2025年度 物理工学基礎演習 (統計力学第一)
第3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; 5/26 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

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

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。

解答.—

$$\begin{aligned}
\langle H \rangle &= \sum_i E_i p_i(\beta) \\
&= \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \\
&= \frac{-\partial_\beta Z(\beta)}{Z(\beta)} \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)
\end{aligned}$$

である。比熱 C は

$$\begin{aligned}
C &= \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \\
&= \frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} \\
&= \frac{-1}{k_B T^2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta) \right) \\
&= k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta) \\
&= k_B \beta^2 \frac{Z(\beta) \partial_\beta^2 Z(\beta) - (\partial_\beta Z(\beta))^2}{Z(\beta)^2}
\end{aligned}$$

である。

(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。

解答.— エネルギー分散は

$$\begin{aligned}\langle (H-\langle H\rangle)^2\rangle &= \langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2\\ &= \frac{\sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} - (\partial_\beta \ln Z(\beta))^2\\ &= \frac{\partial_\beta^2 Z(\beta)}{Z(\beta)} - \frac{(\partial_\beta Z(\beta))^2}{Z(\beta)^2}\\ &= \frac{C}{k_B\beta^2}\end{aligned}$$

であるので、比熱 C とエネルギー密度の揺らぎは

$$\langle (\epsilon-\langle\epsilon\rangle)^2\rangle = \frac{1}{V^2}\langle (H-\langle H\rangle)^2\rangle = \frac{C}{k_B\beta^2 V^2}$$

となる。

次に $V\to\infty$ を取る熱力学極限を考える。比熱 C は示量的であり $C\propto V$ であるので $\langle(\epsilon-\langle\epsilon\rangle)^2\rangle \propto V^{-1}\to 0$ である。このことから、熱力学極限ではエネルギー密度の揺らぎはないことが分かる。カノニカル分布は本来エネルギーの保存がない状況で実現される平衡状態であるが、局所的に見れば実質的にその揺らぎはなくエネルギーは保存していると言える。すなわち、熱力学極限ではカノニカル分布はエネルギー保存下の平衡状態であるミクロカノニカル分布と等価になると期待される。 □

(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。
(3-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。

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

解答.—

$$\begin{aligned}(\text{右辺}) &= -T^2\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T}\frac{\partial}{\partial\beta}(-k_B\ln Z)\\ &= -T^2\frac{-1}{k_BT^2}\frac{\partial}{\partial\beta}(-k_B\ln Z)\\ &= -\partial_\beta \ln Z\\ &= \langle H\rangle\end{aligned}$$

(3-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)。

解答.—

$$
\begin{aligned}
(\text{右辺}) &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial_{X_i} Z}{Z} \\
&= -\frac{1}{\beta}\frac{\sum_j \partial_{X_i} e^{-\beta E_j(\{X_i\})}}{\sum_j e^{-\beta E_j(\{X_i\})}} \\
&= \frac{\sum_j \partial_{X_i} E_j(\{X_i\}) e^{-\beta E_j(\{X_i\})}}{\sum_j e^{-\beta E_j(\{X_i\})}} \\
&= \left\langle \frac{\partial H(\{X_i\})}{\partial X_i} \right\rangle
\end{aligned}
$$

となる。

また、この関係式の意味を考える上で、 X_i のみを微小変化させる等温準静的操作 $(T; X_i) \to (T; X_i + \Delta X_i)$ を考えよう。この時、系のエネルギー変化は

$$
\begin{aligned}
\langle H(X_i + \Delta X_i) \rangle - \langle H(X_i) \rangle &= \left\langle H(X_i) + \frac{\partial H(\{X_i\})}{\partial X_i}\Delta X_i + \mathcal{O}\big(\Delta X_i^2\big) \right\rangle - \langle H(X_i) \rangle \\
&= \left\langle \frac{\partial H(\{X_i\})}{\partial X_i} \right\rangle \Delta X_i + \mathcal{O}\big(\Delta X_i^2\big)
\end{aligned}
$$

で与えられる。一方で、この等温準静的操作において系に行う仕事 W は、Helmholtz の自由エネルギーの変化量として与えられ

$$
\begin{aligned}
W &= F[X_i + \Delta X_i] - F[X_i] \\
&= \frac{\partial F[X_i]}{\partial X_i}\Delta X_i + \mathcal{O}\big(\Delta X_i^2\big)
\end{aligned}
$$

である。故に、示した関係式はエネルギーの変化が仕事 (=等温準静的操作における自由エネルギー変化) と一致することを意味している。

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

$$H = -\frac{\mu_0}{2}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S}_i \tag{18}$$

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

$$\boldsymbol{S}_i = S(\sin\theta_i\cos\phi_i, \sin\theta_i\sin\phi_i, \cos\theta_i) \tag{19}$$

と書ける。

(1) 逆温度 β における分配関数

$$Z(\beta) = \int\prod_{i=1}^{N}\frac{\mathrm{d}\Omega_i}{4\pi}e^{-\beta H(\{\theta_i,\phi_i\})} \tag{20}$$

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。

解答.— 分配関数 $Z(\beta)$ を

$$Z(\beta) = \int\prod_{i=1}^{N}\frac{\mathrm{d}\Omega_i}{4\pi}e^{-\beta H(\{\phi_i,\theta_i\})}, \quad \int\mathrm{d}\Omega_i = \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi_i\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta_i\sin\theta_i$$

