期末試験 1　ヘルムホルツの自由エネルギー F は，分配関数 $Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}$（ただし，$T$ は絶対温度，E_j はエネルギー固有状態 j でのエネルギー固有値）に対して，$F = -k_B T \log Z$ と表される．

(1) 系が状態 j である確率 $p_j = \dfrac{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{Z}$ が，$p_j = e^{\frac{1}{k_B T}(F - E_j)}$ と変形できることを示しなさい．

(2) エントロピー S は，内部エネルギー U を用いて，$S = -(F - U)/T$ として定義される．このとき，$S = -k_B \sum_j p_j \log p_j$ であることを示しなさい．

期末試験 2　絶対温度を T，体積を V，化学ポテンシャルを μ とすると，単原子分子理想気体の大分配関数は $\Xi = \exp\left[\alpha e^{\frac{\mu}{k_B T}} V\right]$（ただし，$\alpha$ は T にのみ依存する量）である．系の粒子数は一定で，その値を N とする．

(1) 圧力の表式 $p = k_B T \dfrac{\partial}{\partial V} \log \Xi$ から，圧力 p を求めなさい．

(2) 粒子数の期待値の表式 $\left\langle \hat{N} \right\rangle = k_B T \dfrac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi$ から，粒子数 N を求めなさい．

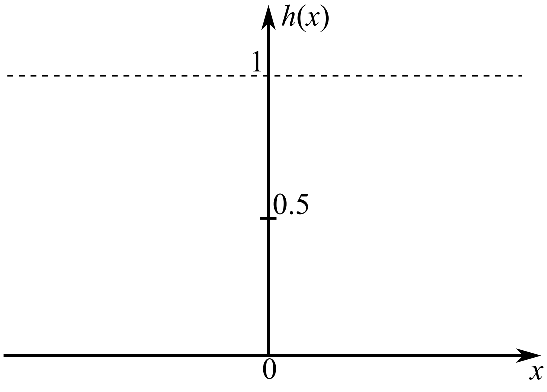
(3) 理想気体の状態方程式を導きなさい．

期末試験 3　基底状態の次にエネルギーが小さい状態を第 1 励起状態という．N 個の同種粒子による量子理想気体について，各粒子が取りうるエネルギー固有状態を $j = 1, 2, \ldots$ とし，対応するエネルギー固有値を ϵ_j（ただし，任意の自然数 m について $\epsilon_m < \epsilon_{m+1}$）で表す．

(1)　ボゾン系について，第 1 励起状態における占有数 n_j を求めなさい．
(2)　フェルミオン系について，第 1 励起状態における占有数 n_j を求めなさい．
(3)　ボゾン系について，第 1 励起状態における系のエネルギーを求めなさい．
(4)　フェルミオン系について，第 1 励起状態における系のエネルギーを求めなさい．

期末試験 4　フェルミ分布関数 $f^{(\mathsf{F})}_{\beta,\mu}(\epsilon)$ において，$a = \beta\mu$，$x = \epsilon/\mu - 1$ とした関数 $h(x) = \dfrac{1}{e^{ax} + 1}$ を考える．

(1)　$h'(x)$ および $h''(x)$ を求めた上で，$h(x)$ のグラフを描きなさい．
(2)　変曲点での $h(x)$ の接線の傾きを求め，絶対温度が変化すると共にどのように変化するか述べなさい．



期末試験 5　結晶状態にある 3 次元原子系（粒子数 N，絶対温度 T）で，系のポテンシャルエネルギーが $V(\boldsymbol{q}_1, \ldots, \boldsymbol{q}_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\kappa|\boldsymbol{q}_i|^2$（ただし，$\kappa$ は定数，$\boldsymbol{q}_i = (q_{i,x}, q_{i,y}, q_{i,z})$ は原子 i についての安定な位置からの変位）と近似されるとする．

