統計物理応用・演習（レポート演習）　　　　　　　　　　　　　　S. HARADA 2014.4.1

テーマ１：＜用語＞

「統計力学」の基本的な事項は２年次の講義（基礎統計物理）の中で詳細な議論をしている。要約すると，統計力学は「気体・液体及び固体」など多数の粒子からなる系，いわゆる「多粒子系」が示す現象を「微視的（ミクロ）」な立場から論ずるに必要な手法を「確率論」の方法を用いて体系づけた学問である。多粒子系の性質を電子・原子レベルで理解するために，また，多数の粒子が協力して起こす「協力現象」の理解に不可欠である。

多粒子系を構成する個々の粒子は時間と伴に絶えず変化している。統計力学は，この多粒子系のとる状態を許された微視的な「状態」の「統計的集団（アンサンブル）」を考える。古典的な粒子の場合この状態は「位相空間の点と対応」させて考えた。量子の場合には位相空間の点は不確定性原理から意味を持たないものになってしまうことから，１つの量子状態を意味する。多粒子系が平衡状態にあるとき，同じエネルギーを持つ微視的状態の出現確率は等しいとする「等確率の原理」を基本原理とし，この「集団の平均値（アンサンブル平均）」が評価され，系の性質を調べる手法である。これには，新しい概念がいくつも含まれている。特に，「系に許された状態」や必要とする物理量をこの状態について平均する「アンサンブル平均」といった概念や，系に許された状態を評価するための方法などを理解することが必要となる。応用統計物理では基礎統計物理で示した「状態の数」の概念を発展させ，「分配関数」を新たに導入する。

他方，系の状態を特徴づけるには，「熱力学的」則ち「巨視的（マクロ）」見方が有用である。言い換えになるが，この巨視的な物理量（状態量）で多粒子系全体を特徴づける（記述する）ことが実際の問題を扱う上で有用となることが多い。こうしたマクロな物理量として，「温度，エントロピー，圧力，自由エネルギー，化学ポテンシャル等」がある。

基礎統計力学では，多粒子系が「定常状態（平衡状態）」にある場合についてミクロな立場から議論した。さらに，この多粒子系が外部と「接触（交換）」し，変化する場合について議論された。これにはエネルギーが交換できる系（熱的に接触している系）やエネルギーと粒子が交換できる系（熱的・拡散的に接触している系）があった。

熱力学的には「熱力学の恒等式」を起点に，状態量を「一般化した座標と一般化した力」，「示強性と示量性」で分類し，状態量の概念の一般化を図ることが求められた。系を特徴づける状態量である関数「熱力学関数（熱力学特性関数ともいう）」が示された。さらに，実際の系を取り扱う上で適切な独立変数（状態変数）に「変換」する方法である「ルジャンドル変換」と，実際の系の状態を記述するのに適切な状態変数の組によって，系を特徴づける熱力学関数が議論された。こうした熱力学的な方法に習熟し種々の「熱力学関数と状態変数の組」とその使い方に慣れることが実際の系を取り扱う上で重要な課題となる。

Q1：上記の文章の「」の用語について調べよ。

Q2：温度T，エントロピーS，圧力p，体積V，自由エネルギーG，内部エネルギーU，粒子数N，化学ポテンシャルμを示強性と示量性に分類せよ。

Q3：熱力学の恒等式 $dU=TdS-pdv+\mu dN$から，ルジャンドル変換により，H, F, G , Jの熱力学関数を定義し，「熱力学関数，全微分式及び状態変数の組」を表にまとめよ。

ここで，Hはエンタルピー，FはHelmholtzの自由エネルギー，GはGibbsの自由エネルギー，Jは大きいポテンシャル(grand potential）を意味する。

テーマ２：<計算問題>

問題１　100℃のお湯100gと0℃の水50gを混合した。この時の温度を求めよ。また，エントロピー変化を求めよ。
ただし，この温度範囲での水の比熱を4.186J/gK(=1cal/gK)の一定値とする。

問題２　0℃の氷100gが融けて，0℃の水になった。この時のエントロピー変化を求めよ。
このエントロピー変化の意味を物理的に説明せよ。

問題３　0℃の氷100gが100℃で沸騰して，100℃の水蒸気になった。この場合のエントロピー変化を求めよ。

問題４　アンモニアガスの定圧モル比熱は，291Kから1000Kの適用温度範囲で次の様に与えられる。

$$Cp = 25.91 + 3.301\times10^{-2}T - 3.047\times10^{-6}T^{2}\ \mathrm{J/mol\,K}$$

アンモニアガス，１モルを定圧で293Kから393Kまで加熱したときのエントロピー変化を求めよ。アンモニア圧縮機は製氷工場などで活躍している。

問題５　次の物質（Cu,Fe,Al）の室温でのモル比熱を調べ，規則性を求めよ。

問題６　He，H_2，O_2，CO_2，H_2Oのガスについて古典的な理想気体と見なし,その比熱を求めよ。また，実験値と比較せよ。

問題７　食物は化学エネルギーを持っており,単位はkcalである。生物に摂取された場合,炭水化物は約4kcal/g，脂肪は約9kcal/gそしてタンパク質は約4kcal/gの内部エネルギーとなる。例えば，ご飯100gの内訳は水分65g，炭水化物31.7g，タンパク質2.6g，脂肪0.5gである。

（１）ご飯100gの内部エネルギーはいくらか。

（２）体重50kgの人が基礎代謝を保持するために一日どの程度の食物を摂取したらよいか。ご飯の量に換算せよ。新大生協の小ライスは180g,普通ライスは240gとのことであるが,普通ライス何倍程度か。

