2025年度 物理工学基礎演習 (統計力学第一) 第2回 解答例

担当; 水田 郁 (mizuta@qi.t.u-tokyo.ac.jp, 工学部 9 号館 325 号室)
提出日; 5/12 13:00 (前半クラス), 5/8 13:00 (後半クラス)

I 古典調和振動子

振動数 ω を持つ N 個の独立な 1 次元調和振動子を古典的に取り扱うことを考える。それぞれの座標と運動量を x_i, p_i とすると系の Hamiltonian は

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \frac{m\omega^2 x_i^2}{2}$$

と書ける。十分大きな自然数 n に対する Stirling の公式 $\ln n! \sim n \ln n - n$ を用いて良い。以下の設問に答えよ。

(1) この系が $H \leq E$ を満たす位相空間上の体積 $\Omega_0(E)$ を求めよ。ただし、n 次元単位球の体積が $\pi^{n/2}/\Gamma(n/2+1)$ となることは用いて良い。

解答.—

$$x_i' = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2E}} x_i, \quad p_i' = \sqrt{\frac{1}{2mE}} p_i$$

とおくと、$H \leq E$ は $\sum_i (x_i')^2 + (p_i')^2 \leq 1$ と等価であり、これは $2N$ 次元単位球の内部を意味する。考える位相空間上の体積 $\Omega_0(E)$ は次のように計算される:

$$\begin{aligned}
\Omega_0(E) &= \int_{H \leq E} \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}x_i \mathrm{d}p_i \\
&= \left(\frac{2E}{m\omega^2}\right)^{N/2} (2mE)^{N/2} \int_{2N\ \text{次元単位球}} \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}x_i' \mathrm{d}p_i' \\
&= \left(\frac{2E}{\omega}\right)^{N} \frac{\pi^N}{\Gamma(N+1)} \\
&= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi E}{\omega}\right)^{N}.
\end{aligned}$$

(2) 適当な正の定数 δ を用いて、この系が $E - N\delta \leq H \leq E$ を満たす位相空間上の体積を $W_0(E, \delta)$ と書く。$\Omega_0(E)$ と $W_0(E, \delta)$ を比較し、どのような場合にこの差が無視できるかを考えよ。

解答.— $W_0(E, \delta) = \Omega_0(E) - \Omega_0(E - N\delta)$ より、

$$\begin{aligned}
\frac{\Omega_0(E) - W_0(E, \delta)}{\Omega_0(E)} &= \frac{\Omega_0(E - N\delta)}{\Omega_0(E)} \\
&= \left(1 - \frac{N\delta}{E}\right)^N \\
&\leq e^{-N^2\delta/E}.
\end{aligned}$$

$E \propto N$ より δ が定数であるとき $N^2\delta/E \sim N$ である。系サイズ N が十分大きいもとでこの差は無視できると言える。

(3) この系の統計力学エントロピー $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$ $(\Omega(E) = \Omega_0(E)/h^N)$ を求め、これを用いて系の温度 $T(E)$ と比熱 $C(T)$ を求めよ。ただし、N は十分大きいものとする。

解答.— Stiring の公式 $N! \sim \sqrt{2\pi N}(N/e)^N$ を用いると、

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B \ln\left(\frac{\Omega_0(E)}{h^N}\right) \\ &\simeq k_B \ln\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \cdot \left(\frac{2\pi e E}{h\omega N}\right)^N\right) \\ &= N k_B \ln\left(\frac{2\pi e E}{h\omega N}\right) - \frac{1}{2} k_B \ln(2\pi N) \end{aligned}$$

従って、系の温度 $T(E)$ は、

$$T(E) = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}S} = \left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E}\right)^{-1} = \frac{E}{N k_B}$$

である。比熱 $C(T)$ は、

$$C(T) = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}E}\right)^{-1} = N k_B$$

である。

(4) 一般に、統計熱力学的に正常な系では $\epsilon\ (= E/N)$ について単調増加な微分可能関数 $\sigma(\epsilon) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln \Omega(E)$ が存在する。この物理的意味を述べよ。また、この $\sigma(\epsilon)$ の単調増加性より $\sigma(\epsilon - \delta) < \sigma(\epsilon)$ $(0 < \delta < \epsilon)$ を仮定すると、一般的に $\lim_{N\to\infty} \frac{W_0(E,\delta)}{\Omega_0(E)} = 1$ が成立することを示し、この意味を簡潔に説明せよ。

