

## 統計力学 (第 9、10 回)

齊藤 敏明

2011 年度講義メモ\*

### 5.4 微視的状态

これまで、離散的であるような微視的状态を取り上げてきた。これらの状態は番号を振り、数える事ができるようなものであった。しかし、いつもそのようにはなるとは限らない。

たとえば、古典力学で箱の中に閉じ込められた質量  $m$  の粒子を考えてみよう。簡単のため、粒子は  $x$  軸方向を行ったり来たりできるだけとする。すなわち、1 次元の運動を考える。その箱の長さは  $L$  とする。このとき、粒子の運動エネルギーは  $E = p^2/2m$  であり、その大きさは、最初のエネルギーの設定により任意の値を持つ事ができる。(ここで  $p$  は運動量をあらわす。)

したがって、この粒子のエネルギー状態をそのままでは離散的に考える事はできない。そのため、一般に、古典統計力学では位相空間<sup>\*1</sup>なるものを考え、その中を仮想的に分割して、多くの(番号のつけられた)細胞に分割するようなことをする。<sup>\*2</sup>

これに対して、量子力学で考えると、箱の中の粒子が電子などのミクロな粒子の場合、その運動エネルギーは離散的になっているという結論がごく自然にでてくるのである。

このことを少し見ておこう。

量子力学の教えるところによると電子などのミクロな実体は、粒子の性質に加えて波の性質も持つて

いる。実際、電子線を結晶にあてると、回折パターンが現れることが実験的に知られている。回折の現象は電子の波動性を考えないと説明ができない。

このようなミクロの実体(量子と呼ぶ)の運動をニュートンの運動方程式などで古典力学的に取り扱う事はできず、量子力学が必要となる。量子力学の詳細は量子力学の教科書にゆずるとして、ここでは次のことを認めることにしよう。

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1)$$

これをド・ブロイ (de Broglie) の関係式という。この式で、 $p$  は量子の運動量、 $\lambda$  は量子に付随する波の波長<sup>\*3</sup>、そして  $h$  をプランク (Planck) の定数という。(  $h = 6.6 \times 10^{-34} (J \cdot s)$  )

ここでは、ともかく電子にはなんらかの波動性がある、と考えていけば良い。この電子が先ほど述べた 1 次元の箱に入っているとしよう。この場合は波が、長さ  $L$  の空間に閉じ込められているのであるから、両端が固定されたギターやバイオリンの弦の振動と同様に、決まった波長の定常波がたつであろう。その波長は  $\lambda = \frac{2L}{n}$  のように飛び飛びになる。ただし、 $n = 1, 2, \dots$  である。(  $n - 1$  個の節ができる。)

この結果をド・ブロイの関係式に入れると、運動量が飛び飛びになり、したがって運動エネルギーも離散的になることがわかるであろう。簡単な計算

\* あくまで講義メモなので講義中に書いた図などは基本的に載せていない(講義を受けることが前提)。また、誤りやタイプミスが含まれているかもしれない。使用には注意する事。無断で転載・複製を禁ずる。第 1.7 版 (2011 年 7 月 1 日)

\*1 後の章で述べる。

\*2 多くの統計力学の教科書では、このような方法で統計力学の原理が最初に述べられる。詳しい事は後の章で述べる。

\*3 「振動しながら空間を移動する粒子」というイメージは間違いである。この付随する波とは抽象的な確率の波であり、その波の振幅の絶対値の 2 乗が、その場所に量子が観測される確率に比例する。このテキストではこれ以上ふれない。興味のある人は量子力学の本を参照の事。

から

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2)$$

を得る。このそれぞれの離散的な状態は固有状態と呼ばれ、それぞれ異なるエネルギーを持つ。<sup>\*4</sup>また、 $n$  のことを量子数という。一番低いエネルギー状態は  $n = 1$  のときであるが、これを基底状態とよぶ。 $n = 2$  の状態は第 1 励起状態と呼ばれる。同様に  $n$  の状態は第  $n - 1$  励起状態と呼ばれる。

水素原子を回っている電子や、調和振動子を考えても、基本的には上で述べた箱の中の粒子と同じことで、波をある限定された空間に束縛したといえるから、やはりそのエネルギーは飛び飛びとなる。<sup>\*5</sup>したがって、量子力学ではこの離散的な固有状態を微視的状态と考えればよい。