注：栄養学では大カロリーCal=kcalを用いることがある。

問題8　灯油の燃焼熱は44～47kJ/gである。

(1)灯油を燃やし10℃の水2リットルを100℃にするには，どのくらいの灯油が必要か。

(2)石油のエネルギー密度は水素に比べ高いといわれるが，何故だろうか。エネルギー密度を比較することで理由を述べよ。

なお，出光石油のホームページには，1000kcal当たりのコストは，灯油は5円，都市ガスは12円，電気は27円（灯油46円／リットル，都市ガス127円／立方メートル，電気23円／kWhとして換算）とある。また，灯油はガソリンと同じく炭素数9から15の炭化水素の集合体とある（ガソリンは炭素数4～11）。また，炭素C(黒鉛)の燃焼熱は394kJ/mol，水素H_2は286 kJ/molである。

テーマ３：<統計力学の基礎：解析力学から統計力学へ>

運動を伴う古典的な粒子系の場合,「状態の数」の評価に対して,解析力学で出てきた「位相空間」の概念が重要な意味を持ってくる。「位相空間」の中の１つの点が１つの運動状態に対応するからである。N粒子系の場合も同様であり,「６N次元の位相空間」の中の１つの点が［N粒子全体の］１つの運動状態を表すことになる。系を構成する粒子は平衡状態においても時間と共に常に変化する。この運動状態は位相空間の中ではある軌跡を示すことになる。閉じた系の場合,この軌跡は等エネルギー面になっていることが分かる。このことを言い換えると,位相空間の各点(q,p)に存在確率$\rho(q,p)$を考えると,(q,p)が等エネルギー面上にあればある値を持ち,等エネルギー面外では0となる。この時のρを確率密度あるいは分布関数といい,状態の数gは$g=\Sigma\rho$となる。Liouvilleの定理はこの存在確率（分布関数）の一般的な性質として,$d\rho/dt=0$,則ち軌跡に沿っての位相空間内の分布は時間に依存しないで不変であることを意味する。言い換えると,「状態の数」も時間に依らないことになり,アンサンブル理論の基礎定理となる。

Q1：１次元箱の中の自由粒子および調和振動子の系を例に,これらの系の運動をHamiltonの正準方程式を解くことで示せ。また,位相空間でこれらの系の運動を図示せよ。

Q2：Liouvilleの定理は「正準変換」に対して不変であることを意味している。位相空間における正準座標系の変換について調べ,正準変換に対して不変な式についてまとめよ。

Q3：１次元調和振動子は,１周期の間に等エネルギー面である楕円のすべての点を１回ずつ通る。言い換えると,等エネルギー面のどの点もすべて同じ確率を持っていることになる。このような性質を持つ系を,エルゴード性をもつ系という。

ところで,２次元以上の場合には,軌道が等エネルギー面上のすべての点を通ることにはならない。なぜならば,位相空間の各点を通るハミルトンの運動方程式の解は常に１つだけであるからである。従って,軌道が自分自身と交わることが出来ないからである。そうすると,基本的な仮定で示した時間平均がアンサンブル平均と等しくなるかどうか怪しくなってくる。こうした背景の中で準エルゴード仮説が考えられた。これは軌道が等エネルギー面のすべての点を通る必要はなく,各点の任意の近傍を通れば十分であるという仮定である。エルゴード性をもつことの意味を自分なりにまとめてみよ。

テーマ４：<具体的な応用（復習）：状態の数を基点とした取扱い；理想単原子気体>

基本的で重要な系である理想単原子気体について実際的な評価を行う。

例として，22.4 lの箱に閉じ込められた4He，300K，1モルのモデル系を考え，この系の状態の数，熱力学的諸量（圧力・気体のエネルギー・エントロピー等）を評価する。また，この系を等温膨張・可逆断熱膨張・自由断熱膨張等の変化を行った時の諸量を求める。

Q1:理想気体の状態の数 $g(E,N,V)$ を求めよ。

Q2:

Ⅰ　Model系として 300K，$22.4\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3$ にある ^{4}He 6.02×10^{23} ヶの原子系を考える。

a. 系のエネルギーを評価せよ。
b. 系のエントロピーを評価せよ。
c. 系の圧力を評価せよ。
d. 系の化学ポテンシャルを評価せよ。
e. 系のエンタルピーを評価せよ。
f. 系のGibbsの自由エネルギーを評価せよ。
g. 系の比熱を評価せよ。

Ⅱ　Model系(I)を等温膨張で可逆的に変化させ $V=44.8\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3$ にした時

a. 系の圧力を評価せよ。
b. 系のエントロピーを評価せよ。
c. 膨張の際，気体によってなされた仕事を評価せよ。
d. 膨張によるエネルギーの変化を求めよ。
e. 系に流入した熱量を評価せよ。

Ⅲ　Model系(I)を断熱的にゆっくり膨張させ $V=44.8\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3$ にした時

a. 膨張後の温度を評価せよ。
b. 膨張によるエネルギーの変化を評価せよ。
c. 膨張の際，気体になされた仕事を評価せよ。

Ⅳ　Model系(I)を真空中へ急激に膨張させ $V=44.8\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3$ にした時

[非可逆過程：自由断熱膨張]

a. 膨張の際，どれだけの仕事がなされるか。
b. 膨張後の温度を求めよ。
c. 膨張にさいしてのエントロピー変化を評価せよ。

テーマ５：<状態の数：具体例から>

例題１　N個の小さな磁石からなる系を考える。簡単のため，この系の磁石の向きは，磁場の向きに対して平行か反平行の向きしかとれないとする。平行な状態をとる磁石の個数をs個とするとき，$g(N,s)$を求めよ。(磁性体のIsing model)

例題２　A原子とB原子からなる合金を考える。この合金の成分はA原子の数がN_A個,B原子の数がN_B個とするとき，この系の状態の数を求めよ。ただし，A,B原子は格子点にランダムに配置するものとする。（２元合金系のモデル）