(1) 原子 i の質量を m_i，速度を $\boldsymbol{v}_i$ とするとき，系の運動エネルギー $K(\boldsymbol{v}_1, \ldots, \boldsymbol{v}_N)$ を書きなさい．

(2) この系の力学的エネルギーの期待値を求めなさい．その際，根拠とした物理法則を明記すること．

(3) この系の 1 モル当たりの比熱を，気体定数 R を用いて表しなさい．

(4) 金属では自由電子が存在するにも関わらず，前問の比熱の式は多くの常温の金属でも成り立つ．この理由を，「パウリの排他原理」と「フェルミエネルギー」という 2 つのキーワードを用いて説明しなさい．

期末試験 6　T を絶対温度，m を質量とする．以下では，ガウス積分 $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$（ただし，$\alpha$ は定数）を証明なく用いて良い．

(1) 1 次元古典系での速度分布はマクスウェル・ボルツマン分布 $p(v) = A \exp\left[-\dfrac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right]$ に従う．確率分布としての性質から，定数 A を求めなさい．

(2) $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$（ただし，$\alpha$ は定数）を示しなさい．

(3) マクスウェル・ボルツマン分布に従う粒子について，運動エネルギーの期待値を求めなさい．

解答例

期末試験 1　ヘルムホルツの自由エネルギー F は，分配関数 $Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}$（ただし，$T$ は絶対温度，E_j はエネルギー固有状態 j でのエネルギー固有値）に対して，$F = -k_B T \log Z$ と表される．

(1)　系が状態 j である確率 $p_j = \dfrac{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{Z}$ が，$p_j = e^{\frac{1}{k_B T}(F - E_j)}$ と変形できることを示しなさい．

(2)　エントロピー S は，内部エネルギー U を用いて，$S = -(F-U)/T$ として定義される．このとき，$S = -k_B \sum_j p_j \log p_j$ であることを示しなさい．

(1)　$P_j = \dfrac{e^{-\beta E_j}}{Z}$ に対して，$F = -\dfrac{1}{\beta}\log Z \Leftrightarrow Z = e^{-\beta F}$ より　$P_j = \dfrac{e^{-\beta E_j}}{e^{-\beta F}} = e^{\beta(F-E_j)}$

(2)　(1)の式の両辺の対数をとると　$\log P_j = \beta(F - E_j)$.

ここで両辺に P_j をかけて j について和をとると $\sum_j P_j \log P_j = -\dfrac{1}{k_B T}\left(F - \sum_j P_j E_j\right)$

期待値の定義より，$U = \sum_j P_j E_j$.　よって　$\dfrac{1}{T}(F-U) = -k_B \sum P_j \log P_j$

期末試験 2　絶対温度を T，体積を V，化学ポテンシャルを μ とすると，単原子分子理想気体の大分配関数は $\Xi = \exp\left[\alpha e^{\frac{\mu}{k_B T}} V\right]$（ただし，$\alpha$ は T にのみ依存する量）である．系の粒子数は一定で，その値を N とする．

(1)　圧力の表式 $p = k_B T \dfrac{\partial}{\partial V}\log \Xi$ から，圧力 p を求めなさい．

(2)　粒子数の期待値の表式 $\left\langle \hat{N} \right\rangle = k_B T \dfrac{\partial}{\partial \mu}\log \Xi$ から，粒子数 N を求めなさい．

(3)　理想気体の状態方程式を導きなさい．

(1)　$P = k_B T \dfrac{\partial}{\partial V}\left[\alpha e^{\frac{\mu}{k_B T}} V\right] = k_B T \cdot \alpha e^{\frac{\mu}{k_B T}}$ //

(2)　系の~~粒子数~~が N のとき，$N = \langle \hat{N} \rangle$. よって $N = k_B T \dfrac{\partial}{\partial \mu}\left[\alpha e^{\frac{\mu}{k_B T}} V\right] = \alpha e^{\frac{\mu}{k_B T}} V$ //

