2025年度 物理工学基礎演習 (統計力学第一)
第3回 問題

担当; 水田 郁 (mizuta@qi.t.u-tokyo.ac.jp, 工学部 9 号館 325 号室)
提出日; 5/26 13:00 (前半クラス), 5/19 13:00 (後半クラス)

I　カノニカル分布

(1) 逆温度 $\beta = (k_B T)^{-1}$ を持つ熱浴と接触した熱平衡系において、エネルギー E_i を持つ状態 i となる確率 p_i は

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)}, \quad Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{8}$$

で与えられる。このとき、エネルギー期待値 $\langle E \rangle$ および比熱 C を $Z(\beta)$ を用いて表せ。

(2) 逆温度 $\beta = (k_B T)^{-1}$ を持つカノニカル分布において、エネルギー密度 $\epsilon = E/V$ の揺らぎ $\langle (\epsilon - \langle \epsilon \rangle)^2 \rangle$ と比熱 C の関係を求めよ。また、 $V \to \infty$ の熱力学極限でこの揺らぎがどう振る舞うかを調べ、その結果からミクロカノニカル分布とカノニカル分布がどう関係づけられるか簡単に説明せよ。

(3) 熱力学における Helmholtz の自由エネルギー $F[T; \{X_i\}]$ は温度 T と示量変数の組 $\{X_i\}$ を自然な変数とする完全な熱力学関数である ($\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \sum_i x_i \mathrm{d}X_i$)。ハミルトニアン $H(\{X_i\})$ の下での分配関数 $Z(\beta; \{X_i\})$ が

$$F[T; \{X_i\}] = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta; \{X_i\})$$

の関係によって自由エネルギーと結ばれることを、以下の二つの議論で確認せよ。

(a) 分配関数を用いて定義された $F[T; \{X_i\}]$ の温度依存性に関して、以下の Gibbs-Helmholtz 関係式を満たすことを確認せよ。

$$\langle H(\{X_i\}) \rangle = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F[T; \{X_i\}]}{T} \right).$$

(b) 分配関数を用いて定義された $F[X_i]$ の示量変数 $\{X_i\}$ についての依存性に関して、 関係式

$$\left\langle \frac{\partial H(\{X_i\})}{\partial X_i} \right\rangle = \frac{\partial F[X_i]}{\partial X_i}$$

を満たすことを確認せよ。また、この関係式が熱力学的には何を意味するかを説明せよ (Hint: ある示量変数 X_i のみを微小変化させる等温準静的操作 $(T; X_i) \to (T; X_i + \Delta X_i)$ において、系のエネルギー変化と外から行う仕事の関係に着目せよ)。

II　相互作用のないスピン系

磁場 $\boldsymbol{H}$ 下の相互作用のない N 個のスピンからなる系のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\mu_0}{2}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S}_i \tag{9}$$

である。ただし、$\boldsymbol{S}_i$ は i 番目のスピンのスピン自由度である。以降の設問では一般性を失わずに、$\boldsymbol{H} = (0, 0, h)$ とする。

II-1　古典スピン

各スピンが大きさ S の古典スピンであるとき、$\boldsymbol{S}_i$ は連続的な値を取るベクトル

$$\boldsymbol{S}_i = S(\sin\theta_i\cos\phi_i, \sin\theta_i\sin\phi_i, \cos\theta_i) \tag{10}$$

と書ける。

(1) 逆温度 β における分配関数

$$Z(\beta) = \int \prod_{i=1}^{N} \frac{\mathrm{d}\Omega_i}{4\pi} e^{-\beta H(\{\theta_i, \phi_i\})} \tag{11}$$

を計算せよ。ただし、$\int \mathrm{d}\Omega_i$ は (θ_i, ϕ_i) の全立体角に渡る積分を意味する。

(2) z 軸方向の磁化 $m = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} S_i^z$ を考える。逆温度 β における磁化の期待値 $\langle m\rangle$, 磁化率 $\chi = \frac{\partial\langle m\rangle}{\partial h}$ を計算せよ。また、磁化の分散 $\langle(m - \langle m\rangle)^2\rangle$ を計算し、磁化率 χ との関係を議論せよ。