例題３　N個の独立した調和振動子系を考える。この系の状態の数を求めよ。ある１つの調和振動子のエネルギー固有値は$\varepsilon_n=(n+1/2)h\nu$である。(Einstein model)

例題４　N個の独立した粒子から成る系を考える。各々の粒子は$-\varepsilon_0$とε_0の２つのエネルギー状態しかとりえないとする。全エネルギー$E=M\varepsilon_0$($M=-N$，・・・，N)の状態の数を求めよ。
(2準位系，Schottky系のモデル)

例題５　スピン1/2の粒子が磁場Hの中におかれるとZeeman効果としてそのエネルギー準位は$-\mu H$とμHの２つに分かれ,それぞれの磁場の方向に磁気モーメント$-\mu$またはμを持つ。この様な粒子N個から成る系が磁場Hの中におかれ温度Tに保たれている。この系の状態の数を求めよ。

テーマ６：<分配関数>

多粒子系の示す現象をミクロな立場から実用上・実際上用いられる手法は，「物理工学Ⅳ（熱・統計力学）」で示した「状態の数」を用いるのではなく，この概念を発展させた，「分配関数」を用い系を評価することで行われる。この時，状態の数，分配関数，大分配関数は互いに独立な関係にあるのではなく，ある種の「変換」（Laplace変換）で結びつけられている。言い換えると，ある現象を説明するために使用した統計的集団（ミクロ・カノニカル集団，カノニカル集団，グランド・カノニカル集団）の選び方に依存せず*，状態の数，分配関数，大分配関数のどの関数を用いても同じ結果を与える。従って，我々は「目的に則して集団を選び，計算のし易い方法」を選択すれば良いのである。この「計算のし易い方法」は，また「熱力学関数」と「状態変数の組」中で論じた，状態変数の「変換」（ルジャンドル変換）」と類似の関係にある。このように，「変換」には，取扱いやすい方法の選択で計算が容易になるという利便性があるが，「変換」もっと重要なことは，簡潔な形式で表すことにより，現象の「本質を明瞭にする」ということにある。

＊「ゆらぎ」を議論する場合は統計的集団の選び方が重要。

Q1：$F=-kT\ \ln\ Z$　となることを示せ。

Q2：$J=-kT\ \ln\ \Xi$　となることを示せ。

Q3：理想単原子気体を<①状態の数>を評価することに，この系の熱力学的諸量（内部エネルギー，温度，エントロピーなど）を求めよ。

Q4：理想単原子気体を<②分配関数>を評価することに，この系の熱力学的諸量（内部エネルギー，温度，エントロピーなど）を求めよ。

Q5：理想単原子気体を<③大分配関数>を評価することに，この系の熱力学的諸量（内部エネルギー，温度，エントロピーなど）を求めよ。

Q6:①，②，③が同じ結果を与えることを確認し，統計的集団に依存しないことを示せ。

Q7：「変換」について講義で出てきたものとして，座標変換，正準変換，Legendre変換，Fourier変換，Laplace変換，線形変換，積分変換，直交変換などが挙げられる。また，量子力学ではユニタリ変換（ユニタリ演算子とエルミート演算子）という重要な変換がある。これらについて調べ，「変換」とはなにかを自分なりにまとめよ。

テーマ７：＜格子比熱の理論　古典論と量子論＞

　M個の独立した調和振動子系を考え，この系の比熱を古典論と量子論からする。ここでのテーマは，固体の格子比熱である。固体を構成する原子は，その平衡位置で振動しており，その最も簡単なモデルとしてEinsteinモデルがある，固体をM個の独立した調和振動子系と考え，この系の比熱を古典論と量子論から考える。すなわち，低温度に領域における比熱の実験結果は，原子の振動エネルギーが連続であるとする古典的な描像では説明ができず，振動のエネルギーが「量子化」されているとした量子論で説明が可能である。また，ここでの課題には，古典論と量子論がエネルギーのアンサンブル平均値を求める際の具体的な計算手法の修得にもあり，「連続」と「不連続」の数学的な取扱いにも習熟する。

Q1: 古典論でEinstein比熱を求めよ。

Q2: 実験結果，例えばCuの比熱の温度依存性，はどのようになるか調べよ。

Q3: 量子論からEinstein比熱を求めよ。

　但し，ある１つの調和振動子のエネルギー固有値を簡単のため $\varepsilon_n = n\varepsilon$ としてよい。

Q4:問3でのエネルギー固有値が $\varepsilon_n = \varepsilon(n+1/2)$ の場合どうなるか。

Q5: 古典論と量子論で求めた比熱を温度を変数として図示せよ。

Q6*: 実際の結晶は原子が独立に振動しているのではなく連成振動をしている。

　　これをDebyeモデルという。

　①簡単のため，１次元の格子バネモデル（質量mの同種粒子がバネで結ばれて連成振動をしている）とする。この系を古典的に取扱い，この粒子系の運動方程式を示せ。粒子は隣接原子（粒子）との相互作用により，振動は１次元の結晶を伝搬する。この時，$u_n(t) = C\exp\{-i(\omega t - kna)\}$　と表されることを示せ。ただし，$u_n(t)$ はn番目の粒子の平衡位置からの変位，aは原子間隔である。

　②上の問で，角周波数ωと波数k との関係を求め，ωとkの関係を図示せよ。

　③格子の振動（格子波）を量子化すると，格子振動は運動量$\boldsymbol{p}$ を持つ粒子のように振舞う。これをフォノン（phonon）と呼ぶ。phononの運動量とエネルギーはどのようになるか。

テーマ８：総合的なテーマ<状態の数と分配関数>

多粒子系を取り扱う上で統計的集団の選び方に依存しないことを理想気体を例に調べた。*)
ここでは２準位系を選び，状態の数gと分配関数Zを用いて熱物性を評価することで応用例を広げる。