(3)　(1) より $PV = k_B T \alpha e^{\frac{\mu}{k_B T}} V = N k_B T$

期末試験 3　基底状態の次にエネルギーが小さい状態を第 1 励起状態という．N 個の同種粒子による量子理想気体について，各粒子が取りうるエネルギー固有状態を $j=1,2,\dots$ とし，対応するエネルギー固有値を ϵ_j（ただし，任意の自然数 m について $\epsilon_m < \epsilon_{m+1}$）で表す．

(1)　ボゾン系について，第 1 励起状態における占有数 n_j を求めなさい．
(2)　フェルミオン系について，第 1 励起状態における占有数 n_j を求めなさい．
(3)　ボゾン系について，第 1 励起状態における系のエネルギーを求めなさい．
(4)　フェルミオン系について，第 1 励起状態における系のエネルギーを求めなさい．

(1)　$n_1 = N-1$,　$n_2 = 1$,　$n_j = 0$　$(j=3,4,5,\dots)$

(2)　$n_1 = n_2 = \cdots = n_{N-1} = 1$,　$n_N = 0$,　$n_{N+1} = 1$,　$n_j = 0$　$(j = N+2, N+3, \dots)$

(3)　$(N-1)\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ //

(4)　$\sum_{j=1}^{N-1} \varepsilon_j + \varepsilon_{N+1}$ //

期末試験 4　フェルミ分布関数 $f^{(\mathrm{F})}_{\beta,\mu}(\epsilon)$ において，$a=\beta\mu$，$x=\epsilon/\mu-1$ とした関数 $h(x)=\dfrac{1}{e^{ax}+1}$ を考える．

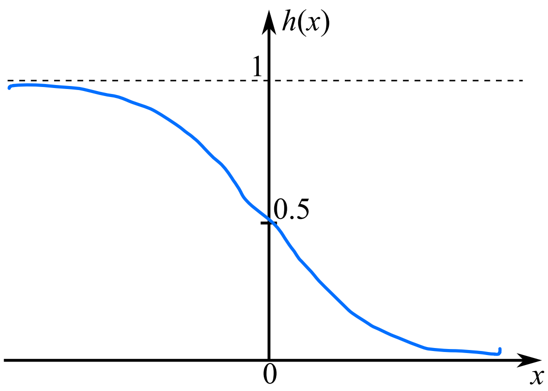
(1)　$h'(x)$ および $h''(x)$ を求めた上で，$h(x)$ のグラフを描きなさい．
(2)　変曲点での $h(x)$ の接線の傾きを求め，絶対温度が変化すると共にどのように変化するか述べなさい．

(1)　$h'(x) = \dfrac{-ae^{ax}}{(e^{ax}+1)^2}$,　$h''(x) = \dfrac{a^2e^{ax}(e^{ax}-1)}{(e^{ax}+1)^3}$ より

グラフの増減表は右のようになる．

	$-\infty$	$\cdots$	0	$\cdots$	$+\infty$
$h'(x)$	$-$	$-$	$-$	$-$	$-$
$h''(x)$	$-$	$-$	0	$+$	$+$
$h(x)$	1	$\searrow$	$\frac{1}{2}$	$\searrow$	0

よってグラフは右下のようになる．



(2)　変曲点 $x=0$ では，$h'(0) = -\frac{1}{4}a = -\frac{1}{4}\beta\mu$.