結局、古典力学においても量子力学においても、離散的な微視的状态を考えることにより、5.2 節で述べた統計力学の原理が記述される。

さて、この節の最後に調和振動子を量子力学で解いたときの、エネルギー状態の結果を示す。<sup>\*6</sup>

調和振動子は古典力学でも量子力学でも最も基本的で重要な系のひとつである。後で、次の結果を使用して統計力学で固体の比熱の計算をしよう。

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

ここで量子数  $n = 0, 1, 2, \dots$  であり、 $\hbar$  はプランクの定数  $h$  を  $2\pi$  で割ったもの ( $= h/2\pi$ ) である。また、 $\omega$  は古典的な調和振動子の角振動数である。<sup>\*7</sup>この式より調和振動子のエネルギーは等間隔でその間隔は  $\hbar\omega$  であることがわかる。

## 5.5 カノニカルアンサンブル (正準集団)

### -熱浴中の熱平衡

<sup>\*4</sup> 同じエネルギーを持つ異なる状態も考えられる。これを縮退しているという。このテキストでは簡単のためこのような場合は考えない。

<sup>\*5</sup> ただし、その  $n$  依存性はそれぞれの系によって当然ことなる。

<sup>\*6</sup> 導出の仕方は量子力学の教科書を参照せよ。

<sup>\*7</sup> バネ定数  $k$ 、質量  $m$  の時、 $\omega = \sqrt{k/m}$ 。

ミクロカノニカルアンサンブルによって統計力学の計算が可能であることを 5.2 節で示した。しかし、その方法は、場合の数である  $\Omega$  を計算せねばならず、必ずしも容易とは言えないであろう。

これに対して、温度  $T$  の熱浴につかっている系を考える。この場合、カノニカルアンサンブル (正準集団) (canonical ensemble) とよばれる方法が使える。この方法では、後で導入するボルツマン因子 (Boltzmann factor) を計算すればよく、平均値の統計学的計算がミクロカノニカルアンサンブルよりもはるかに容易になる。

さて、熱浴につかっている系は熱は透すが、粒子の出入りは無く、また、変形しない壁で囲まれているとする。その系としては、箱に閉じ込められた理想気体のようなものでも良いし、固体 (たくさんの原子からなり、それらの原子は平衡点 (格子点) のまわりで振動をしている。すなわち、たくさんの調和振動子の集合体で近似できる) のようなものでも良い。

いずれにしても、その系のエネルギーは前節での議論により、とびとびになっているであろう。そのエネルギーを小さいものから大きいほうに順にならべて、 $E_1, E_2, E_3, \dots, E_r, \dots$  とし、それぞれのエネルギー状態 (固有状態) に  $1, 2, 3, \dots, r, \dots$  と番号を付ける。これらはこの系の微視的状态とする。

さて、この系が  $r$  という微視的状态 (そのエネルギーは  $E_r$ ) にあって、熱浴が  $E_h$  というエネルギーを持っていたとしよう。系と熱浴をあわせた全体は、孤立系であり、全体のエネルギー  $E_0 = E_r + E_h$  は一定である。また、熱浴なるものの性質から考えて、 $E_r \ll E_h$  あるいは  $E_r \ll E_0$  とする。

ここで、温度  $T$  の熱浴につかっている系が微視的状态  $r$  (エネルギーは  $E_r$ ) にある確率  $P_r$  を求めよう。このとき、系ではなく熱浴の方へ注意を向けてみよう。全体のエネルギーは  $E_0$  で一定であるから、系が  $E_r$  というエネルギーを持つ確率  $P_r$  は、熱浴が  $E_h = E_0 - E_r$  というエネルギーを持つ巨視的状态の確率に比例しているだろう。この確率は、熱浴が  $E_h$  というエネルギーを持つ場合の熱浴の微視的状态の数  $\Omega_h$  に比例していると考えられる。すな