解答.— $\sigma(\epsilon) = \lim_{N\to\infty}(1/N)S(E)/k_B$ より、$\sigma(\epsilon)$ が 存在するということは、$s(\epsilon) = \sigma(\epsilon)/k_B$ によって単位体積あたりのエントロピーを定義可能であるということであり、エントロピーという熱力学変数が系サイズに比例する示量変数であるということを意味する。また、$\sigma(\epsilon)$ が単調増加かつ微分可能であることは、

$$T^{-1} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} \simeq k_B \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\epsilon} \geq 0$$

であり、絶対温度の非負性を意味する。

また、$\epsilon = E/N$ を一定のもとで $N \to \infty$ の極限を考える。$\sigma(\epsilon)$ の存在性より、

$$\Omega(E) = e^{N\sigma(\epsilon) + o(N^{-1})}$$

であるので、

$$\begin{aligned} 0 \leq \frac{\Omega_0(E) - W_0(E,\delta)}{\Omega_0(E)} &= \frac{\Omega_0(E - N\delta)}{\Omega_0(E)} \\ &= \exp\left(N(\sigma(\epsilon - \delta) - \sigma(\epsilon)) + o(1/N)\right) \end{aligned}$$

単調増加性より $\sigma(\epsilon - \delta) - \sigma(\epsilon) < 0$ であるので、上記の極限は $N \to \infty$ で 0 に収束する。従って、$\lim_{N\to\infty}(W_0(E)/\Omega_0(E)) \to 1$ である。これは、粒子が全エネルギー E 以下の状態をランダムに取る場合でも、結局はほとんど 1 に近い確率でエネルギー $H \simeq E$ 付近の状態になっているということを意味する。

II　量子調和振動子

周波数 ω を持つ N 個の独立な 1 次元調和振動子を量子的に取り扱うことを考える。それぞれのエネルギー準位は $\varepsilon_i = \hbar\omega(n_i + 1/2)$ (n_i は非負の整数) で与えられ、この系の Hamiltonian は

$$H = \sum_{i=1}^{N} \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

と書ける。十分大きな自然数 n に対する Stirling の公式 $\ln n! \sim n \ln n - n$ を用いて良い。以下の設問に答えよ。

(1) この系が全エネルギー $H = E$ を持つ熱力学的重率 $W(E)$ を求めよ。ただし、$N_E \equiv (E - N\hbar\omega/2)/(\hbar\omega)$ が非負の整数であるとする。

解答.— $W(E)$ は、

$$\sum_{i=1}^{N} n_i = \frac{E - N\hbar\omega/2}{\hbar\omega} \equiv N_E$$

となる非負の整数の組 $\{n_i\}_i$ の場合の数で与えられる。従って、

$$W(E) = {}_{N_E+N-1} C_{N-1} = \frac{(N_E + N - 1)!}{(N-1)! N_E!}$$

である。

(2) N が十分大きく、なおかつ、エネルギー E がゼロ点エネルギーの総和 $N\hbar\omega/2$ よりも十分大きい場合を考える。このとき、この系の統計力学的エントロピー $S(E) = k_B \ln W(E)$ を求めよ。

解答.— N, N_E が十分大きいとして、それぞれに Stiring の公式を用いると、

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B \ln \frac{(N_E + N - 1)!}{(N-1)! N_E!} \\ &\sim k_B \left((N_E + N) \ln(N_E + N) - N_E \ln N_E - N \ln N \right) \end{aligned}$$

(3) この系の温度とエネルギーの関係式 $E(T)$ および比熱 $C(T)$ を求め、それぞれの概形を描け。また、エネルギーが連続的な値を取る古典の結果と比較し、どのような条件で一致するかを調べよ。

解答.— 熱力学関係式より、

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} \\ &= k_B (\ln(N_E + N) - \ln N_E) \frac{\partial N_E}{\partial E} \\ &= \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left(1 + \frac{N}{N_E} \right) \end{aligned}$$