よって，温度が小さくなるほど，$|h'(0)|$ が増加するので，傾きが急になる．

期末試験 5　結晶状態にある 3 次元原子系（粒子数 N，絶対温度 T）で，系のポテンシャルエネルギーが $V(\boldsymbol{q}_1,\ldots,\boldsymbol{q}_N)=\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\kappa|\boldsymbol{q}_i|^2$（ただし，$\kappa$ は定数，$\boldsymbol{q}_i=(q_{i,x},q_{i,y},q_{i,z})$ は原子 i についての安定な位置からの変位）と近似されるとする．

(1) 原子 i の質量を m_i，速度を $\boldsymbol{v}_i$ とするとき，系の運動エネルギー $K(\boldsymbol{v}_1,\ldots,\boldsymbol{v}_N)$ を書きなさい．

(2) この系の力学的エネルギーの期待値を求めなさい．その際，根拠とした物理法則を明記すること．

(3) この系の 1 モル当たりの比熱を，気体定数 R を用いて表しなさい．

(4) 金属では自由電子が存在するにも関わらず，前問の比熱の式は多くの常温の金属でも成り立つ．この理由を，「パウリの排他原理」と「フェルミエネルギー」という 2 つのキーワードを用いて説明しなさい．

(1) 系の運動エネルギーは $\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}m_i|\boldsymbol{v}_i|^2$ 〃

(2) エネルギー等分配則より，各自由度に $\frac{1}{2}k_BT$ が割り当てられる．
いま，位置エネルギーと運動エネルギーのそれぞれが次元数と粒子数を踏まえた
3N の自由度を有することから，力学的エネルギーの期待値は

$$2\times 3N\times\frac{1}{2}k_BT = 3Nk_BT \text{〃}$$

(3) 1モルあたりの比熱は，$n=\frac{N}{N_A}$ であることより

$$\frac{1}{n}\frac{d(3Nk_BT)}{dT}=\frac{N_A}{N}\cdot 3Nk_B = 3R \text{〃} \quad \left(\because\ k_B=\frac{R}{N_A}\right)$$

(4) (解答例)

電子はフェルミオンなので，パウリの排他原理により1つの状態を複数の粒子が占めることができない．その結果，フェルミエネルギー近傍の粒子以外はエネルギーを受け取ることが難しく，低温では状態を遷移できる粒子の数が限られる．常温は多くの金属にとって低温とみなせることから，自由電子がエネルギーの移動（つまり比熱）に及ぼす影響は極めて小さい．

期末試験 6　T を絶対温度，m を質量とする．以下では，ガウス積分 $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$（ただし，$\alpha$ は定数）を証明なく用いて良い．

(1)　1 次元古典系での速度分布はマクスウェル・ボルツマン分布 $p(v) = A\exp\left[-\dfrac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right]$ に従う．確率分布としての性質から，定数 A を求めなさい．

(2)　$\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}dx = \frac{1}{2\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$（ただし，$\alpha$ は定数）を示しなさい．

(3)　マクスウェル・ボルツマン分布に従う粒子について，運動エネルギーの期待値を求めなさい．

(1) 確率分布なので $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} P(v)\,dv = 1$ となる．

つまり，$\displaystyle A\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_BT}\right]dv = 1 \iff A = \left[\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{mv^2}{2k_BT}\right]dv\right]^{-1}$

ここで $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right) = \sqrt{\frac{2\pi k_BT}{m}}$ より，$\displaystyle A = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}$ //

(2) $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ の両辺を α で微分すると

$$-\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}dx = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \qquad \therefore \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}dx = \frac{1}{2\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \blacksquare$$

(別解) $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} x\cdot xe^{-\alpha x^2}dx$ とみて部分積分して導く．(極限値について注意が必要)

(3) 運動エネルギーの期待値は

$$\left\langle\frac{1}{2}mv^2\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2}mv^2P(v)\,dv = \frac{m}{2}\sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}\int_{-\infty}^{\infty}v^2\exp\left[-\frac{mv^2}{2k_BT}\right]dv$$

$$= \frac{m}{2}\sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}\times\frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^3\pi} \quad (\because (2))$$

$$= \frac{m}{4}\times\sqrt{\frac{(2k_BT)^2}{m^2}} = \frac{m}{4}\times\frac{2k_BT}{m} = \frac{1}{2}k_BT$$ //