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)

物理でよく扱われる系の熱・統計力学的取り扱い

1. (a)

$$
\begin{aligned}
\langle N\rangle &= \frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_i Ne^{-(E_i(N)-\mu N)/kT} = \frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_i kT\frac{\partial}{\partial\mu}e^{-(E_i(N)-\mu N)/kT} \\
&= kT\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\sum_N\sum_i e^{-(E_i(N)-\mu N)/kT}\right] = kT\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial\mu}\Xi = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{aligned}
\langle E-\mu N\rangle &= \frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_i (E_i-\mu N)e^{-(E_i(N)-\mu N)/kT} = -\frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_i \frac{\partial}{\partial(1/kT)}e^{-(E_i(N)-\mu N)/kT} \\
&= \frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_i kT^2\frac{\partial}{\partial T}e^{-(E_i(N)-\mu N)/kT} = kT^2\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial T}\sum_N\sum_i e^{-(E_i(N)-\mu N)/kT} \\
&= kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\Xi
\end{aligned}
$$

(c) まず，ヘルムホルツの自由エネルギー F と体積 V，圧力 P の間には $P=-\dfrac{\partial F}{\partial V}$ の関係があり，$F=kT\ln Z$ であることから

$$
P = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial V}
$$

よって

$$
\begin{aligned}
\langle P\rangle &= \frac{1}{\Xi}\sum_N\left(kT\frac{\partial\ln Z_N}{\partial V}\right)Z_Ne^{\mu N/kT} = \frac{1}{\Xi}\sum_N\left(kT\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)\frac{1}{Z_N}Z_Ne^{\mu N/kT} \\
&= \frac{1}{\Xi}\sum_N\left(kT\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)e^{\mu N/kT} = kT\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial V}\sum_N Z_Ne^{\mu N/kT} = kT\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi
\end{aligned}
$$

2. (a) 「熱力学関数，気体分子運動論」の問 3 より

$$
dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN
$$

よって

$$
\mu = -T\frac{\partial S}{\partial N}
$$

また，

$$
dU = TdS - pdV + \mu dN
$$

より

$$
\begin{aligned}
dF &= d(U-TS) = dU - SdT - TdS = TdS - pdV + \mu dN - SdT - TdS \\
&= -pdV - SdT + \mu dN
\end{aligned}
$$

よって

$$
\mu = \frac{\partial F}{\partial N}
$$

(b) 単原子理想気体のエントロピーは「ミクロカノニカル分布とその応用」の問 3 (f) より

$$S = k\{N\ln V + \frac{3N}{2}\ln(2mE) - 3N\ln h - N(\ln N - 1) - \frac{3N}{2}(\ln\frac{3N}{2} - 1) + \frac{3N}{2}\ln\pi\}$$

よって

$$\begin{aligned}
\mu &= -T\frac{\partial S}{\partial N} \\
&= -kT\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln(2mE) - 3\ln h - (\ln N - 1) - 1 - \frac{3}{2}(\ln\frac{3N}{2} - 1) - \frac{3}{2} + \frac{3}{2}\ln\pi\right] \\
&= -kT\ln\left[\frac{V(2mE)^{3/2}\pi^{3/2}}{Nh^3}(\frac{3N}{2})^{-3/2}\right] = -kT\ln\left[\left(\frac{2\pi 2mE}{3h^2N}\right)^{3/2}\frac{V}{N}\right] \\
&= -kT\ln\left[\left(\frac{4\pi mE}{3h^2N}\right)^{3/2}\frac{V}{N}\right] = -kT\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{1}{n}\right]
\end{aligned}$$

ここで $E = \frac{3}{2}NkT$ を用いた．
ヘルムホルツの自由エネルギーから求める場合，まず単原子理想気体での分配関数を求めると

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!}\left(\frac{1}{h^3}\int\int e^{-(\vec{p})^2/(2mkT)}d^3\vec{p}\,d^3\vec{r}\right)^N \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}}\left[(2mkT\pi)^{3/2}\right]^N
\end{aligned}$$

よって

$$F = -NkT\left[\ln\left(\frac{V}{h^3}(2m\pi kT)^{3/2}\right) - \ln N + 1\right]$$

よって

$$\begin{aligned}
\mu &= \frac{\partial F}{\partial N} = -kT\ln\left(\frac{V}{h^3}(2m\pi kT)^{3/2}\right) + kT\left[\ln N - 1 + 1\right] \\
&= -kT\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{1}{n}\right]
\end{aligned}$$

3.

(a) 空洞内に閉じこめられた，エネルギー が 0 から E までの電磁波 (光子) の状態数 $N_0(E)$ を計算する．まず古典的に，位相空間の体積を h^3 で割り，さらに偏光のモードが 2 つあることから 2 をかけて

$$N_0(E) = \frac{2}{h^3}\int\int_{0\leq \text{エネルギー} \leq E} d^3\vec{p}\,d^3\vec{x}$$

空間積分は実行できて体積 V を与える．系が球対称であるとし，電磁波のエネルギー E と運動量の大きさ $p = |\vec{p}|$ との間には $E = cp$ の関係があるので

$$N_0(E) = \frac{2V}{h^3}\int_0^{E/c} 4\pi p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3}\frac{E^3}{3c^3}$$

エネルギー が E から $E + dE$ までの状態数 $N(E)dE$ はこれを E で微分して

$$N(E)dE = \frac{dN_0(E)}{dE}dE = \frac{8\pi V}{h^3}\frac{E^2}{c^3}dE$$

ここで電磁波の振動数 ν とエネルギーとの関係式 $E = h\nu$ を用いて変数を ν に変えると

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{h^3}\frac{(h\nu)^2}{c^3}d(h\nu) = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu$$

(b) $E = h\nu$ より

$$u(\nu)d\nu = \frac{h\nu}{(e^{h\nu/kT}-1)}\frac{8\pi}{c^3}\nu^2 d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{(e^{h\nu/kT}-1)}d\nu$$

(c) $h\nu/kT \ll 1$ の場合

$$u(\nu)d\nu \simeq \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{(1+h\nu/kT-1)}d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT$$

$h\nu/kT \gg 1$ の場合

$$u(\nu)d\nu \simeq \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT}}d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}e^{-h\nu/kT}d\nu$$

(d) 全エネルギー E は (b) の結果を ν で積分すれば得られる．

$$E = \int_0^\infty \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{(e^{h\nu/kT}-1)}d\nu$$

$h\nu/kT = x$ と変数変換して

$$E = \int_0^\infty \frac{8\pi h}{c^3}(\frac{kTx}{h})^3\frac{1}{(e^x-1)}\frac{kT}{h}dx = \frac{8\pi k^4}{c^3h^3}\left(\int_0^\infty \frac{x^3}{(e^x-1)}dx\right)T^4$$

T^4 の前の部分は定数なので，E は T^4 に比例する．

4. フェルミ・ディラック分布 $f(E,T) = \dfrac{1}{e^{(E-\mu)/kT}+1}$ で $T=0$ とすると

$$f(E,0) = \begin{cases} 1 & (E < \mu_0) \quad (\mu_0 \text{ は } T=0 \text{ での化学ポテンシャル}) \\ 0 & (E > \mu_0) \end{cases}$$

となり，電子はエネルギーの低いレベルから μ_0 までつまっていく．このとき電子のとりうる運動量の大きさで最大のものを p_F とすると

$$N = V\int_0^{p_F} 2\frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{8\pi V}{3h^3}p_F^3$$

ここで電子はスピンの向きによって二通りの自由度があることを考慮した．この結果から

$$\mu_0 = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(\frac{3Nh^3}{8\pi V}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}$$