これを N_E について解くと

$$N_E = N \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

であり、従って

$$E(T) = N\hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

である。また、比熱 $C(T)$ は

$$
\begin{aligned}
C(T) &= \frac{\partial E(T)}{\partial T} \\
&= N\hbar\omega \frac{(\hbar\omega/k_B)e^{\hbar\omega/k_BT}}{(e^{\hbar\omega/k_BT}-1)^2}\frac{1}{T^2} \\
&= Nk_B\left(\frac{\hbar\omega/2k_BT}{\sinh(\hbar\omega/2k_BT)}\right)^2
\end{aligned}
$$

である。

温度 T が十分大きく、$\hbar\omega/2 \ll k_BT$ を満たすときを考える。まず、エネルギー $E(T)$ に関しては、$e^x = 1 + x + x^2/2 + o(x^2)$ $(x \to 0)$ より $x = \hbar\omega/k_BT$ とすると、

$$
\begin{aligned}
E(T) &= N\hbar\omega\left(\frac{1}{x + x^2/2 + o(x^2)} + \frac{1}{2}\right) \\
&= N\hbar\omega\left(\frac{1}{x}(1 - x/2 + \mathcal{O}(x^2)) + 1/2\right) \\
&= Nk_BT(1 + \mathcal{O}((\hbar\omega/k_BT)^2))
\end{aligned}
$$

となり古典の結果と一致する。比熱 $C(T)$ についても $\sinh x/x \to 1$ $(x \to 0)$ を用いると、 $C(T) \simeq Nk_B$ となり古典の結果と一致する。以上より、高温極限で温度揺らぎのエネルギースケール k_BT が量子化されたエネルギースケール $\hbar\omega$ に比べて十分大きい場合、エネルギーが連続的とみなせて古典の結果と一致する。

III　古典理想気体の混合

図のように、体積 V_1 の箱中の粒子数 N_1, エネルギー E_1 の単原子理想気体 1 と体積 V_2 の箱中の粒子数 N_2, エネルギー E_2 の単原子理想気体 2 を用意する。外からの熱の出入りを断ったまま仕切りの壁を取り去り、体積 $V_1 + V_2$ の箱中で 2 種の気体を混合させることを考える。気体間には十分弱い相互作用があり長時間でエネルギーのやりとりがあるものとして、混合前後の熱平衡状態に関して以下の問いに答えよ。

(1) **混合前の**理想気体 1 のエントロピー S_1, 温度 T_1, 圧力 p_1 を求めよ。

解答.— 理想気体 $1, 2$ の粒子の質量をそれぞれ m_1, m_2 とする。理想気体 1 のハミルトニアンは

$$
H_1 = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_1} \tag{12}
$$

であり、エネルギー E_1 (以下) における状態数は

$$
\begin{aligned}
W_1(E_1) &\equiv \frac{1}{h^{3N_1}N_1!}\int_{V_1}\prod_{i=1}^{N_1}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i\int_{H_1\le E_1}\prod_{i=1}^{N_1}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i \\
&= \frac{V_1^{N_1}(2m_1E_1)^{3N_1/2}\pi^{3N_1/2}}{h^{3N_1}N_1!\Gamma(3N_1/2+1)}
\end{aligned}
$$

となる。従って、エントロピー S_1 は

$$\begin{aligned} S_1 &= k_B \ln W_1(E_1) \\ &= N_1 k_B \ln V_1 + \frac{3N_1}{2} \ln \frac{2\pi m_1 E_1}{h^2} - k_B \ln N_1! - k_B \ln \Gamma(3N_1/2+1) \\ &\sim N_1 k_B \ln V_1 + \frac{3N_1 k_B}{2} \ln \frac{2\pi m_1 E_1}{h^2} - N_1 k_B \ln N_1 + N_1 k_B - \frac{3N_1 k_B}{2} \ln \frac{3N_1}{2} + \frac{3N_1 k_B}{2} \\ &= N_1 k_B \left(\ln \frac{V_1}{N_1} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m_1 E_1}{3h^2 N_1} + \frac{5}{2} \right) \end{aligned}$$

である。なお、熱力学極限で V_1/N_1, E_1/N_1 は定数であるので $S_1 \propto N_1$ となりエントロピーが示量性を持つことに合致する。これは、状態数において $N_1!$ を導入したことに由来する。

温度 T_1, 圧力 p_1 はそれぞれ

$$\begin{aligned} T_1 &= \left(\frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}E_1} \right)^{-1} = \frac{2}{3}(N_1 k_B E_1^{-1})^{-1} = \frac{2}{3} \frac{E_1}{N_1 k_B}, \\ p_1 &= T_1 \frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}V_1} = \frac{2}{3} \frac{E_1}{N_1 k_B} \cdot \frac{N_1 k_B}{V_1} = \frac{2}{3} \frac{E_1}{V_1} \end{aligned}$$