*「ゆらぎ」を議論する場合は統計的集団の選び方が重要。

2準位系とは，M個の独立した粒子から成る系があり，各々の粒子は$-\varepsilon_0$とε_0の２つのエネルギー状態しかとりえない系をいう。（Schottky typeという。）

［Ⅰ］状態の数を求めることから，この問題を取り扱う。

Q1. 全エネルギー$E = M\varepsilon_0$（$-N \le M \le N$）の状態の数を求めよ。

Q2. 系のエントロピーを求めよ。

Q3. 系の温度を求めよ。
ただし，物理的な制約から$T \ge 0 \to M < 0$の条件を満たす必要がある。

Q4. 比熱を求めよ。

Q5. 次の関係をグラフに示せ。
$S/Nk \leftrightarrow E/N\varepsilon_0, E/N\varepsilon_0 \leftrightarrow kT/\varepsilon_0, C_v/Nk \leftrightarrow kT/\varepsilon_0$

［Ⅱ］分配関数を求めることから，この問題を取り扱う。

Q6. １粒子の分配関数を求めよ。また，全系の分配関数を求めよ。

Q7. Helmholtzの自由エネルギーを求めよ。

Q8. 系のエントロピーを求めよ。

Q9. 系の内部エネルギーを求めよ。

テーマ９：＜量子系の統計＞

量子はFermi粒子とBose粒子のどちらかに分類される。Fermi粒子は半整数のスピンをもつ粒子であり,Pauliの排他原理により,1つの軌道を占める粒子数は0か1しか取れない。他方,Bose粒子は整数スピンを持ち，1つの軌道に占める粒子数に制限が無い。この粒子性の違いの本質は,粒子の入れ替えに対する波動関数の対称性に起因するものであることも分かっている。量子系の統計の基礎について以下の問いに答えよ。

Q1：　スピンとはどのような物理量かを調べよ。

Q2：　Pauliの排他原理について調べよ。

Q3：　Fermi粒子とBose粒子の具体的な粒子名をできるだけ多くあげよ。

Q4：　Fermi粒子に関して以下の問に答えよ。ただし，この系の温度をτ (=k T)，１粒子状態のエネルギー固有値をε，化学ポテンシャルをμとする。ここで，kはBoltzmann定数を意味する。

①この系の１粒子状態のグランド・カノニカル分配関数Ξを求めよ。

②エネルギーεの状態に存在する平均粒子数を求めよ。

③Fermi-Diracの分布関数とは何か。その特徴を図示し簡潔に説明せよ。

Q5：　Bose粒子に関して以下の問に答えよ。

①この系の１粒子状態のグランド・カノニカル分配関数Ξを求めよ。

②エネルギーεの状態に存在する平均粒子数を求めよ。

③Bose-Einsteinの分布関数とは何か。その特徴を図示し簡潔に説明せよ。

テーマ10：<量子統計の応用：自由電子モデル>

具体的な例として，金属中の自由電子系をモデルに選び，Fermi粒子系の理解を深める。

Q1：①簡単のため，2個の電子系とする。この系の波動関数をSlater行列の形式で表し，この波動関数がPauliの排他原理を満たすことを示せ。

②2個の電子がともにup spinの状態をとる場合，2個の電子は同じ位置を占有できないことを示せ。

③2個の電子がup spinとdown spinの状態をとる場合,2個の電子は同じ位置を占有できることを示せ。

Q2: 3次元空間(L^3空間)に閉じこめられた自由電子系を考える。

①この電子のエネルギー固有値を求めよ。

②エネルギー準位εに対する状態密度$D(\varepsilon)$を求めよ。また，その結果を図示せよ。

③Fermi-Dirac分布関数$f(\varepsilon)$を図示せよ。

④エネルギー準位εに対する電子の分布関数$n(\varepsilon)$を図示せよ。

Q3: Na, Au, Cu, Alのフェルミエネルギーε_Fを，格子定数をもとに自由電子モデルの計算で求めよ。

Q4: T=0の時の，自由電子の平均エネルギーを求めよ。

Q5: 電子比熱を自由電子モデルで説明せよ。

テーマ11：＜量子統計の応用：バンド理論＞

具体的な例として，結晶（周期的なpotential場）中を運動する電子について考え，電子のとり得るエネルギー帯が許容体と禁制体に分かれることを調べる。

Q1：周期的なpotential場の中を運動する粒子の波動関数にはBlochの定理が成り立つこと示せ。

Q2：ブリルアンゾーン境界での電子のエネルギー状態を調べ，エネルギー帯が許容体と禁制体に分かれることを以下の手順で示せ。

①ブリルアンゾーン（領域）とはなにか，またその境界はなにを意味するか説明せよ。

②周期的なpotentialをフーリエ変換して逆格子ベクトルで表すと，

$U(x)=\Sigma u_g\, e^{igx}$ と書ける。また，波動関数はBlochの定理から，$\phi(x)=\Sigma c(k)e^{ikx}$ と表される。このとき，この系のSchrödinger方程式が解を持つ条件として，

$(\lambda_k-\varepsilon)c(k)+\Sigma u_g\ c(k-g)=0$，$\lambda_k=\hbar^2k^2/2m$ を満たすことを示せ。

③例えば，$U(x)=2u\cos gx$ とすると，第1ブリルアンゾーン境界，$k=\pm1/2\ g$, においてSchrödinger方程式が解を持つ条件として

$$\begin{vmatrix} \lambda-\varepsilon & u \\ u & \lambda-\varepsilon \end{vmatrix}=0$$