わち、

$$P_r \propto \Omega_h(E_h)$$

これは、 $\sum_r P_r = 1$  になるように規格化<sup>\*8</sup>した形で

$$P_r = \frac{\Omega_h(E_0 - E_r)}{\sum_{r'} \Omega_h(E_0 - E_{r'})} \quad (4)$$

と書ける。5.2 節より、熱浴のエントロピーは

$$S_h = k \ln \Omega_h$$

となるであろう。これを

$$\Omega_h = \exp\left(\frac{S_h}{k}\right)$$

の形にして、式 (4) に代入すると

$$P_r = \frac{\exp\left(\frac{S_h(E_0 - E_r)}{k}\right)}{\sum_{r'} \exp\left(\frac{S_h(E_0 - E_{r'})}{k}\right)} \quad (5)$$

が得られる。

ここで、 $E_r \ll E_0$  であるから、熱浴のエントロピー  $S_h(E_0 - E_r)$  を  $E_r$  でテイラー展開してみよう。

$$S_h(E_0 - E_r) = S_h(E_0) - \left(\frac{\partial S_h(E_0)}{\partial E_0}\right)_{V,N} \cdot E_r + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_h(E_0)}{\partial E_0^2}\right)_{V,N} \cdot E_r^2 + \dots \quad (6)$$

この式で、右辺の第 2 項は熱浴の温度の逆数を表している。

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S_h(E_0)}{\partial E_0}\right)_{V,N}$$

したがって式 (6) の右辺の第 3 項は

$$\left[\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T}\right)\right]_{E=E_0} \approx 0$$

となるであろう。なぜならば熱浴の定義からいって、熱浴の温度は  $E_r$  の変化によっては、ほとんど変動しないからである。

こうして、

$$\frac{1}{k} S_h(E_0 - E_r) \sim \frac{1}{k} S_h(E_0) - \frac{1}{kT} E_r \quad (7)$$

<sup>\*8</sup> すべての状態に対する和をとったとき 1 になるようにすることを規格化という。

となる。

さて、ボルツマン定数と熱浴の温度の積  $kT$ 、あるいはその逆数  $1/(kT)$  は熱エネルギーとして頻繁に登場するので、

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} \quad (8)$$

なる記号を導入しよう。式 (7) を式 (5) に代入し、 $\beta$  を使ってまとめると、

$$P_r = \frac{\exp\left(\frac{S_h(E_0)}{k}\right) \exp(-\beta E_r)}{\sum_{r'} [\exp\left(\frac{S_h(E_0)}{k}\right) \exp(-\beta E_{r'})]} = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_{r'} \exp(-\beta E_{r'})} \quad (9)$$

ここで、分配関数 (partition function) とよばれる量を導入する。

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (10)$$

これを使って式を書き換えると

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (11)$$

が得られる。この式で指数関数の部分をボルツマン因子 (Boltzmann factor) と呼ぶ。

このようにして、重要な結論、系が温度  $T$  の熱浴中におかれたとき、ある特定の状態  $E_r$  をとる確率はボルツマン因子 ( $= \exp(-\beta E_r)$ ) に比例する、が得られた。すなわち、熱浴につかた系のレプリカの集団 (アンサンブル) を見渡したとき、 $E_r$  のエネルギー状態にあるレプリカの数はボルツマン因子に比例する。これはどの微視的状态も同じ確率で見出されるミクロカノニカルアンサンブルとは異なり、カノニカルアンサンブル (正準集団) とよばれる。

ボルツマン因子  $\exp(-E_r/kT)$  を少し眺めてみよう。温度が一定の場合、エネルギーの高い状態ほど出現する確率が減ることがわかる。すなわち、このカノニカルアンサンブルでは、温度一定の場合、そのレプリカの分布は、エネルギーの高い状態ほど少なくなるようになっている。一方、温度が高くなってゆくと、その分布は変化してゆき、エネルギーの高い状態にその分布が広がってゆくことがわかる。

次に、このアンサンブルでの平均エネルギー  $\bar{E}$  を求める。これは次のようになる。<sup>\*9</sup>

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (12)$$

すなわち、分配関数  $Z$ (式(10)) を求めることにより、その系のアンサンブル平均を求めることができる。

次にこのアンサンブルの分散と標準偏差を求める。分散や標準偏差は、その分布が平均値の周りにどの程度ばらついているか、別の言葉でいえば分布の幅はどのくらいかという目安となる量である。分布が与えられた場合、その分布の平均値と分散や標準偏差を述べれば、その分布の特徴を大雑把に示したことになる。