である。 □

以降は仕切りを外して長時間経過し混合した後の熱平衡状態を考える。

(2) 理想気体 1 がエネルギー E を持つ確率は、エネルギーには依存しない定数 C を用いて次のように書けることを示せ。

$$P(E) = C E^{\frac{3}{2}N_1} (E_1 + E_2 - E)^{\frac{3}{2}N_2}$$

解答.— 理想気体 1 がエネルギー E, 理想気体 2 がエネルギー $E_1 + E_2 - E$ を持つような状態の個数は

$$W(E) = \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \int_{V_1+V_2} \prod_{i=1}^{N_1} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i \int_{H_1 \leq E} \prod_{i=1}^{E} \mathrm{d}\boldsymbol{p}_i \times \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int_{V_1+V_2} \prod_{i=1}^{N_2} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i \int_{H_1 \leq E_1+E_2-E} \prod_{i=1}^{N_2} \mathrm{d}\boldsymbol{p}_i$$

である。今、エネルギー E 以外を定数とみなすと、上式の第 1 項は $\propto E^{3N_1/2}$, 第 2 項は $\propto (E_1 + E_2 - E)^{3N_2/2}$ である。確率は状態数に比例するので、

$$P(E) = C E^{\frac{3}{2}N_1} (E_1 + E_2 - E)^{\frac{3}{2}N_2}$$

と書ける。 □

(3) 理想気体 1 のもつ平均エネルギー $\langle E \rangle$ が

$$\langle E \rangle \sim \frac{N_1}{N_1 + N_2} (E_1 + E_2) \tag{13}$$

で与えられることを示せ。また、エネルギー密度の揺らぎ $\left\langle \left(\frac{E - \langle E \rangle}{N_1} \right)^2 \right\rangle$ を計算し、それが熱力学極限で十分小さくなることを示せ。計算の過程でベータ関数に関する公式

$$\int_0^1 x^n (1-x)^m \mathrm{d}x = \frac{n!m!}{(n+m+1)!}$$

は用いて良い。

解答.— 理想気体 1 の取るエネルギー E の可能な範囲は $0 \le E \le E_1 + E_2$ である。従って、

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \int_0^{E_1+E_2} EP(E)\mathrm{d}E \\ &= C^2 \int_0^{E_1+E_2} E^{\frac{3}{2}N_1+1}(E_1+E_2-E)^{\frac{3}{2}N_2}\mathrm{d}E \\ &= C^2(E_1+E_2)^{\frac{3}{2}(N_1+N_2)+2}\int_0^1 x^{\frac{3}{2}N_1+1}(1-x)^{\frac{3}{2}N_2}\mathrm{d}x \\ &= C^2(E_1+E_2)^{\frac{3}{2}(N_1+N_2)+2}\frac{(3N_1/2+1)!(3N_2/2)!}{(3N_1/2+3N_2/2+2)!}\end{aligned}$$

である。ここで、確率の規格化より

$$\begin{aligned}1 &= \int_0^{E_1+E_2} P(E)\mathrm{d}E \\ &= C^2(E_1+E_2)^{\frac{3}{2}(N_1+N_2)+1}\frac{(3N_1/2)!(3N_2/2)!}{(3N_1/2+3N_2/2+1)!}\end{aligned}$$

が導かれ、これを用いて定数 C を消去すると、

$$\langle E \rangle = (E_1+E_2)\frac{3N_1/2+1}{3N_1/2+3N_2/2+2} \sim \frac{N_1}{N_1+N_2}(E_1+E_2)$$

となる。

同じようにして、

$$\begin{aligned}\langle E^2 \rangle &= \int_0^{E_1+E_2} E^2 P(E)\mathrm{d}E \\ &= C^2(E_1+E_2)^{\frac{3}{2}(N_1+N_2)+3}\frac{(3N_1/2+2)!(3N_2/2)!}{(3N_1/2+3N_2/2+3)!} \\ &= \frac{(3N_1/2+2)(3N_1/2+1)}{(3N_1/2+3N_2/2+3)(3N_1/2+3N_2/2+2)}(E_1+E_2)^2\end{aligned}$$