を満たす必要のあることを示せ。

④上の例の時，ブリルアンゾーン境界での電子のエネルギーεは$\lambda\pm u$となることを示せ。

⑤上記の様子を図示し，エネルギー帯が許容体と禁制体に分かれることを示せ。

Q3：エネルギー帯，ブリルアンゾーンの考えに基づき，金属，絶縁体および半導体の違いを説明せよ。

テーマ12：総合的なテーマⅠ：＜大学院入試問題から＞

Ⅰ　原点からの距離rに比例する引力ポテンシャル$U(r)=\mu r$（$\mu>0$の定数）中にあるN個の同一種単原子分子からなる古典的な理想気体(各分子の質量はm)について以下の(1)から(5)の問に答えよ。ただし，プランク定数，ボルツマン定数はそれぞれh,kとし，必要ならばスターリングの公式$\ln N! \sim N \ln N - N$ を用いよ。また，スピンなど分子の内部自由度は考えなくてよい。

（１）１分子のラグランジアンを求めよ。

（２）１分子のハミルトニアンを求めよ。

（３）絶対温度Tにおける気体の分配関数を求めよ。

（４）この気体の比熱を求めよ。

（５）この気体のエントロピーを求めよ。

Ⅱ　無限大のポテンシャルに挟まれた長さLの１次元領域内に質量mの大きさの無視のできる粒子が１つ閉じこめられている。ただし，この領域内のポテンシャルエネルギーはゼロとし，プランク定数を$h=2\pi\hbar$，ボルツマン定数をkとする。また，必要ならばガウス積分に関する公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, \exp(-(a/2)\, x^2) = (2\pi/a)^{1/2}$$

を用いてもよい。

（A）はじめに古典論を用いてこの系の温度Tでの熱力学的性質を調べる。

　（１）ハミルトニアンを書け。

　（２）分配関数を求めよ。

　（３）比熱を求めよ。

（B）次に量子論を用いて調べる。

　（４）エネルギー準位を求めよ。

　（５）量子論を用いて比熱を計算するとその結果は（３）で求めた古典論での結果と特に低温で著しく異なる。その理由を100字程度で簡潔に述べよ。

Ⅲ　量子統計の基礎について以下の問に答えよ。

（１）次の粒子をFermi粒子とBose粒子に分類せよ。

　　^{4}He，^{3}He，H，D　(以上原子)，H_2，D_2　(以上分子)，　陽子，中性子

　Fermi粒子:

　Bose粒子:

（２）理想Fermi気体に関して以下の問に答えよ。

　①この系の１粒子状態のグランド・カノニカル分配関数Ξを求めよ。
　　ただし，この系の温度をτ (=$k\ T$)，１粒子状態のエネルギー固有値をε，化学ポテンシャルをμとする。ここで，kはBoltzmann定数を意味する。

　②エネルギーεの状態に存在する平均粒子数を求めよ。

　① Fermi分布関数とは何か。また，その特徴を図示し簡潔に説明せよ。

テーマ13：総合的なテーマⅡ：＜大学院入試問題から＞

Ⅰ　気体分子が固体表面に付着して薄い膜を作る現象を考える。

この現象を単純化し，固体表面に気体分子が付着する場所が N_0 個あり，ここに化学ポテンシャル μ の気体分子がランダムに付着すると考える。この気体分子が固体表面に付着したとき，エネルギーは付着する前に比べ，１個当たり ε_0 $(\varepsilon_0 > 0)$ だけ下がる。この系について次の設問（１）と（２）に答えよ。ただし，k はボルツマン定数，T は熱力学的な温度とする。

（１）この現象を何というか。日本語と英語で記せ。

（２）温度 T における，被覆比 $\theta = \dfrac{\langle N \rangle}{N_0}$ を大正準集合を用いて求めたい。次の問①～④に答えよ。ただし，N は固体表面についた分子数であり，$\langle N \rangle$ は N の集合平均を意味する。

①　大分配関数 $\Xi(T,\mu)$ の一般的な定義式を示せ。ただし，エネルギーと粒子数は一般的な記号 ε と n でそれぞれ表すものとする。

②　この系の $\Xi(T,\mu)$ は，$\Xi = [1 + \exp\{(\varepsilon_0 + \mu)/kT\}]^{N_0}$ となることを示せ。

③　平均の粒子数 $\langle N \rangle$ と Ξ には，$\langle N \rangle = kT \dfrac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi$ の関係があることを示せ。

また，被覆比 θ は $\theta = [1 + \exp\{-(\varepsilon_0 + \mu)/kT\}]^{-1}$ となることを示せ。

④　固体表面に付着してできる薄い膜の熱力学的なエントロピー S を N_0, k, θ を用いて表せ。

Ⅱ　1次元の井戸型ポテンシャルの空間に閉じこめられたM個の自由電子系について以下の問いに答えよ。ただし，井戸型ポテンシャルは $0 \leq x \leq L$ の領域で $V(x)=0$，それ以外の領域で$V(x)=\infty$とし，電子の質量をm，プランク定数を$h=2\pi\hbar$ とする。

（１）電子の状態密度$D(\varepsilon)$を以下の手順で求めよ。

④ ある1つの電子に着目したときの電子のシュレーディンガー方程式を書け。

⑤ この電子のエネルギー固有値を求めよ。

⑥ エネルギー準位εに対する電子の状態密度 $D(\varepsilon)$を求めよ。状態密度とはエネルギーがεと$\varepsilon+d\varepsilon$の幅にいる電子の数に等しい。また，L は十分大きくエネルギー準位は連続で近似できるものとせよ。

（２）有限温度τにおける電子の分布関数$n(\varepsilon)$を以下の手順で求めよ。

① ある１つの電子のエネルギーをε，その化学ポテンシャルをμとし，この系の温度をτとする。この場合の大分配関数Ξを求めよ。

② Fermi-Dirac分布関数$f(\varepsilon)$を求めよ。この分布関数はエネルギーεにおける電子の平均数に等しい。

③ エネルギー準位εに対する電子の分布関数$n(\varepsilon)$を$D(\varepsilon)$および$f(\varepsilon)$との関係が分かるように図示せよ。