さて、一般的に分散  $\sigma^2$  は  $\Delta E \equiv E - \bar{E}$  とおくと、

$$\sigma^2 \equiv \overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad (13)$$

で定義される。ここでオーバーラインはアンサンブル平均を表わす。単に、 $\Delta E$  の平均をとってもその分布の幅は求まらない。なぜなら、 $\overline{(\Delta E)} = 0$  となってしまうからである。<sup>\*10</sup>そこで、二乗した量の平均をとる。これはゼロか正の量である。これが分散  $\sigma^2$  である。ただし、次元的には二乗した量なので、この平方根をとることがある。これが標準偏差  $\sigma$  である。すなわち、

$$\sigma \equiv \sqrt{\overline{(\Delta E)^2}} \quad (14)$$

となる。

カノニカルアンサンブルでは分散は

$$\sigma^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (15)$$

で求まる。<sup>\*11</sup>

ところで、カノニカルアンサンブルの標準偏差と平均値の比 ( $\frac{\sigma}{\bar{E}}$ ) を見積もってみよう。式(15)より

<sup>\*9</sup> これを導くのは演習問題とする。

<sup>\*10</sup> 平均値の周りに正負に同じようにはらついているだろう。この平均をとるとゼロになる。

<sup>\*11</sup> これも演習参照。

$\sigma^2 \sim kT^2 C_V$  であるから<sup>\*12</sup>

$$\frac{\sigma}{\bar{E}} = \frac{(kT^2 C_V)^{\frac{1}{2}}}{\bar{E}} \propto \frac{N^{\frac{1}{2}}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

ここで、 $C_V$  も  $\bar{E}$  も  $N$  に比例する量であることを使用した。一般に、 $N \sim 10^{23}$  であるから  $\frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-11}$  となり、ゆらぎは非常に小さい量となる。

すなわち、系と熱浴の間にはエネルギーのやりとりがあるが、たくさんの粒子よりなる系ではそのゆらぎは小さく常に  $\bar{E} \sim E$  (一定) と考えられる。

こうして、巨視的な系 ( $E$  と  $E + \delta E$  の間にある) を一定エネルギーを持つ孤立系と考えて計算しても、その平均エネルギー  $\bar{E}$  が  $E$  に等しくなる適当な熱浴に熱的接触していると考えて計算しても、これらの結果に差は生じないことがわかる。すなわち、ミクロカノニカルの方法で計算しても、カノニカルアンサンブルの方法で計算しても同じ答えを得る。しかし、カノニカルアンサンブルを用いると、平均値の計算がはるかに容易になる<sup>\*13</sup>。カノニカルアンサンブルを使った具体的な事例については次節で述べよう。

## 5.6 カノニカルアンサンブルの例題 1

### — 二準位系の平均エネルギーと熱容量

いま、 $N$  個の独立な粒子からなる系があるとしよう。おのおのの粒子は  $-\epsilon_0$  (基底状態) と  $+\epsilon_0$  (励起状態) の 2 つのエネルギー状態しかとりえないとする。これを二準位系という。<sup>\*14</sup>

この系の巨視的な量である平均エネルギー  $\bar{E}$  と熱容量  $C$  をカノニカルアンサンブルの手法で求めてみよう。(同じ問題をミクロカノニカルアンサンブルの手法で解いても、同じ結果が得られる。これは演習問題にて行う。)

<sup>\*12</sup> これを求めよ。

<sup>\*13</sup>  $\Omega$  を数えることをしなくてよくなる。

<sup>\*14</sup> 現実的な例としては、磁場中に置かれた電子スピンを考えればよい。電子スピン (スピン角運動量は  $\frac{1}{2}\hbar$ ) は磁気モーメントを持ち、磁場に対して平行か反平行の向きしか取れない事が知られている。このとき、反平行の時、 $-\epsilon_0$  の磁気的なエネルギーを持つとすれば、平行のときは  $+\epsilon_0$  のエネルギーを持つ。詳しくは量子力学の教科書を参考にせよ。

この系が温度  $T$  の熱浴につかっているとす  
る。<sup>\*15</sup>手順としては、1) 1つの粒子に対する分配  
関数  $Z$  を求め、2) 平均エネルギーを 5.5 節の式  
(12) を用いて求め、3) 熱容量をその温度微分より  
求める。

