

## 統計力学 (加藤) 課題の解答

(第6講の課題) 電子は微小な磁石であることが知られている。この電子が持つ磁性を「スピン」と呼ぶ。そのスピンのために、磁場  $B$  の下で電子のとりうるエネルギー状態は二つあり、スピンの磁場と同じ向きするときエネルギー  $E_1 = -\mu B$ 、スピンの磁場と反対平行のときエネルギー  $E_2 = \mu B$  となることが知られている ( $\mu$  は定数)。以下の問いに答えよ。

1. 一つの電子のスピン状態について系の分配関数  $Z$  を求めよ。
2. 一つの電子のスピン状態のエネルギーの平均値を求めよ。

(解答) 1. 分配関数の定義から、 $\beta = 1/kT$  として、

$$Z = \sum_{i=1}^2 e^{-\beta E_i} = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}$$

2. エネルギー期待値の公式より

$$\begin{aligned}\bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial\beta} (\log Z) \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \log (e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}) \\ &= -\frac{\mu B e^{\beta\mu B} - \mu B e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}}\end{aligned}$$

(解説) 得られたエネルギーの表式は、至極当然の結果であることがわかります。というのも、エネルギーの表式を、

$$\begin{aligned}\bar{E} &= -\mu B \frac{e^{\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} + \mu B \frac{e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \\ &= -\mu B p_1 + \mu B p_2\end{aligned}$$

という、お馴染みの期待値の形に書くことができるからです。ここで  $p_1$  ( $p_2$ ) は電子のスピンが上向き (下向き) となる確率で、正準集団の基本法則  $p_i \propto \exp(-\beta E_i)$  と確率の規格化  $\sum_i p_i = 1$  から決まります。

電子のもつ磁性は、スピンと呼ばれます。古典的な描像では、電子があたかも自転 (スピン) して円電流を生じて磁場を発生させると考えることができますが、実際にはそのような簡単な描像では答えることができない不思議な性質をもっています。例えばここで示したようにある方向に磁場をかけたとき、スピンによるエネルギー状態は2個しかない、というのも、その一例です。このように状態がとびとびとなることは、古典的なスピン運動からは説明できません。詳しくは量子力学の授業で学ぶはずなので、統計力学の講義では「とりあえずそんなものだ」と考えておいてください。なお、定数  $\mu$  は

電子の磁気モーメントと呼ばれます。実験によると  $\mu = -1.85 \times 10^{-23} \text{J/T}$  です。

通常の固体中では、電子のスピン (磁気モーメント) の向きは電子によってばらばらで、全体として磁性は示すことはありません。そのような物質であっても、強い磁場の下では、磁場をかけた方向にスピンの向きがそろって、磁性が復活します。しかしそれも一時的なもので、磁場がなくなるとまた磁性を示さなくなります。このような性質を常磁性といい、多くの物体 (特に金属) に見られる性質です。(ただし金属の常磁性をちゃんと扱うには、もう少し進んだ扱いが必要。)

(第7講の課題) 第6講の課題でできた1個の電子のスピンについて、以下の問いに答えよ。

1. 自由エネルギー  $F$  を計算せよ。
2. エントロピー  $S$  を求めよ。
3. (やや難) 温度  $T$  を 0 にする極限で自由エネルギー  $F$  およびエントロピー  $S$  の値どうなるか?

(解答) 1. 自由エネルギーの定義より、

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \log Z \\ &= -k_B T \log (e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}) \end{aligned}$$

2. エントロピー  $S$  は、自由エネルギー  $F$  より、

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} [-k_B T \log (e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T})] \\ &= k_B \log (e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}) + k_B T \frac{-\frac{\mu B}{k_B T} e^{\mu B/k_B T} + \frac{\mu B}{k_B T} e^{-\mu B/k_B T}}{e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}} \\ &= k_B \log (e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}) - \frac{\mu B}{T} \frac{e^{\mu B/k_B T} - e^{-\mu B/k_B T}}{e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}} \end{aligned}$$