（３）$\tau=0$の時，この1次元自由電子系の平均エネルギーをフェルミエネルギー ε_Fを用いて示せ。

テーマ14：総合的なテーマⅢ：＜大学院入試問題から＞

［Ⅰ］　結晶の格子点にいる原子が結晶表面に移動すると空格子点と呼ばれる格子欠陥が生じる。この格子欠陥の統計力学的な振る舞いを考える。この問題を単純化し，完全結晶の格子点の数を N，空格子点の数を n とする。空格子点１個を作るために必要なエネルギーはどの格子点についても同じ値 ε (>0) とし，欠陥はランダムにできるとする。Boltzmann定数を k，絶対温度を T，熱力学的なエントロピーを S として，この系について設問（１）と（２）に答えよ。ただし，空格子点の生成に伴う体積変化の影響は無視できるとし，また，結晶表面に移動した原子の状態は，他の結晶表面の原子と同等とみなし，その影響は考えないものとする。

（３）　この欠陥は何型の欠陥と呼ばれるかを書け。

（４）　温度 T における，空格子の数 n を求めたい。次の問①～④に答えよ。

⑦　この不完全結晶の微視的状態の数 $g(N,n)$ を求めよ。

⑧　この系のエントロピー S を求めよ。
ただし，Stirlingの公式，$\log N! \simeq N\log N - N$ を用いよ。

⑨　この系のHelmholtzの自由エネルギー F を求めよ。

⑩　温度 T での空格子の数が $n = Ne^{-\varepsilon/kT}$ となることを示せ。ただし，$1 << n << N$ とする。

［Ⅱ］　大きさ1/2のスピンをもつ同種の粒子 N 個からなる系があり，この系に外部磁場 H_0 を加える。磁場が無い状態での１粒子のエネルギー準位を ε_i $(i = 1, 2, \cdots)$ とする。粒子1個の磁気モーメントの大きさを μ，絶対温度を T，Boltzmann定数を k とし，以下の設問（１）と（２）に答えよ。ただし，粒子間には相互作用は無く，各粒子は空間の異なる場所に局在しているとする。

（１）　外部磁場 H_0 が加わると，エネルギー準位 ε_i は縮退がとけ $\varepsilon_i - \mu H_0$ と $\varepsilon_i + \mu H_0$ の２つの準位に分かれる。以下の問①と②に答えよ。

①　このことを何効果というか書け。

②　この様子を図示せよ。ただし，外部磁場の向き，エネルギー準位 ε_i および磁気モーメントの向きの関係が分かるように記せ。

（２）　温度 T における，自由エネルギー F，熱力学的なエントロピー S および系の磁気モーメント M を求めたい。以下の問①～⑤に答えよ。

①　１粒子の分配関数 z を求めよ。

②　この系の分配関数 Z を z を用いて表せ。

（３）　この系のHelmholtzの自由エネルギー F は $F = -kT\log Z$ となることを示せ。ただし，F は内部エネルギーを E とすると，$F = E - TS$ で定義される。

（４）　エントロピー S は $S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_{H_0}$ から得られることを示せ。

（５）　系の磁気モーメント M は $M = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial H_0}\right)_T$ から得られることを示せ。

テーマ15：総合的なテーマⅣ：<大学院入試問題から>

［Ⅰ］系の体積Vを十分微小な体積v に等分し，各微小体積を１つの格子点に代表させる。この格子点の集まりに粒子が分布する格子気体の振る舞いを考える。この問題を単純化し，格子点の数をM とし，$n(\ll M)$個の粒子がランダムに分布するものとする。Boltzmann定数をkとし，系の絶対温度をTとする。また，粒子の格子点における運動や振動は無視できるものとし，粒子間の相互作用も無視できるものとする。また，格子点の数は粒子数に比べはるかに大きいため，各格子点に存在する粒子数は0または1個とする。この系について答えよ。

（１） この系の微視的状態の数$g(M,n)$ を求めよ。

（２） この系の熱力学的なエントロピーSを求めよ。
ただし，Stirlingの公式，$\log N! \simeq N\log N - N$ を用いよ。
必要なら，$x \ll 1$のとき，$\log(1+x) \simeq x$を用いよ。

（３）この系の熱力学的な諸量を求めたい。次の問①～④に答えよ。
① この系の内部エネルギーUは0である。理由を述べよ。
② この系のHelmholtzの自由エネルギーFを，TとSで表せ。
③ この系の圧力pを求め，V, n, k, T で表せ。
④ この系の化学ポテンシャルμを求め，n, k, T で表せ。

<［Ⅰ］の追加問題>

［Ⅱ］ 絶対温度Tの状態にある格子気体について，Boltzmann定数をkとして，以下の設問に答えよ。ここで，格子気体は次の様にモデル化する。系の体積$V(T)$を大きさが微小で温度によらない体積vで等分し，各微小体積を１つの格子点に代表させる。この格子点の集まりにn個の粒子がランダムに分布する。格子点の占有数は0または1である。粒子が占有しない空の格子点の数mはnよりも十分大きく$m \gg n \gg 1$であり，温度の関数として変化し$m(T)$と書ける。なお，格子点に粒子が占有してもvは一定であり，格子点内の粒子の運動や振動は無視できるものとする。

（１） この系の微視的状態の数$g(n,m)$ を求めよ。

（２） この系の熱力学的なエントロピー$S(n,m)$を求めよ。
ただし，Stirlingの公式，$\log x! \simeq x\log x - x$ を用いよ。