### 1) 分配関数 $Z$

分配関数は、すべての状態に対してボルツマン因  
子の和をとったものである。<sup>\*16</sup> いまの場合は、二つ  
しか状態がないので、1つの粒子に対する分配関数  
を  $Z_1$  と書くことにすると、

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = e^{-\beta\epsilon_0} + e^{+\beta\epsilon_0} \quad (16)$$

となる。

この式は双曲線関数<sup>\*17</sup> を用いて、

$$Z_1 = e^{-\beta\epsilon_0} + e^{+\beta\epsilon_0} = 2 \cosh(\beta\epsilon_0) \quad (17)$$

と書いても良い。

$N$  個の独立な粒子に対する分配関数  $Z$  は

$$Z = Z_1^N \quad (18)$$

となる。この理由は以下で述べる。

### 2) 平均エネルギー $\bar{E}$

1 個の粒子の平均エネルギー  $\bar{\epsilon}$  は、5.5 節の式 (12)  
を用いて、

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \quad (19)$$

を計算すればよい。その結果、

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} &= -\frac{\partial \ln(e^{-\beta\epsilon_0} + e^{+\beta\epsilon_0})}{\partial \beta} \\ &= -\epsilon_0 \left( \frac{-e^{-\beta\epsilon_0} + e^{+\beta\epsilon_0}}{e^{-\beta\epsilon_0} + e^{+\beta\epsilon_0}} \right) \\ &= -\epsilon_0 \tanh(\beta\epsilon_0) \end{aligned} \quad (20)$$

となる。

<sup>\*15</sup> 直接熱浴を持ち出さなくても、考えている巨視的な系を  
多くの同等な部分に分けたとき、ひとつの部分の周辺部  
分が熱浴の役割を果たし、熱浴につかっている系と同等  
とみなすこともできるだろう。

<sup>\*16</sup> 5.5 節の式 (10)

<sup>\*17</sup>  $\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$ ,  $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ ,  
 $\tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x}$ ,  $\coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x}$

独立な  $N$  個の粒子全体では、平均エネルギーは

$$\bar{E} = N\bar{\epsilon} \quad (21)$$

となる。

これは、式 (18) より、直接、

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = N\bar{\epsilon} \quad (22)$$

と、求められる。すなわち、独立な  $N$  個の粒子の  
分配関数は 1 個の分配関数の  $N$  乗 ( $Z = Z_1^N$ ) にし  
ておけば良い事がわかる。

### 3) 熱容量 $C$

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right) \left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \right) \quad (23)$$

これを計算すると、

$$C_V = Nk \left( \frac{\epsilon_0}{kT} \right)^2 \frac{1}{\cosh^2 \left( \frac{\epsilon_0}{kT} \right)} \quad (24)$$

を得る。<sup>\*18</sup>ただし、 $\beta = 1/kT$  の関係を使った。

$x = \frac{\epsilon_0}{kT}$  として上の式を書き換えると、

$$C = \frac{Nkx^2 e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (25)$$

となる。<sup>\*19</sup>横軸  $x$ 、縦軸  $C$  のグラフにすると、 $C$  は  
極大を 1 つ持つ事がわかる。<sup>\*20</sup>このような二準位系  
の熱容量はショットキー異常 (Schottky anomaly)  
とよばれ、実験的にも実際に観測されている。

## 5.7 カノニカルアンサンブルの例題 2

— 調和振動子の平均エネルギーと熱容量

こんどは、温度  $T$  の熱浴に 1 個のミクロな調和  
振動子がつかっている場合の平均エネルギーと熱容  
量を求めてみよう。

手順は二準位系の場合と全く同じになる。異なる  
のは、1 個の調和振動子のエネルギー  $\epsilon_n$  が基底状  
態よりエネルギー間隔が  $\hbar\omega$  きざみで等間隔に並ん  
でいることである。このことはすでに、5.4 節の (3)  
式に示したが、再びここに書いておく。

$$\epsilon_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (26)$$

<sup>\*18</sup> 実際に確かめよ。

<sup>\*19</sup> 実際に確かめよ。

<sup>\*20</sup> 実際にグラフを書いて確かめよ。

ここで  $n = 0, 1, 2, \dots$  であり、 $\hbar$  はプランクの定数  $h$  を  $2\pi$  で割ったもの ( $= h/2\pi$ ) である。<sup>\*21</sup> また、 $\omega$  は古典的な調和振動子の角振動数である。

