物理学演習 B [発展コース] 問題 解答例

担当 栗本 (krmt@sci.u-toyama.ac.jp)

カノニカル分布とその応用

1. 系 B のエネルギーを E_B と記すと $E_B = E - E_A$ である．全系のエネルギーが E となる状態数を $W(E)$，系 A のエネルギーが E_A となる状態数を $W_A(E_B)$，系 B のエネルギーが E_B となる状態数を $W_B(E_B)$ と記せば，系 A がエネルギー E_A をとる確率は

$$\frac{W_A(E_A)W_B(E_B)}{W(E)} = \frac{W_A(E_A)W_B(E-E_A)}{W(E)}$$

に比例する．一方，系 B のエントロピーを S_B とすれば $S_B = k\ln W_B$ なので，$W_B = \exp[S_B/k]$. これと $E_A \ll E$ から $\exp[S_B(E_B)/k] = \exp[S_B(E-E_A)/k]$ をテーラー展開して一次までとると，

$$W_B(E_B) = \exp[\frac{S_B(E-E_A)}{k}] = \exp[\frac{1}{k}\{S_B(E) - \frac{\partial S_B}{\partial E_B}E_A)\}] = \exp[\frac{S_B(E)}{k}]\exp[-\frac{E_A}{kT}]$$

ここで系が熱平衡にあることと，$\dfrac{\partial S}{\partial E} = \dfrac{1}{T}$ を用いた．$W(E)$ と $\exp[\dfrac{S_B(E)}{k}]$ は E_A に関して定数なので，求める確率は $\exp[-\dfrac{E_A}{kT}]$ に比例する．

2. エネルギーの平均値は以下で求められる．

$$\langle E\rangle = \frac{\sum_n E_n e^{-E_n/(kT)}}{\sum_n e^{-E_n/(kT)}} = \frac{\sum_n E_n e^{-E_n/(kT)}}{Z}$$

ここで

$$E_n e^{-E_n/(kT)} = -\frac{\partial}{\partial(1/kT)}e^{-E_n/(kT)} = kT^2\frac{\partial}{\partial T}e^{-E_n/(kT)}$$

なので

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= \frac{1}{Z}\sum_n kT^2\frac{\partial}{\partial T}e^{-E_n/(kT)} = kT^2\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial T}(\sum_n e^{-E_n/(kT)}) = kT^2\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T}\\ &= kT^2\frac{\partial}{\partial T}(\ln Z) = -T^2\frac{\partial}{\partial T}(-k\ln Z)\end{aligned}$$

が成立する．ただし，ここで微分と和の順序を入れ替えられることを用いた．

ちなみにヘルムホルツの自由エネルギー F と内部エネルギー U の関係式

$$U = -T^2\frac{\partial(F/T)}{\partial T}$$

と比較して，$-kT\ln Z$ が F に対応することがわかる．

---

3. 1つの調和振動子のとるエネルギーの値は $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ (n は0以上の整数) なので，一粒子の分配関数 Z は

$$Z=\sum_{n=0}^{\infty}\exp[-\frac{1}{kT}(n+\frac{1}{2})\hbar\omega]=\frac{\exp[-\hbar\omega/(2kT)]}{1-\exp[-\hbar\omega/(kT)]}$$

調和振動子は互いに独立なので，全系の分配関数 Z_N は Z^N で与えられる．自由エネルギー F は

$$\begin{aligned}F &= -kT\ln Z_N=-NkT\ln\left[\frac{\exp[-\hbar\omega/(2kT)]}{1-\exp[-\hbar\omega/(kT)]}\right]=\frac{N\hbar\omega}{2}+NkT\ln\{1-\exp[-\hbar\omega/(kT)]\}\\ &= \frac{N\hbar\omega}{2}+\frac{N}{\beta}\ln\{1-\exp[-\beta\hbar\omega]\}\quad(\beta=\frac{1}{kT})\end{aligned}$$

これから内部エネルギー U は

$$\begin{aligned}U &= -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}(\frac{F}{T})\right]=\frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F)=F+\beta\frac{\partial F}{\partial\beta}\\ &= \frac{N\hbar\omega}{2}+\frac{N}{\beta}\ln\{1-\exp[-\beta\hbar\omega]\}-\beta\frac{N}{\beta^2}\ln\{1-\exp[-\beta\hbar\omega]\}+\beta\frac{N}{\beta}\left[\frac{\hbar\omega\exp[-\beta\hbar\omega]}{1-\exp[-\beta\hbar\omega]}\right]\\ &= \frac{N\hbar\omega}{\exp[\beta\hbar\omega]-1}+\frac{N\hbar\omega}{2}=\frac{N\hbar\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)]-1}+\frac{N\hbar\omega}{2}\end{aligned}$$

比熱 C は

$$C=\frac{dU}{dT}=N\hbar\omega\frac{\exp[\hbar\omega/(kT)]\hbar\omega/(kT^2)}{(\exp[\hbar\omega/(kT)]-1)^2}=N\frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2}\frac{\exp[\hbar\omega/(kT)]}{(\exp[\hbar\omega/(kT)]-1)^2}$$

4. 一粒子の分配関数 Z は

$$Z=\exp[\frac{\epsilon}{kT}]+\exp[-\frac{\epsilon}{kT}]=2\cosh(\frac{\epsilon}{kT})$$

粒子は互いに独立なので，全系の分配関数 Z_N は Z^N で与えられる．自由エネルギー F は

$$F=-kT\ln Z_N=NkT\ln\left[2\cosh(\frac{\epsilon}{kT})\right]=-\frac{N}{\beta}\ln\left[2\cosh(\beta\epsilon)\right]$$