であるので、分散は

$$\begin{aligned}\langle (E-\langle E\rangle)^2\rangle &= \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 \\ &= \left(\frac{(3N_1/2+2)(3N_1/2+1)}{(3N_1/2+3N_2/2+3)(3N_1/2+3N_2/2+2)} - \left(\frac{3N_1/2+1}{3N_1/2+3N_2/2+2}\right)^2\right)(E_1+E_2)^2 \\ &= \frac{(3N_1/2+1)\{(3N_1/2+2)(3N_1/2+3N_2/2+2)-(3N_1/2+1)(3N_1/2+3N_2/2+3)\}}{(3N_1/2+3N_2/2+3)(3N_1/2+3N_2/2+2)^2}(E_1+E_2)^2 \\ &\sim \frac{2N_1N_2}{3(N_1+N_2)^3}(E_1+E_2)^2\end{aligned}$$

である。

補足.— 熱機力学極限は、E_1, E_2, N_1, N_2 が全体の粒子数 N に比例して $\to \infty$ となるように取る。このとき、 エネルギーの分散 $\langle (E-\langle E\rangle)^2\rangle \sim N$ は発散する。これは全エネルギーがマクロな量でそれ自体の大きさが発散するためである。一方で、熱力学極限で well-defined な量としてエネルギー密度 $\epsilon = E/N$ とその分散 $\langle \epsilon^2\rangle - \langle\epsilon\rangle^2$ を考えると、

$$\begin{aligned}\langle \epsilon^2\rangle - \langle \epsilon\rangle^2 &= \frac{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2}{N^2} \\ &\sim \frac{2N_1N_2}{3(N_1+N_2)^3N^2}(E_1+E_2)^2 \\ &\propto N^{-1}\end{aligned}$$

となる。すなわち、エネルギー密度の分散は熱力学極限では $\to 0$ となる。これは、理想気体 1,2 は互いにエネルギーのやり取りをするためにそれぞれの持つエネルギーは一定ではないが、平衡状態ではそのやり取りはほとんどなくなりエネルギーが一定となっていることを意味している。 $\square$

(4) 混合後の理想気体 1, 2 の持つエネルギーがそれぞれ $\langle E\rangle, E_1+E_2-\langle E\rangle$ であるとして、混合による系全体のエントロピーの変化量 ΔS を計算せよ。また $\Delta S \geq 0$ であることを示せ。

解答.— 混合後の理想気体 1 のエントロピー $\bar{S}_1$ は (1) での結果において $E_1 \to \langle E\rangle, V_1 \to V_1+V_2$ とすることで得られ、

$$\bar{S}_1 \quad = \quad N_1 k_B \left(\ln \frac{V_1+V_2}{N_1} + \frac{3}{2}\ln \frac{4\pi m_1 \langle E\rangle}{3h^2 N_1} + \frac{5}{2}\right)$$

である。理想気体 2 についても同様なので、系のエントロピー変化は

$$\begin{aligned}
&\Delta S \\
&= \bar{S}_1 + \bar{S}_2 - S_1 - S_2 \\
&= N_1 k_B \left(\ln \frac{V_1+V_2}{N_1} + \frac{3}{2}\ln \frac{4\pi m_1 \langle E\rangle}{3h^2 N_1} + \frac{5}{2}\right) + N_2 k_B \left(\ln \frac{V_1+V_2}{N_2} + \frac{3}{2}\ln \frac{4\pi m_2 (E_1+E_2-\langle E\rangle)}{3h^2 N_2} + \frac{5}{2}\right) \\
&\quad - N_1 k_B \left(\ln \frac{V_1}{N_1} + \frac{3}{2}\ln \frac{4\pi m_1 E_1}{3h^2 N_1} + \frac{5}{2}\right) - N_2 k_B \left(\ln \frac{V_2}{N_2} + \frac{3}{2}\ln \frac{4\pi m_2 E_2}{3h^2 N_2} + \frac{5}{2}\right) \\
&= N_1 k_B \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V_1+V_2}{V_2} + \frac{3}{2}(N_1+N_2)\ln \frac{E_1+E_2}{N_1+N_2} - \frac{3}{2}N_1 k_B \ln \frac{E_1}{N_1} - \frac{3}{2}N_2 k_B \ln \frac{E_2}{N_2}
\end{aligned}$$

