2024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; 5/13 13:00 (前半クラス), 5/7 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、

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

$N^2\delta \ll E$ の時に、この値は 1 と比べて十分小さくなる。全エネルギー E が振動子の個数 N に比例するという自然な仮定のもとでは、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、

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

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

III-1

体積 V の箱に入った N 個の分子からなる古典理想気体を考える。

(1) この系がエネルギー E 以下を持つ位相空間上の体積 $\Omega_0(E)$ を求めよ。

解答.— 系のハミルトニアン H は

$$H = \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_i^2$$

であるので、$H \leq E$ に相当する位相空間の体積は

$$\begin{aligned} \Omega_0(E) &= \int_V \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i \int_{H\leq E}\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i \\ &= V^N(2mE)^{3N/2}\pi^{3N/2}/\Gamma(3N/2+1) \end{aligned}$$

となる。ここで、$H \leq E$ が運動量空間で半径 $\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元球内部に相当することを用いた。

(2) N が十分大きい極限で $\bar{S}(E) = k_B \ln\bigl(\Omega_0(E)/h^{3N}\bigr)$ を計算せよ。また、$\bar{S}(E)$ が系のエントロピーとして適切でない理由を述べ、正しいエントロピーを求めよ。

解答.— ここでは簡単のため N は偶数であるとすると、$\Gamma(3N/2+1)=(3N/2)!$ である。この時、Stiring の公式 $\ln n! \sim n\ln n - n$ を用いると、

$$\begin{aligned}\bar{S}(E) &= Nk_B \ln\left(\frac{(2\pi mE)^{3/2}V}{h^3}\right) - k_B \ln\left(\frac{3}{2}N\right)! \\ &\sim Nk_B \ln\left(\frac{(2\pi mE)^{3/2}V}{h^3}\right) - \frac{3}{2}Nk_B \ln\left(\frac{3}{2}N\right) + \frac{3}{2}Nk_B \\ &= k_B\left(N\ln V + \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{4\pi mE}{h^3 N}\right) + \frac{3N}{2}\right)\end{aligned}$$

となる。熱力学極限では示量変数に関して $V \propto N$, $E \propto N$ である。$\bar{S}(E)$ がエントロピーとして正しくない理由は、エントロピーが示量変数であることから $\lim_{N\to\infty}\bar{S}(E)/N$ が well-defined であるべきであるのに対して、上式に基づくと $\bar{S}(E)/N \in \mathcal{O}(\ln N)$ で発散するためである。これを修正するには、N 粒子の識別不能性を上対数に反映させれば良くて、正しいエントロピーは

$$\begin{aligned}S(E) &= k_B \ln\left(\frac{1}{N!}\cdot\frac{\Omega_0(E)}{h^{3N}}\right) \\ &\sim k_B\left(N\ln V + \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{4\pi mE}{h^3 N}\right) + \frac{3N}{2}\right) - k_B(N\ln N + N) \\ &= k_B\left(N\ln\left(\frac{V}{N}\right)^{-1} + \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{4\pi mE}{h^3 N}\right) + \frac{5N}{2}\right)\end{aligned}$$

となる。$V/N=\rho^{-1}$ は密度の逆数を与え、熱力学極限でも well-defined である。

III-2

N_1 ($\gg 1$) 個の分子からなりエネルギー E_1 を持つ古典理想気体 1 と N_2 ($\gg 1$) 個の分子からなりエネルギー E_2 を持つ古典理想気体 2 が入った箱を接触させる。気体同士は長時間ではエネルギーのやり取りを行い、接触前と比べてエネルギーの分配は変化できるとする。

(1) このとき、理想気体 1 がエネルギー E を持つ確率は、定数 C を用いて次のように書けることを示せ。

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

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

$$\frac{1}{N_1!}\frac{\Omega_0(E)}{h^{3N_1}} \times \frac{1}{N_2!}\frac{\Omega_0(E_1+E_2-E)}{h^{3N_2}}$$

である。N_1, N_2 は今定数であり、エネルギー E を変数としてみるとこの状態数は $E^{3N_1/2}(E_1+E_2-E)^{3N_2/2}$ に比例していることがわかる。確率は状態数に比例するので、

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

と書ける。

(2) 理想気体 1 のもつ平均エネルギー $\langle E\rangle$ とその揺らぎ $\langle (E-\langle E\rangle)^2\rangle$ を計算せよ。ただし、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、

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

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、

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

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。

(3) 平衡状態における理想気体 $1, 2$ の温度をそれぞれ計算し、それらが一致することを示せ。

解答.— 理想気体 1 のエントロピーは

$$S_1(E) = N_1 k_B \ln\left(\frac{(2\pi m E)^{3/2} V}{h^3}\right) - \frac{5}{2} N_1 k_B \ln N + N_1 k_B \left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2}\right)$$

で与えられ、熱力学関係式 $1/T_1 = \frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}E}$ より、$E = 3N_1 k_B T_1/2$ の関係が得られる。従って、理想気体 1 の温度の期待値は

$$\langle T_1 \rangle = \frac{2\langle E \rangle}{3N_1 k_B} = \frac{2}{3k_B}\frac{E_1 + E_2}{N_1 + N_2}$$

となる。同じように、理想気体 2 についても $E_1 + E_2 - \langle E \rangle = 3N_2 k_B T_2/2$ が成立するので、

$$\langle T_2 \rangle = \frac{2(E_1 + E_2 - \langle E \rangle)}{3N_2 k_B} = \frac{2}{3k_B}\frac{E_1 + E_2}{N_1 + N_2}$$

となる。よって、$\langle T_1 \rangle = \langle T_2 \rangle$ である。

補足.— この設問ではエントロピー, 温度の導出に (1) のミクロカノニカル分布に対する結果を用いたが、本当のところはエネルギーのやり取りをしてエネルギーが一定でないために粒子粒子 1 に対してミクロカノニカル分布の結果は使えないはずである。この妥当性は (2) により担保されており、熱力学極限では粒子 1 のエネルギー密度の揺らぎ $\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 \to 0$ のため、ϵ は $\langle \epsilon \rangle$ の一定値を持つとみなして良い。従って粒子 1 は (局所的には) 一定のエネルギーを持つミクロカノニカル分布とみなすことができ、

$$T_1^{-1} = \left.\frac{\mathrm{d}s_1(\epsilon)}{\mathrm{d}\epsilon}\right|_{\epsilon = \langle \epsilon \rangle} = \left.\frac{\mathrm{d}S_1(E)}{\mathrm{d}E}\right|_{E = \langle E \rangle} \tag{10}$$

により、粒子 1 のみの温度を定義することができる。粒子 2 に関しても同様である。

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、

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

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、

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

である。故に比熱 $C(T)$ は

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

である。

(4) この系は $E > 0$ の領域で統計熱力学的に正常でないが、この理由を簡単に説明せよ。また、このような状態 (反転分布状態と呼ぶ) の実現方法や応用技術について調べ、簡単に説明せよ。

解答.—

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E}$$

より、$E > 0$ では負の温度 $T < 0$ となる。

このような状態は、反転分布と呼ばれ熱平衡状態としては準備することはできないが、非平衡状態であれば準備することが可能である (光によるポンピング)。

反転分布の実用例はレーザーなど。$N_+ > N_-$ の時、励起状態から基底状態への遷移によって放出される光が減衰せず、レーザー発振を起こす。(ただし、実際には 2 準位だけではポンピングと脱励起が釣り合って反転分布ができないので、3 準位, 4 準位以上を使っている)