これから内部エネルギー U は

$$\begin{aligned}F &= F+\beta\frac{\partial F}{\partial\beta}=-\frac{N}{\beta}\ln[2\cosh(\beta\epsilon)]+\beta\frac{N}{\beta^2}\ln[2\cosh(\beta\epsilon)]-\beta\frac{N}{\beta}\frac{\sinh(\beta\epsilon)}{\cosh(\beta\epsilon)}\epsilon\\ &= -N\epsilon\tanh(\beta\epsilon)=-N\epsilon\tanh(\frac{\epsilon}{kT})\end{aligned}$$

比熱 C は

$$C=\frac{dU}{dT}=\frac{\epsilon^2N}{kT^2}\frac{1}{\cosh^2(\epsilon/kT)}$$

5. (a) 1粒子の状態和を z として，とりうるネエルギーは 0, ϵ_1,ϵ_2 だけなので

$$z=e^{-0/kT}+e^{-\epsilon_1/kT}+e^{-\epsilon_2/kT}=1+e^{-\epsilon_1/kT}+e^{-\epsilon_2/kT}$$

系は識別可能な同種粒子 N 個からなるので，全系の状態和を Z_N として

$$Z_N=z^N=(1+e^{-\epsilon_1/kT}+e^{-\epsilon_2/kT})^N$$

(b) 1 つの粒子がエネルギー 0 の状態にある確率は $e^{0/kT}/z$．よって N 個の粒子のうちエネルギー 0 の状態にある粒子数は $N_0 e^{-0/kT}/z = \dfrac{N}{1+e^{-\epsilon_1/kT}+e^{-\epsilon_2/kT}}$

同様にして N 個の粒子のうちエネルギー ϵ_1 の状態にある粒子数は

$$Ne^{-\epsilon_1/kT}/z = \frac{Ne^{-\epsilon_1/kT}}{1+e^{-\epsilon_1/kT}+e^{-\epsilon_2/kT}}$$

N 個の粒子のうちエネルギー ϵ_2 の状態にある粒子数は

$$Ne^{-\epsilon_2/kT}/z = \frac{Ne^{-\epsilon_2/kT}}{1+e^{-\epsilon_1/kT}+e^{-\epsilon_2/kT}}$$

(c) 系のエネルギー平均値を E とすると，(b) の結果を用いて

$$E = 0\times N_0 + \epsilon_1 \times N_1 + \epsilon_2 \times N_2 = \frac{N(\epsilon_1 e^{-\epsilon_1/kT}+\epsilon_2 e^{-\epsilon_2/kT})}{1+e^{-\epsilon_1/kT}+e^{-\epsilon_2/kT}}$$

(d) 比熱を C とすると，(c) の結果を T で微分して

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{N}{kT^2}\frac{[\epsilon_1^2 e^{-\epsilon_1/kT}+\epsilon_2^2 e^{-\epsilon_2/kT}+(\epsilon_1-\epsilon_2)^2 e^{-(\epsilon_1+\epsilon_2)/kT}]}{(1+e^{-\epsilon_1/kT}+e^{-\epsilon_2/kT})^2}$$

6. (a) 考えている系には特別な位置や特別な方向が存在しない (系は一様性と等方性を持つ)．よって位置エネルギーは関与しないので分子の位置 $\vec{r}$ には依存しないし，速度の方向にも依存しない．

(b) 単位体積当たりの分子数が $f(\vec{v})d^3\vec{v} = Ce^{-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}d^3\vec{v}$ で与えられているので，これを全空間と $d^3\vec{v}$ で積分すれば全粒子数になる．すなわち

$$N = \int\int f(\vec{v})d^3\vec{v}d^3\vec{r} = V\int Ce^{-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}d^3\vec{v}$$

この右辺を計算すれば C を求めることができる．

(c) 上の計算を実行する．$v^2 = v_x^2+v_y^2+v_z^2$ なので

$$\begin{aligned} N &= VC\int e^{-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}d^3\vec{v} = VC\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}e^{-\frac{mv_y^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}e^{-\frac{mv_z^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}dv_x dv_y dv_z \\ &= VC\left(\sqrt{\frac{2k_{\mathrm{B}}T\pi}{m}}\right)^3 \\ C &= \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

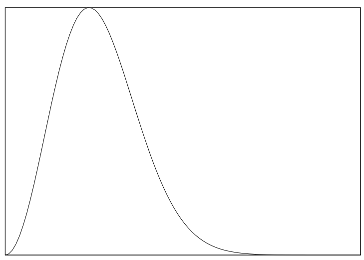
(d) $f(\vec{v})d^3\vec{v}$ の角度部分を積分すると

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} f(\vec{v})v^2\sin\theta dv d\theta d\phi = 4\pi Ce^{-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}v^2 dv$$

これが $F(v)dv$ に相当するので

$$F(v) = 4\pi Ce^{-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}v^2 = 4\pi\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}v^2$$

グラフの概形 (横軸が v):



(e)

$$
\begin{aligned}
\frac{dF(v)}{dv} &= 4\pi\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\left[2v - v^2\frac{mv}{k_{\mathrm{B}}T}\right]e^{-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}} \\
&= 4\pi\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\left[2 - \frac{mv^2}{k_{\mathrm{B}}T}\right]ve^{-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}
\end{aligned}
$$

この微分値が 0 となる v で $F(v)$ は極値をとる．グラフの形から，最大値を与える v_{mp} は

$$
v_{\mathrm{mp}} = \sqrt{\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{m}}
$$