beta}\log Z + k_{\mathrm{B}} \log Z \\ &= \frac{\partial}{\partial T}(k_{\mathrm{B}} T \log Z) \left(= -\frac{\partial}{\partial T} F\right) \end{aligned} \tag{3}$$

である．これは後で使う．

2-2 混合前の理想気体の分配関数は，それぞれ，

$$Z_A = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m_A k_{\mathrm{B}} T}{h^2}\right)^{3N/2}, \quad Z_B = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m_B k_{\mathrm{B}} T}{h^2}\right)^{3N/2}$$

---

[2] ここが自然な仮定になっている．

である．相互作用の無いふたつの系の自由エネルギー F_{befor} は，

$$F_{\mathrm{before}} = -k_{\mathrm{B}}T\log(Z_A Z_B) = Nk_{\mathrm{B}}T\left(2\log\frac{N}{V} - \frac{3}{2}\log\left(\frac{2\pi m_A k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right) - \frac{3}{2}\log\left(\frac{2\pi m_B k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)\right)$$

である．

2-3 区別できるの２種類の気体を隔てる壁をとり外した後の分配関数は，

$$Z = \frac{(2V)^{2N}}{N!N!}\left(\frac{2\pi m_A k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3N/2}\left(\frac{2\pi m_B k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3N/2} \tag{4}$$

であり，自由エネルギーは，

$$F_{\mathrm{after}} = -k_{\mathrm{B}}T\log(Z) = Nk_{\mathrm{B}}T\left(2\log\frac{N}{2V} - \frac{3}{2}\log\left(\frac{2\pi m_A k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right) - \frac{3}{2}\log\left(\frac{2\pi m_B k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)\right)$$

である．

2-4 圧力は，$P = -\frac{\partial}{\partial V}F$ なので，調べてみると，

$$P_{\mathrm{before}} = -\frac{\partial}{\partial V}F_{\mathrm{before}} = \frac{2Nk_{\mathrm{B}}T}{V} \quad P_{\mathrm{after}} = -\frac{\partial}{\partial V}F_{\mathrm{after}} = \frac{2Nk_{\mathrm{B}}T}{V}$$

であり，変化ない．

2-5 エントロピーの変化分は，

$$\Delta S = -\frac{\partial}{\partial T}\left(F_{\mathrm{after}} - F_{\mathrm{before}}\right) = Nk_{\mathrm{B}}\left(2\log 2V - 2\log V\right) = 2Nk_{\mathrm{B}}\log 2 \tag{5}$$

となる．これが混合のエントロピーである．２種類の気体が区別できるとしたが，そのことを忘れて質量を同じにしてみると，同じ気体を混ぜただけでエントロピーが増加してしまっていることになる．これはギブスによって最初に指摘され，ギブスのパラドックスと呼ばれている．

2-6 区別できないときには，分配関数の式 (4) において，

$$\frac{1}{N!N!} \to \frac{1}{(2N)!}$$

としなければならない．これは同じ状態の数えすぎを割ることに相当している．

2-7 5. で区別できないときには混合すると，状態数が増えたことでエントロピーが増えた．ぐちゃぐちゃに混ざった状態から元にように分離することはエントロピーが減ることになり，熱力学第二法則を考えると，戻ることはできない．一方で，同じ気体を混ぜるだけでは状況の変化が全く区別できないということであり，自然な結果である．気体分子の識別性を認識せずに，5．の結果を導いてしまうと困惑してしまう．

宿題 1 「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，

$$\mathcal{H}(\{m_i\}) = -\mu H \sum_{i=1}^{N} m_i \tag{6}$$

で与えられているとする．

これは講義での二順位系の簡単な拡張になっている．

2-1 このモデルハミルトニアンでは，格子点の磁気モーメント間の相互作用は考えていないので，一つの磁気モーメントの分配関数を Z_1 として，全分配関数は $Z_N = Z_1^N$ となる．Z_1 は，

$$Z_1 = \sum_{m_1=-1,0,1} \exp\left(-\beta\mu H m_1\right) = e^{-\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H} + 1 = 1 + 2\cosh(\beta\mu H)$$