である。ただし、最終行では前問の結果である

$$\frac{\langle E\rangle}{N_1} = \frac{E_1+E_2-\langle E\rangle}{N_2} = \frac{E_1+E_2}{N_1+N_2}$$

を利用した。

$\Delta S \geq 0$ の証明について、ΔS 中の最初 2 項は明らかに正であるので、残り 3 項が

$$\frac{3}{2}(N_1+N_2)k_B \ln \frac{E_1+E_2}{N_1+N_2} - \frac{3}{2}N_1 k_B \ln \frac{E_1}{N_1} - \frac{3}{2}N_2 k_B \ln \frac{E_2}{N_2} \geq 0$$

となることを示せばよい。理想気体 1 の混合割合と混合前の理想気体のエネルギー密度をそれぞれ

$$\alpha = \frac{N_1}{N_1+N_2}, \quad \epsilon_1 = \frac{E_1}{N_1}, \quad \epsilon_2 = \frac{E_2}{N_2}$$

と定めると、

$$\begin{aligned}
&\frac{3}{2}(N_1+N_2)k_B \ln \frac{E_1+E_2}{N_1+N_2} - \frac{3}{2}N_1 k_B \ln \frac{E_1}{N_1} - \frac{3}{2}N_2 k_B \ln \frac{E_2}{N_2} \\
&\quad = \frac{3}{2}(N_1+N_2)k_B \left(\ln\{\alpha\epsilon_1 + (1-\alpha)\epsilon_2\} - \alpha \ln \epsilon_1 - (1-\alpha)\ln \epsilon_2\right) \\
&\quad \geq 0
\end{aligned}$$

である。最後の不等式は $\ln x$ が上に凸な関数であることに由来する。以上より $\Delta S \geq 0$ である。 $\square$

(5) 理想気体 $1, 2$ が同種粒子であった場合、混合によるエントロピーの変化量 ΔS がどのようになるか議論せよ。

解答.— 混合後の理想気体 1 のエントロピーは

$$\bar{S}_1 = (N_1+N_2)k_B \left(\ln \frac{V_1+V_2}{N_1+N_2} + \frac{3}{2}\ln \frac{4\pi m_1 (E_1+E_2)}{3h^2 (N_1+N_2)} + \frac{5}{2}\right)$$

であるので、エントロピー変化は

$$\begin{aligned}
\Delta S &= (N_1+N_2)k_B\left(\ln\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}+\frac{3}{2}\ln\frac{4\pi m_1(E_1+E_2)}{3h^2(N_1+N_2)}+\frac{5}{2}\right)\\
&\quad -N_1k_B\left(\ln\frac{V_1}{N_1}+\frac{3}{2}\ln\frac{4\pi m_1E_1}{3h^2N_1}+\frac{5}{2}\right)-N_2k_B\left(\ln\frac{V_2}{N_2}+\frac{3}{2}\ln\frac{4\pi m_1E_2}{3h^2N_2}+\frac{5}{2}\right)\\
&= N_1k_B\ln\frac{V_1+V_2}{V_1}\frac{N_1}{N_1+N_2}+\frac{3}{2}N_1k_B\ln\frac{E_1+E_2}{E_1}\frac{N_1}{N_1+N_2}\\
&\quad +N_2k_B\ln\frac{V_1+V_2}{V_2}\frac{N_2}{N_1+N_2}+\frac{3}{2}N_2k_B\ln\frac{E_1+E_2}{E_2}\frac{N_2}{N_1+N_2}
\end{aligned}$$

となる。

この時の ΔS は (4) で求めたものと質的に異なる。例えば、(4) の結果において $N_1=N_2, V_1=V_2$, $E_1=E_2$ すると $\Delta S=2N_1k_B\ln 2>0$ である一方で、(5) では $\Delta S=0$ である。 □

補足.— 上記のエントロピー変化のひふ性は次のように確かめられる。

$$\alpha=\frac{N_1}{N_1+N_2},\quad \beta=\frac{V_1}{V_1+V_2},\quad \gamma=\frac{E_1}{E_1+E_2} \tag{14}$$