（３） この系の粒子間に引力相互作用が働くものとする。この相互作用はある粒子の最隣接格子点に別の粒子が占有するときにのみ働く。最隣接格子点の数をzとする。粒子はランダムに分布するものとし，一対の相互作用のエネルギーを$-\varepsilon$（$\varepsilon > 0$）とする。以下の問①～④に答えよ。
⑤ ある粒子の最隣接の格子点に別の粒子が占有する確率$\omega(n,m)$を求めよ。
⑥ この系のHelmholtzの自由エネルギーFをε, z, S, T を用いて表せ。
⑦ この系の状態方程式が$P = \dfrac{1}{v}\left[-\dfrac{z\varepsilon}{2}\dfrac{V_0^2}{V^2} + kT\log\dfrac{V}{V-V_0}\right]$となることを示せ。
ただし，$V_0 = nv$であり，$P = -\dfrac{\partial F}{\partial V}$の関係がある。

この系が気相から液相に転移する温度T_cをz, ε, k を用いて表せ。

テーマ16A：総合的なテーマ
＜エネルギー問題；低品質熱源の有効利用をめざした機能性材料＞

　現在，世界のエネルギーの90%以上はいわゆる化石燃料の燃焼エネルギーに依存している。これらは，いずれ枯渇するだけでなく，燃焼の過程で発生するCO_2，SO_x，NO_x等が地球環境汚染の一因となっている。
　化石燃料の代替エネルギーとして，原子力や核融合への期待もあるが多くの課題が残されている。現状では，代替エネルギーを検討しつつ，エネルギー利用効率をあげることが有力な解決策と考えられている。
　従来型の熱サイクルを用いた変換技術では変換・輸送により，全体の60%程度が廃熱として未利用のまま捨てられている。しかしながら，低品質の熱は環境との温度差が小さく熱機関に利用することは困難である。
　低品質熱源の有効利用をめざした機能性材料として熱電変換材料がある。この熱電変換を用いた発電は宇宙などの特殊な電源として実用化されてきたが，効率が低いことから関心が持たれない状況にあった。廃熱など多様な熱源の利用が可能な，熱電発電は新しい展開を向かえている。熱電腕時計はその好例である。
　この他，低品質の熱源を利用する試みとして，形状記憶合金を用いた固体エンジンなどが考えられている。

課題：
Q1：地球環境汚染の現状を調べよ。
Q2：原子力や核融合の現状と課題を調べよ。
Q3：熱サイクル（カルノーサイクル）の熱効率を評価し，熱サイクル利用の限界を論ぜよ。
Q4：低品質の熱源の効率が悪いのはなぜか。
Q5：熱電変換材料と熱電変換の仕組みを調べよ。
Q6：形状記憶合金と固体エンジンの仕組みを調べよ。

テーマ16B：総合的なテーマ

＜エネルギーと温度；理想気体の全エネルギーと理想黒体輻射の放出エネルギーから＞

基礎統計物理の中で，統計力学的温度τはエネルギーの次元［J］を持ち，熱力学的温度 T［K］とは$\tau=kT$の関係で与えられることを示した。また，１モルの理想単原子気体の全エネルギーεは$\varepsilon=3/2kT$となることも導出した。ここで，kはBoltzmann定数である。一方，熱的ド・ブロイ波長λ(thermal de Broglie wavelength) はエネルギーを評価する時に用いられる。これは，$\lambda=h/(2\pi mkT)^{1/2}$で定義され，$E=kT/2=p^2/2m$のエネルギーをもつ粒子の量子力学的な波長(ド・ブロイ波長)λ_Bとすると$\lambda=\lambda_B/(2\pi)^{1/2}$となる。

物質の加熱を行う場合，熱エネルギーの伝達損失が少ないことから赤外線，特に遠赤外線が注目されている。物質間のエネルギー授受関係において相性を合わせ易いためである。微弱な熱エネルギーの差に伴う，エネルギーの伝達とその効果に関しては不明な部分も多々あるが，この遠赤外線利用は人体への生理的生体的効果，バイオテクノロジーへの応用へと発展してきている。

熱はマクロな定義では，エネルギーが交換できる系（熱接触）で，系に出入りするエネルギーであるが，「ミクロ」には，系を構成している原子・分子の持つ並進，振動などの運動エネルギーの伝達することである。熱の伝達には３つ方法「伝導，対流，放射（輻射）」がある。古くは，ガス燃焼による熱伝達は対流が主体と考えられていたが，細孔の多い陶磁器の平板バーナーを用い放射熱の有効性がドイツのシュバンク社により示された。

熱放射の基本は理想黒体輻射の理論にある。黒体の輻射エネルギーWはTの４乗に比例するというStefan-Boltzmannの法則としてよく知られている。全波長領域にわたって放射率の高い優れものは黒体である。放射率E(ν）は$E(\nu)\sim 2(\nu/\sigma)^{1/2}\,\kappa(\nu, T)$となることからも，一般に，放射率は金属は低く，セラミックスは高いことが理解でき，また表面状態により異なることが推測される。輻射の法則からは赤外線部を多く引き出すためには，放射体の温度は高くせず放射面積を広くすると良いことも分かる。ここで，
$\kappa(\nu, T)$は放射率と吸収率に関係する量，νは波数であり，物質と赤外線放出率の関係をデータとして示す場合には，温度の明記が必要である。

課題：

Q1：$\tau=kT$の関係を，熱接触している平衡系から示せ。

Q2：理想単原子気体の全エネルギーεは$\varepsilon=3/2kT$となることを示せ。

Q3：物の加熱を行う場合，遠赤外線の利用が熱エネルギーの伝達損失が少ないのはなぜか。

Q4：熱の伝達方法についてまとめよ。

Q5：Stefan-Boltzmannの関係を調べよ。

Plankの輻射式（量子論），Rayleigh-Jeansの輻射式（古典論）などの理論をまとめよ。

Q6：赤外線部を多く引き出すためには，放射体の温度は高くせず放射面積を広くすると良いのはなぜか。

Q7：エネルギーと温度の関係に，色々な関係（例えば，$\tau=kT$，$\varepsilon=3/2kT$，$E=kT/2$，$W=\sigma T^4$）があるが，これらの多様性があるのはなぜだろうか。特に，古典的な系が温度Tにあるとき，１自由度当たりの運動エネルギーの平均値は1/2kTとなることを示し，エネルギー等分配則（古典論）について調べよ。