であるから，全系の分配関数は，

$$Z_N(T) = (1 + 2\cosh\beta\mu H)^N \tag{7}$$

となる．そこで，内部エネルギーは，

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N = -N\mu H \frac{2\sinh\beta\mu H}{1+2\cosh\beta\mu H} \tag{8}$$

である．高温極限 ($\beta \to 0$) では，どのエネルギー状態も同じ確率で実現するので，それは各磁気モーメントは磁場の方向に揃っても揃わなくてもそれぞれの状態は実現するわけである．結果として，エネルギーは $\pm\mu H, 0$ が同じ確率で起こり，全エネルギーは 0 となる．一方で，低温極限では，エネルギーの低い状態，すなわち磁場と同じ向きに揃っている状態が実現する確率が顕著に大きくなる．そのエネルギーは，$-N\mu H$ であり，絶対零度ではその値に近づいている．それぞれ最初の補正項まで求めてみると，

$$\langle E\rangle(T) = \begin{cases} -N\mu H(1-\exp(-\beta\mu H)), & \beta >> \mu H \\ -N\frac{2\mu^2 H^2}{3k_B T} & \beta << \mu H \end{cases} \tag{9}$$

また，比熱は，

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial}{\partial T}\langle E\rangle = \frac{\partial\beta}{\partial T}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-N\mu H\frac{2\sinh\beta\mu H}{1+2\cosh\beta\mu H}\right) \\ &= \frac{N\mu H}{k_B T^2}\frac{2\mu H\cosh\beta\mu H(1+2\cosh\beta\mu H) - 2\sinh\beta\mu H(2\mu H\sinh\beta\mu H)}{(1+2\cosh\beta\mu H)^2} \\ &= \frac{N\mu^2 H^2}{k_B T^2}\frac{2\cosh\beta\mu H + 4}{(1+2\cosh\beta\mu H)^2} \end{aligned} \tag{10}$$

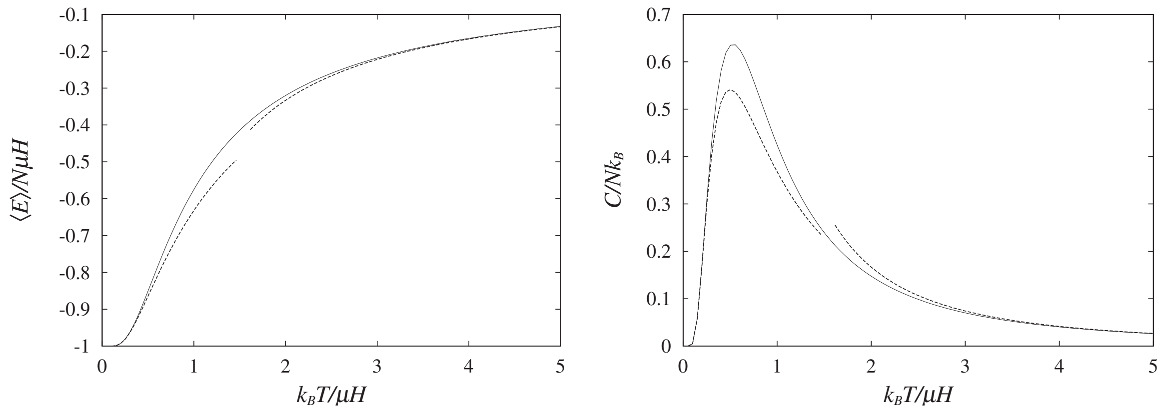


図 1: エネルギーと比熱の温度依存性．点線はそれぞれ高温と低温からの展開の式．

これも極限での振るまいを調べておくと，

$$\frac{C}{Nk_B} = \begin{cases} \beta\mu H^2 \exp(-\beta\mu H), & \beta >> \mu H \\ \frac{2}{3}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^2 + & \beta >> \mu H \end{cases} \tag{11}$$

