統計力学の練習問題　略答

問 1. (1)

$S = k_{\mathsf{B}}(N\log N - M\log M - (N-M)\log(N-M))$

(2) $\dfrac{\partial S}{\partial E} = 1/T$ を計算し、エネルギーについて解き直すと、

$$E = \frac{N\varepsilon}{1+e^{\varepsilon/k_{\mathsf{B}}T}}$$

となる。(授業中の答えに書いた答えは間違えていました。申し訳ない。)

(3) (2) の答えを温度で微分して、

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{N\varepsilon^2}{k_{\mathsf{B}}T^2}\frac{e^{\varepsilon/k_{\mathsf{B}}T}}{(1+e^{\varepsilon/k_{\mathsf{B}}T})^2}$$

問 2. (1)

$$p = \frac{e^{\beta\varepsilon}}{1+e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}}$$

$T \to 0$, $(\beta \to \infty)$ のとき $p \to 1$。また $T \to \infty$, $(\beta \to 0)$ のとき $p = 1/3$。

(2)

$$\begin{aligned} Z &= 1+e^{-\beta\varepsilon}+e^{\beta\varepsilon} \\ F &= -\frac{1}{\beta}\log(1+e^{-\beta\varepsilon}+e^{\beta\varepsilon}) \end{aligned}$$

(3)

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}(\log Z) = \frac{\varepsilon(e^{-\beta\varepsilon}-e^{\beta\varepsilon})}{1+e^{-\beta\varepsilon}+e^{\beta\varepsilon}} \\ C &= \frac{\partial\bar{E}}{\partial T} \\ &= \frac{\varepsilon^2}{k_{\mathsf{B}}T^2}\frac{e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}+4}{(1+e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon})^2} \end{aligned}$$

比熱 C の計算はなかなかやっかいで難しい。

問 3. 問題文に間違いがありました。n は 0 以上の整数です。0 も勘定にいれてください。本当に申し訳ない。

$$\begin{aligned} Z &= \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \\ F &= \frac{\hbar\omega}{2}+\frac{1}{\beta}\log(1-e^{-\beta\hbar\omega}) \\ \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}(\log Z) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\ C &= \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{(\hbar\omega)^2}{k_{\mathsf{B}}T^2}\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= -k_{\mathsf{B}}\log(1-e^{-\beta\hbar\omega})+\frac{\hbar\omega}{T}\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \end{aligned}$$

最後のエントロピーの計算は、ちょっと複雑ですが、なんとかできるようにしておいてもらいたい。なお、エントロピーは $F = E - TS$ を使って、エネルギーと自由エネルギーから逆算できます。

問 4. 授業で説明したように、波数が $k_x = \pi n_x/L$ で与えられていて、L が非常に大きければ、

$$\frac{L}{\pi}\sum_{n_x=1}(\cdots) \longrightarrow \int_0^\infty dk_x(\cdots)$$

のような、和から積分への書き換えができる。(これは公式としていつでも使って構いません。) これを使えば、一個の気体分子についての分配関数は、

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_x=1}\sum_{n_y=1}\sum_{n_z=1} e^{-\beta\varepsilon} \\ &\simeq \left(\frac{L}{\pi}\right)^3\int_0^\infty dk_x\int_0^\infty dk_y\int_0^\infty dk_z e^{-\frac{\beta}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2)} \\ &= \frac{1}{8}\left(\frac{L}{\pi}\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\right)^3 = \left(\frac{k_{\mathsf{B}}TmL^2}{2\pi}\right)^{3/2} \\ F &= -\frac{3}{2}k_{\mathsf{B}}T\log\left(\frac{L}{2\pi}\sqrt{\frac{mk_{\mathsf{B}}TL^2}{2\pi}}\right) \\ \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}(\log Z) = \frac{3}{2}k_{\mathsf{B}}T \\ C &= \frac{3}{2}k_{\mathsf{B}} \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= \frac{3}{2}k_{\mathsf{B}}\left(\frac{k_{\mathsf{B}}TmL^2}{2\pi}\right)^{3/2}+\frac{3k_{\mathsf{B}}}{2} \end{aligned}$$

気体の濃度が小さければ、分子 N 個の時は、上で求めた自由エネルギー F, 平均のエネルギー $\bar{E}$, エントロピー S をすべて N 倍すればいい。

問 5. やや難しい問いでした。大分配関数を Ξ と

して、

$$
\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{n_1=0} \sum_{n_2=0} \cdots \sum_{n_i=0} \cdots \exp\left(-\beta\left(\sum_{i=1} \varepsilon_i n_i - \mu \sum_{i=1} n_i\right)\right) \\
&= \prod_{i=1} \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right)
\end{aligned}
$$

これをつかって、熱力学ポテンシャル J は

$$
\begin{aligned}
J &= -\frac{1}{\beta}\log \Xi \\
&= -\frac{1}{\beta}\sum_{i=1} \log\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right) \\
\bar{N} &= -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \sum_{i=1} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}
\end{aligned}
$$

最後の表式から、エネルギー状態 ε_i にある平均の粒子数 $\bar{n}_i$ は、

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

と推測される。(気になる人は実際にちゃんと確かめることもできる。長岡の教科書を参照のこと。) これをフェルミ分布関数という。よく覚えておくように！これを使って、全エネルギーの平均は、

$$\bar{E} = \sum_{i=1} \bar{n}_i \varepsilon_i = \sum_{i=1} \frac{\varepsilon_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$

(その他のアドバイス) 授業で状態密度 $D(E)$ を定義しましたが、具体的な計算はやっていませんでした。将来、物理を続ける人 (応用物理学科の人) は、3 次元の自由粒子の $D(E)$ を求める練習はしておいたほうがいいです。長岡の教科書の 37 ページの $\Omega(E)$ を E で微分したのが $D(E)$ になります。(計算の仕方は、他の教科書にものっているはずです。)

なお、略解に関する問い合わせは、受け付けません。(基本的に自分で勉強すること!) ですが、もし間違いがあったら、メールで指摘してください。