3.  $T \rightarrow 0$  つまり  $\beta \rightarrow \infty$  のとき、 $e^{\beta\mu B} \gg e^{-\beta\mu B}$  であることに気をつけると、

$$\begin{aligned} F &\rightarrow -\frac{1}{\beta} \log (e^{\beta\mu B}) = -\mu B \\ S &\rightarrow k_B \log (e^{\beta\mu B}) - \frac{\mu B}{T} \frac{e^{\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B}} = 0 \end{aligned}$$

となる。

(解説) この計算と第6講の課題の解答を組み合わせれば、 $F = E - TS$  という熱力学の関係式をチェックすることができます。(もちろん、この関係式がうまく成り立つように統計力学を構築しているわけですが。) また、3の答えに

は深い意味があります。まず温度 0 になると、量子力学できまるエネルギー順位のうち、一番低い状態 (基底状態) に落ち込みます。ここで考えている問題では、基底状態は 1 個です。よって、基底状態では、状態の数は  $W = 1$  となり、その結果エントロピーは  $S = k_B \log 1 = 0$  となります。一般に、温度が 0 になると、基底状態の数は、有限温度の場合に比べて圧倒的に少なく、その結果マクロなレベルではエントロピーが 0 になります。このことは、すでに熱力学の方で「熱力学の第 3 法則」として、経験的に知られていました。この事実を統計力学の立場から記述しなおしているわけです。また、エントロピーが 0 なので、自由エネルギー  $F = E - TS$  はエネルギー  $E$  と一致し、かつ温度ゼロではスピンは必ず磁場と同じ方向に向くので、 $F = E = -\mu B$  となるわけです。

(第 8 講の課題) 授業であつかった範囲内では、理想気体の分配関数は

$$Z = \frac{\mu}{h^3} \left( \frac{V}{\beta} \right)^{3N/2}$$

と与えられる。これを用いて、以下の物理量を計算せよ。

1. エネルギーの期待値  $\bar{E}$
2. 自由エネルギー  $F$
3. エントロピー  $S$
4. 気体の圧力  $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$

(解答) 1. まず分配関数の  $\log$  をとると、

$$\log Z = N \log \frac{\mu}{h^3} + \frac{3}{2} N \log (2\pi m) - \frac{3}{2} N \log \beta$$

よって、エネルギーの期待値は、

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\log Z) = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

2. 自由エネルギーの定義より、

$$F = -k_B T \log Z = -k_B T N \log \frac{\mu}{h^3} + \frac{3}{2} \log (2\pi m k_B T)$$

3. 自由エネルギー  $F = F(T, V)$  は温度  $T$ , 体積  $V$  の関数とみなして、2 で得られた表式より、

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B N \log \frac{\mu}{h^3} + \frac{3}{2} \log (2\pi m k_B T) + k_B T N \cdot \frac{3}{2T} \\ &= k_B N \log \frac{\mu}{h^3} + \frac{3}{2} \log (2\pi m k_B T) + \frac{3}{2} \end{aligned}$$

4. やはり自由エネルギーの表式より、

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T N \cdot \frac{1}{V}$$

これより、理想気体の状態方程式

$$pV = Nk_B T$$

が導かれたことになる。モル数  $n = N/N_A$  ( $N_A$  はアボガドロ定数) に書き直せば、ボルツマン定数が  $k_B = R/N_A$  と気体定数  $R$  から定義されていたことを使って、 $PV = nRT$  という馴染みの式になります。

(解説) 基本中の基本となる、理想気体の問題。目をつぶっていてもできるようにしててください。これができずに、統計力学ができるとはいってはいけません。さて、ここでの計算では、自由エネルギー  $F$  が示量変数となりません。というのは、 $N$  を 2 倍にすると、 $V$  も 2 倍となるのですが、 $F$  の表式の中の  $\log V$  の項が邪魔をして、 $F$  がきれいに 2 倍になってくれません。実は、この問題の計算には、何かが足りないのです。詳細は、第 9 講の授業であきらかになります。

なお、 $\log(2\pi m k_B T)$  の  $T$  についての微分を間違えている人がとても多かったです。正しくは、

$$(\log(2\pi m k_B T))' = (\log(2\pi m k_B) + \log(T))' = \frac{1}{T}$$

となります。