二準位系ではエネルギー状態は二つしかなかったが、調和振動子では無限個存在する。さて、それでは二準位系と同様にして解いてみよう。

### 1) 分配関数 $Z_1$

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega} \\ &= e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} (1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \dots) \\ &= e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \end{aligned} \quad (27)$$

最後の一つ前の式で、括弧の中の和は初項 1、公比  $e^{-\beta\hbar\omega}$  の無限等比級数になっていることに注意せよ。

### 2) 平均エネルギー $\bar{\epsilon}$

上の結果より、

$$\ln Z_1 = \left[ -\beta\frac{1}{2}\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right]$$

が得られる。これから、1 個の調和振動子の平均エネルギーは

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (28)$$

となる。<sup>\*22</sup>

### 3) 熱容量 $C_V$

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial \beta} \right) \left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \right) \quad (29)$$

<sup>\*21</sup>  $\hbar = 1.055 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$

<sup>\*22</sup> この式や (26) 式に現れる  $1/2\hbar\omega$  の余分な項は零点エネルギーとよばれるもので、量子の位置と運動量を同時に正確に決める事ができないという不確定性原理に由来する。すなわち、基底状態においても量子は運動をやめることはできない。位置と運動量が両方とも決まった状態になってしまうからである。しかし、このテキストではこれ以上ふれない。興味のある人は量子力学のテキストを参考にせよ。

より

$$C_V = k \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (30)$$

を得る。<sup>\*23</sup>

### 演習

1. カノニカル分布の平均エネルギー  $\bar{E}$  が分配関数  $Z$  により、式 (12) で与えられることを示せ。<sup>\*24</sup>
2. カノニカル分布の分散  $\sigma^2$  が、式 (15) で与えられることを示せ。
3. 窒素分子を窒素原子同士がバネでつながれた調和振動子とみなしてみよう。このとき、窒素分子の振動のエネルギーは  $E_r = (r + \frac{1}{2})\hbar\omega$  ( $r = 0, 1, 2, \dots$ ) となる。ここで観測によれば  $\hbar\omega$  は 0.3 eV である。温度が 1000K で熱平衡の時、第 1 励起状態にある分子数  $n_1$  と基底状態にある分子数  $n_0$  の比 ( $n_1/n_0$ ) を求めよ。<sup>\*25</sup>
4. 以下の手順に従い、二準位系の例題 (5.6 節) をミクロカノニカルの手法で解け。
  - (a)  $+\epsilon_0$  のエネルギーを持つ粒子数を  $n_+$ 、 $-\epsilon_0$  の粒子数を  $n_-$  とする。全体のエネルギーは  $E = (n_+ - n_-)\epsilon_0$  であらわされる。これを巨視的状態としたときの、対応する微視的状態の数  $\Omega(E)$  を求めよ。
  - (b) エントロピー  $S(E)$  を  $N$  と  $M$  と  $k$  で表せ。ただし、 $M \equiv n_+ - n_-$  とした。<sup>\*26</sup>
  - (c)  $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$  の関係を使い、5.6 節の (20) 式、あるいは (21) 式を導け。<sup>\*27</sup>
5.  $F = -kT \ln Z$  と書ける事を示せ。<sup>\*28</sup>

<sup>\*23</sup> これを確かめよ。

<sup>\*24</sup>  $E_r$  は  $\beta$  に依存しない。

<sup>\*25</sup>  $n_r = N \times \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$ 。ここで  $N$  は全粒子数、 $Z$  は分配関数。ボルツマン定数  $k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ (eV/K)}$ 。

<sup>\*26</sup>  $S = k \ln \Omega$ 。スターリングの公式を使い整理する。

<sup>\*27</sup>  $1/T = k/(2\epsilon_0) \ln((N - M)/(N + M))$ 。これを  $M$  について解く。

<sup>\*28</sup>  $\ln Z$  を  $F$  で表し、式 (12) を使って  $E$  を計算してみよ。