と定めると、

$$\begin{aligned}
\Delta S &= (N_1+N_2)k_B\alpha\ln\frac{\alpha}{\beta}+\frac{3}{2}(N_1+N_2)\alpha\ln\frac{\alpha}{\gamma}\\
&\quad +(N_1+N_2)k_B(1-\alpha)\ln\frac{1-\alpha}{1-\beta}+\frac{3}{2}(N_1+N_2)(1-\alpha)\ln\frac{1-\alpha}{1-\gamma}\\
&= (N_1+N_2)k_B\left\{\alpha\ln\frac{\alpha}{\beta}+(1-\alpha)\ln\frac{1-\alpha}{1-\beta}\right\}\\
&\quad +\frac{3}{2}(N_1+N_2)k_B\left\{\alpha\ln\frac{\alpha}{\gamma}+(1-\alpha)\ln\frac{1-\alpha}{1-\gamma}\right\}
\end{aligned}$$

である。ここで、

$$\alpha\ln\frac{\alpha}{\beta}+(1-\alpha)\ln\frac{1-\alpha}{1-\beta} \tag{15}$$

は確率分布 $(p_0,p_1)=(\alpha,1-\alpha)$ と $(q_0,q_1)=(\beta,1-\beta)$ の相対エントロピーであるので ≥ 0 である (等号成立は $\alpha=\beta$ の時のみ)。同様の理由で

$$\alpha\ln\frac{\alpha}{\gamma}+(1-\alpha)\ln\frac{1-\alpha}{1-\gamma}\geq 0 \tag{16}$$

であるので、$\Delta S\geq 0$ である。

IV　二準位モデル

各々は $\pm\varepsilon$ の 2 つのエネルギー状態しか取りえないような N ($\gg 1$) 個の独立な粒子からある系を考える。

(1) この系の全エネルギーが E である熱力学的重率 $W(E)$ を求めよ。

解答.— エネルギー $+\varepsilon$ の粒子数 n_+, エネルギー $-\varepsilon$ の粒子数 n_- とすると、$n_++n_-=N$, $(n_+-n_-)\varepsilon=E$ より、

$$n_\pm=\frac{N\pm E/\varepsilon}{2}$$

である。可能な場合の数は

$$W(E) = \frac{N!}{n_+!n_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{N+E/\varepsilon}{2}\right)!\left(\frac{N-E/\varepsilon}{2}\right)!}$$

である。

(2) この系の統計力学的エントロピー $S(E) = k_B \ln W(E)$ を求め、$S(E)$ の概形を描け。

解答.— Stiring の公式 $\ln n! \sim n \ln n - n$ を用いると、

$$S(E) \quad \sim \quad k_B \left(N \ln N - \left(\frac{N+E/\varepsilon}{2}\right) \ln \left(\frac{N+E/\varepsilon}{2}\right) - \left(\frac{N-E/\varepsilon}{2}\right) \ln \left(\frac{N-E/\varepsilon}{2}\right) \right)$$

である。エネルギー E の取りうる範囲は $-N\varepsilon \leq E \leq N\varepsilon$ であり、$E = \pm N\varepsilon$ で最小値 $S(E) = 0$ を取り、$E = 0$ で最大値 $S(0) = Nk_B \ln 2$ を取る。グラフの概形は以下の通り。

(3) この系の温度 $T(E)$ を求め、$E < 0$ の領域での比熱 $C(T)$ を求めよ。

解答.— 熱力学関係式より

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} \\ &= -\frac{k_B}{2\varepsilon}\left(\ln \frac{N+E/\varepsilon}{2} + 1\right) - \frac{-k_B}{2\varepsilon}\left(\ln \frac{N-E/\varepsilon}{2} + 1\right) \\ &= \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E} \end{aligned}$$

である。従って、

$$T(E) = \frac{2\varepsilon}{k_B}\left(\ln \frac{N\varepsilon + E}{N\varepsilon - E}\right)^{-1}$$

であると同時に、逆に E について解くと、

$$E(T) = N\varepsilon \frac{1 - e^{2\varepsilon/k_BT}}{1 + e^{2\varepsilon/k_BT}} = -N\varepsilon \tanh(\varepsilon/k_BT)$$

である。故に比熱 $C(T)$ は

$$C(T) = \frac{\mathrm{d}E(T)}{\mathrm{d}T} = -N\varepsilon \cosh^{-2}(\varepsilon/k_BT)(-\varepsilon/k_BT^2) = Nk_B\left(\frac{\varepsilon/k_BT}{\cosh(\varepsilon/k_BT)}\right)^2$$

である。