ここでもやはりショットキー型の比熱が得られる．これらをグラフ図 1 に描いておく．

2-2 次に平均磁化を求めてみる．しかし，これはすでに求めていることになっている．

$$M = \langle\sum_i m_i\rangle = \frac{-1}{\mu H}\langle -\mu H \sum_i m_i\rangle = -\frac{\langle E\rangle}{\mu H} = N\frac{2\sinh\beta\mu H}{1+2\cosh\beta\mu H} \tag{12}$$

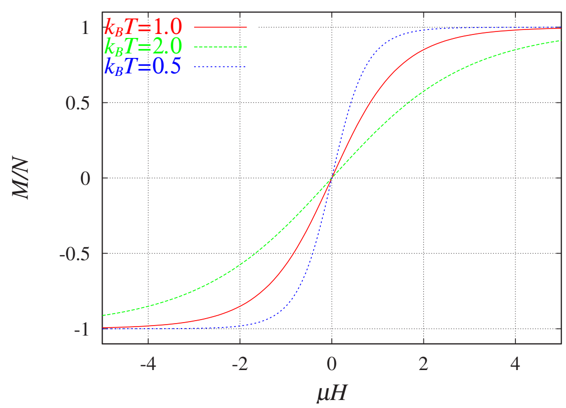


図 2: 平均磁化の磁場依存性を 3 つの温度で示した．磁場を大きくすれば，磁気モーメントは磁場の方向に揃うので，最大値 N に向かっている．反対に負に大きくすれば $-N$ に向かう．それらをつなぐ曲線は温度に依存しており，それは温度が低いほど急峻である．特に，$H=0$ 近傍は線形になっており，その傾きが次の課題である線形帯磁率である．

2-3 小さい磁場を与えたときに磁化は磁場に比例するが，その時の比例係数を線形磁化率という．つまり，弱い磁場に対する磁気モーメントがどのくらいついてくるかの応答をあらわしている．線形帯磁率 χ_0 を求めてみる．

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0} = \left(N\beta\mu\frac{2\cosh\beta\mu H+4}{(1+2\cosh\beta\mu H)^2}\right)_{H=0} = \frac{2}{3}\frac{N\mu}{k_B T} \tag{13}$$

これはいわゆるキューリー則であるが，2 準位系と比べると，2/3 倍になっている．

2 − 4 さらに一般化して，磁気モーメントが $-J, -J+1, \cdots, J-1, J$ の値をとれるとした場合についても同様に考察できる．線形帯磁率は，

$$\chi_0 = \left(\frac{M}{H}\right)_{H=0} = \frac{N\mu^2}{3k_B T} J(J+1) \tag{14}$$

となる．

[宿題 2．] 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，

$$E = \sum_i^N \left(\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + mgz_i\right) \tag{15}$$

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. 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．

5. 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．

以前出した宿題の解答例である．

<u>分配関数</u>

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{h^N N!}\int\cdots\int dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \int\cdots\int dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N} \\
&\quad \exp\left(-\beta \sum_i^N \left(\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + mgz_i\right)\right) \\
&= \frac{A}{h^N N!}\left[\int_0^\infty dz e^{-\beta mgz} \int d^3p e^{-\frac{\beta \boldsymbol{p}^2}{2m}}\right]^N = \frac{A}{h^N N!}\left[\frac{k_\mathrm{B}T}{mg}(2\pi m k_\mathrm{B} T)^{3/2}\right]^N \\
&= \frac{1}{N!}\left[\frac{A}{mgh}(2\pi m)^{3/2}(k_\mathrm{B}T)^{5/2}\right]^N
\end{aligned} \tag{16}$$

ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = -k_{\mathrm{B}} T \log Z = -N k_{\mathrm{B}} T \log \frac{1}{N!} \left(\frac{A(2\pi m)^{3/2} (k_{\mathrm{B}} T)^{5/2}}{mgh} \right) \tag{17}$$

エネルギー

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = N \frac{\partial}{\partial \beta} \log \beta^{5/2} = \frac{5}{2} N k_{\mathrm{B}} T \tag{18}$$

比熱

$$C = \frac{\partial}{\partial T} E = \frac{5}{2} N k_{\mathrm{B}} \tag{19}$$

高さの期待値

ある粒子に注目して，その粒子の z 座標の期待値を計算する．

$$\langle z \rangle = \frac{\int_0^\infty dz z e^{-\beta mgz}}{\int_0^\infty dz e^{-\beta mgz}} = \frac{-\frac{k_{\mathrm{B}}T}{mg} z e^{-\beta mgz}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty dz \frac{k_{\mathrm{B}}T}{mg} e^{-\beta mgz}}{-\frac{k_{\mathrm{B}}T}{mg} e^{-\beta mgz}\Big|_0^\infty} = \frac{\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{mg}\right)^2}{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{mg}} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{mg} \tag{20}$$

温度に比例して，高くなっていることがわかる．また，位置エネルギーは，$\langle mgz \rangle = k_{\mathrm{B}} T$ となる．理想気体と比べると，この位置エネルギー分だけエネルギーの期待値は上がっている．このことが，粒子当たりの比熱を k_{B} だけ大きくしている．

宿題 3 「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が 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．この系の統計力学を作れ．

この問題のエネルギーは，

$$E = \sum_i^N \epsilon_i, \quad (\epsilon_i = 0 \ \ \text{or} \ \ \epsilon)$$

分配関数は全てのミクロな状態について，ボルツマン因子を足しあわせばよい．この問題でのミクロな状態はジッパーが端からいくつ開いているかで特徴付けられる．

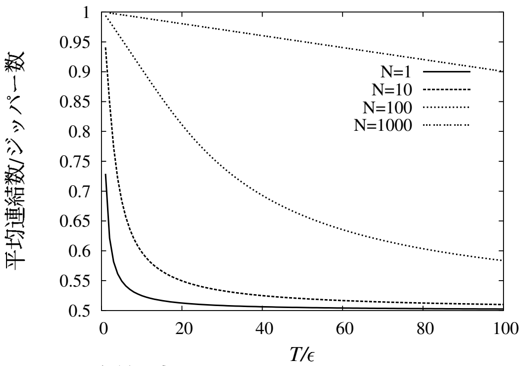
$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\epsilon_i = 0, \epsilon, \text{ 但し，ジッパーの実現しうる状態だけ}} \exp(-\beta E) \\ &= \sum_{n=0}^N e^{-\beta \epsilon n}, \quad (\text{ここで } n \text{ は開いているジッパーの数}) \\ &= \frac{1 - (e^{-\beta\epsilon})^{N+1}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \end{aligned} \tag{21}$$

である．

平均連結数

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{\sum_{m=0}^N (N-m) e^{-\beta\epsilon m}}{Z} = N - \frac{1}{Z} \sum_m m e^{-\beta\epsilon m} \\ &= \cdots = N + \left[\frac{(N+1) e^{-\beta\epsilon(N+1)}}{1 - e^{-\beta\epsilon(N+1)}} - \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right] \end{aligned} \tag{22}$$

温度のスケールを ϵ で測ることにして，各ジッパー当たりの平均連結数 (つまり連結確率) を温度の関数として描いてみる．ジッパー数 N 無限大の極限はとれないようである．長さが大きいほどなかなか解けなくなっている．これを DNA の簡単なモデルだと考えたのが Kittel であるが，実際の DNA はある温度で一気に解離が起こるようである．



高温極限ではこの値は 1/2 になることは示せる．低温極限では，$\langle n \rangle \simeq N + (N+1)e^{-\beta\epsilon(N+1)} - e^{-\beta\epsilon}$ である．