Q8：熱的ド・ブロイ波長λを用いると，理想気体の分配関数が$Z=V^N/(N!\lambda^{3N})$と表せることを示せ。

テーマ16C：総合的なテーマ
<気体分子運動論による取扱いとアンサンブル理論の比較>

気体分子運動論の基本は高等学校の物理の教科書にもあるので，講義においてはこの項目に時間を多くの時間を割かずにある。しかしながら，理想単原子気体の状態を気体分子運動論を基点とて取扱い，熱平衡における速度の分布を中心に議論することは多粒子系を評価する方法を理解する上でも重要な意味を持つ。ここでは，これまで論じてきたアンサンブル平均からも速度分布を評価することにより，両者の方法の違いを考えることで，統計力学的な手法（アンサンブル理論）の理解を深める。

Q1：標準状態でのN_2, H_2, Heの平均速度はどの程度か。
Q2：金属の伝導電子のもつエネルギーは１原子当たりの体積と伝導電子数によるが，大まかには数eVの程度である。このエネルギーを1eVとするとき，電子の速さはどの程度か。
Q3：アンサンブル平均の考え方により理想単原子気体の速度分布を評価せよ。
(2)この結果を，気体分子運動論の結果と比較せよ。

テーマ16D：総合的なテーマ
＜分配関数の応用：相転移＞

「分配関数」あるいは「状態の数」は，多粒子系の状態を特徴づける重要な関数である。言い換えると，分配関数は「系に関するあらゆる情報」を含んでいる関数である。ここで，「系に関するあらゆる情報」とは，例えは，「水」が「氷」や「水蒸気」になったりする情報も含まれていることになる。このように，液体の相が，固相や気相に変わったりする事を「相転移」という。材料科学はこの相転移の応用にあるといってもよいくらい重要である。「水」の相転移は我々がすぐにイメージできる現象であり，難しい問題であり現在も研究の対象となっている。ここでは相転移，一般的な課題として取り上げる。

Q1：材料の中で，相転移を応用したものにどのようなものがあるか

Q2：理想気体の場合，分配関数を計算し，それから容易に「状態方程式」を導出できる。実在気体の場合は分配関数の計算そのものが大変であるが，我々でもある程度取り扱うことが出来る場合がある。その例としてvan der Waalsの状態方程式がある。

(1)実在気体の状態方程式について，臨界点を定める条件や平衡曲線を決めるMaxwellの規則を示し，液体と気体の相転移を熱力学的に調べよ。

(2)このvan der Waals の状態方程式を与える系の分配関数を求め，実在気体の状態方程式を導出せよ。

(3)この時の原子間の相互作用（原子間ポテンシャル）について調べ，分配関数に相転移に関する情報が含まれることを確認せよ。

Q3：「水」の系が面白い課題（難しい課題）を含むのはなぜだろうか。また，どんな点が「普通」と異なるのか例を挙げよ。

Q4：(1)「水」の３重点について調べよ。

(2)この３重点を測定するためにはどのようにしたらよいか。

(3)この点の温度が絶対温度を定義する基準とされているが，このことから３重点が意味するところを述べよ。

(4)水の氷点についても調べ，３重点との差異を述べよ。

テーマ16E:総合的なテーマ
＜エネルギー問題；高効率なエネルギー変換をめざした機能性材料＞

エネルギー問題は地球環境問題とも深く関わり，炭素ガス削減やエネルギー消費削減等を克服できる施策が人類の課題として強く求められています。例えば，世界の原油確認埋蔵量は 1兆バレル，可採年数43年（1999年末）と推計され，石油資源の有限さが報告されております。他方，これまでの採掘量は7億6千バレル（1995年末）ですが，地球の処理能力を超える急激な利用・消費のために有害な窒素酸化物等の大気汚染を引き起こし大気汚染防止法（1968）が制定され，さらに1997年12月には炭素ガス削減を目的とした地球温暖化防止に係る国際的な取り決め（京都議定書）がなされています。

こうした社会的背景の中で，「水素エネルギー利用システム」は次世代の新エネルギーシステムを構築する上で高い関心が持たれています。この水素エネルギー利用システムは，水素吸蔵合金の利用を基軸とし，太陽光等により水素を製造，それを輸送，利用するクリーンなエネルギー利用システムです。このシステムでは太陽エネルギーを一時借用し，水を水素に変換（化学エネルギーに変換）し，その水素を水素吸蔵合金に高密度かつ安全に貯蔵し，この水素を熱エネルギーや電気エネルギーに変換（再び水に戻る）し循環的に利用するもので，「熱収支」と「物質収支」からも理想的なシステムと考えることができます。

自動車への適応例をもとに，この水素エネルギーの変換システムを２通りの方法で考えてみることにしましょう。最初は，水素を燃焼し，その時の熱エネルギーを変換する場合です。この場合には，水素の持つ化学エネルギー（エンタルピー，ΔH）を燃焼し，その熱エネルギーを機械的エネルギーに変換することにしますと，熱効率は高熱源と低熱源の絶対温度の差で決まることから高効率な変換は原理的にできません。他方，水素の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する場合には原理的には水素の持つギブス自由エネルギー（$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$）のすべてが電気エネルギーに変換可能です。しかも，変換時に発生する「熱（$= T\Delta S$）」の部分も容易に回収可能なことから極めて高効率な変換ができることになります。

課題：
Q1：水素吸蔵合金について調べよ。
Q2：燃料電池について調べよ。
Q3：金属水素電池について調べよ。
Q4：水を水素に分解する方法について調べよ。
Q5：エネルギー変換方法について調べよ。