II-2　量子スピン

各スピンが大きさ S の量子スピンであるとき、$\boldsymbol{S}_i$ の z 成分 S_i^z は離散値

$$S_i^z = -S, -S+1, \ldots, S \tag{12}$$

を取る。

(1) 逆温度 β における分配関数

$$Z(\beta) = \sum_{\{S_i^z\}} e^{-\beta H(\{S_i^z\})} \tag{13}$$

を計算せよ。また、古典スピン系の場合と同様に、磁化期待値 $\langle m\rangle$, 磁化率 χ, 磁化の分散 $\langle(m - \langle m\rangle)^2\rangle$ を計算せよ。

(2) $\mu_0 S =$ 一定を保ったまま $S \to \infty$ とする極限を考える。このとき、(1) で計算した量子スピン系の物理量の期待値が古典スピン系のそれに漸近することを示せ。

III　古典気体

体積 V の箱の中にある古典的 Hamiltonian $H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})=\sum_{i=1}^N(\boldsymbol{p}_i^2/2m+V(\boldsymbol{q}_i))$ で記述される N 粒子系が逆温度 β の熱平衡状態にあるとき、状態 $(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})$ が出現する確率 $p(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})$、および分配関数 $Z(\beta)$ は

$$
\begin{aligned}
p(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\}) &= \frac{e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})}}{\int\prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j\mathrm{d}\boldsymbol{q}_j e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_j\},\{\boldsymbol{q}_j\})}}、\\
Z(\beta) &= \frac{1}{N!h^{3N}}\int\prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j\mathrm{d}\boldsymbol{q}_j e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})}
\end{aligned}
$$

で与えられる。

(1) $V(\boldsymbol{q}_i)=0$ $(i=1,2,\ldots,N)$ であるとき、この系の Helmholtz 自由エネルギー F、エネルギーの期待値 $\langle H\rangle$、および比熱 $C(T)$ を求めよ。

(2) z 方向に一様な重力がかかり、ポテンシャル $V(\boldsymbol{q}_i)$ が

$$V(\boldsymbol{q}_i)=mgq_i^z,\quad 0\le q_i^z\le L \tag{14}$$

で与えられる時を考える。このとき、分配関数 $Z(\beta)$、およびエネルギー期待値 $\langle H\rangle$ を求めよ。

(3) (2) と同じく一様重力下の古典理想気体において、気体の高さ q_i^z の分布 $P(q_i^z)$ および期待値 $\langle q_i^z\rangle$ を求めよ。

(4) 気体の速度 $\boldsymbol{v}_i=\boldsymbol{p}_i/m$ の分布 $P(\boldsymbol{v}_i)$ が、$V(\boldsymbol{q}_i)$ によらず次の式で表されることを示せ。

$$P(\boldsymbol{v})=\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{1}{2}\beta m\boldsymbol{v}^2\right).$$

IV　カノニカル分布のエントロピー

状態 $i=1,2,\ldots,d$ を確率 p_i で取る系を考える。このとき、

$$S(\{p_i\})=-\sum_{i=1}^d p_i\log p_i \tag{15}$$

で定義される Shannon エントロピーが、その系の持つ情報量を特徴づける量として知られる (ただし、$p_i=0$ において $0\log 0=0$ とする)。

(1) 2 つの確率分布 $\{p_i\}$, $\{q_i\}$ に対して、相対エントロピーを

$$D(\{p_i\}\|\{q_i\})=\sum_i p_i\log\frac{p_i}{q_i} \tag{16}$$

で定める。このとき、$D(\{p_i\}\|\{q_i\})\ge 0$ であること、およびその等号成立が分布 $\{p_i\}$, $\{q_i\}$ が一致するときのみであることを示せ (この事実から、相対エントロピーは 2 つの確率分布がどれだけ離れているかの尺度を表す)。

(2) 確率保存 $\sum_i p_i = 1$ の拘束条件のもとで、Shannon エントロピー $S(\{p_i\})$ を最大化する分布が一様分布 $\{p_i^{\mathrm{uni}}\}$ ($p_i^{\mathrm{uni}} = 1/d, {}^\forall i$) であることを示せ (Hint: (1) を用いよ)。

(3) 確率保存 $\sum_i p_i = 1$ およびエネルギー保存 $\sum_i p_i E_i = E$ の拘束条件のもとで、Shannon エントロピー $S(\{p_i\})$ を最大化する分布がカノニカル分布

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)}, \quad Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{17}$$

であることを Lagrange の未定乗数法を用いて示せ。またこのことから、カノニカル分布が一様分布 (等重率) とどのように関係していると言えるか簡単に議論せよ。