で定義する。これを計算すると、

$$\begin{aligned}
Z(\beta) &= \prod_{i=1}^{N}\left(\int\frac{\mathrm{d}\Omega_i}{4\pi}e^{\beta(\mu_0 Sh/2)\cos\theta_i}\right) \\
&= \left(\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\sin\theta e^{\beta(\mu_0 Sh/2)\cos\theta}\right)^N \\
&= \left(\frac{1}{2}\left[(\beta\mu_0 Sh/2)^{-1}e^{\beta(\mu_0 Sh/2)\cos\theta}\right]_{\theta=0}^{\theta=\pi}\right)^N \\
&= (\beta\mu_0 Sh/2)^{-N}\sinh^N(\beta\mu_0 Sh/2)
\end{aligned}$$

が出る。　□

(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。

解答.—

$$
\begin{aligned}
\langle m\rangle &= \frac{1}{N}\int\prod_{i=1}^{N}\frac{\mathrm{d}\Omega_i}{4\pi}\left(S\sum_i\cos\theta_i\right)\frac{e^{\beta(\mu_0 Sh/2)\sum_i\cos\theta_i}}{Z(\beta)} \\
&= \frac{1}{N}(\beta\mu_0/2)^{-1}\frac{\partial}{\partial h}\log Z(\beta) \\
&= S\left(\coth(\beta\mu_0 Sh/2)-\frac{1}{(\beta\mu_0 Sh/2)}\right)
\end{aligned}
$$

である。

磁化率 χ は

$$
\begin{aligned}
\chi &= \frac{\partial\langle m\rangle}{\partial h} && (21)\\
&= -S(\beta\mu_0 S/2)\sinh^2(\beta\mu_0 Sh/2)+\frac{1}{(\beta\mu_0 Sh^2/2)} && (22)\\
&= -\frac{\beta\mu_0 S^2}{2}\left(\sinh^{-2}(\beta\mu_0 Sh/2)-(\beta\mu_0 Sh/2)^{-2}\right) && (23)
\end{aligned}
$$

である。

また、分散については

$$
\begin{aligned}
\langle m^2\rangle &= \frac{1}{N^2}\int\prod_{i=1}^{N}\frac{\mathrm{d}\Omega_i}{4\pi}\left(S\sum_i\cos\theta_i\right)^2\frac{e^{\beta(\mu_0 Sh/2)\sum_i\cos\theta_i}}{Z(\beta)} \\
&= \frac{S^2}{N^2}\int\prod_{i=1}^{N}\frac{\mathrm{d}\Omega_i}{4\pi}\left(\sum_i\cos^2\theta_i+\sum_{i,j:i\neq j}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\frac{e^{\beta(\mu_0 Sh/2)\sum_i\cos\theta_i}}{Z(\beta)} \\
&= \frac{S^2}{N^2}\left(N\frac{\int\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}\cos^2\theta e^{\beta(\mu_0 Sh/2)\cos\theta}}{\int\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}e^{\beta(\mu_0 Sh/2)\cos\theta}}+N(N-1)S^{-2}\langle m\rangle^2\right)
\end{aligned}
$$

である。ここで、 $\alpha=\beta\mu_0 Sh/2$ とすると、 1 サイトの分配関数 $Z_1(\beta)=\int(\mathrm{d}\Omega/4\pi)e^{\alpha\cos\theta}=\alpha^{-1}\sinh\alpha$ を用いて

$$
\begin{aligned}
\frac{\int\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}\cos^2\theta e^{\beta(\mu_0 Sh/2)\cos\theta}}{\int\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}e^{\beta(\mu_0 Sh/2)\cos\theta}} &= \frac{1}{Z_1(\beta)}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}Z_1(\beta) \\
&= \alpha\sinh^{-1}\alpha(2\alpha^{-3}\sinh\alpha-2\alpha^{-2}\cosh\alpha+\alpha^{-1}\sinh\alpha) \\
&= 2\alpha^{-2}-2\alpha^{-1}\coth\alpha+1
\end{aligned}
$$

となる。$\langle m\rangle=S(\coth\alpha-\alpha^{-1})$ であることを用いると、

$$
\begin{aligned}
\langle m^2\rangle-\langle m\rangle^2 &= \frac{S^2}{N}\left\{(2\alpha^{-2}-2\alpha^{-1}\coth\alpha+1)-(\coth\alpha-\alpha^{-1})^2\right\} \\
&= \frac{S^2}{N}\left(\alpha^{-2}+1-\coth^2\alpha\right) \\
&= \frac{S^2}{N}\left((\beta\mu_0 Sh/2)^{-2}-\sinh^{-2}(\beta\mu_0 Sh/2)\right)
\end{aligned}
$$

が導かれる。また、磁化率との関係性は、

$$
\langle m^2\rangle-\langle m\rangle^2=\frac{S^2}{N}\frac{2}{\beta\mu_0 S^2}\chi=\frac{2}{N\beta\mu_0}\chi
$$

である。左辺は磁化の揺らぎ (揺動) であるのに対し、右辺は磁場に対する磁化の変化率 (応答) であり、物理的に異なる意味を持つものが比例定数を除いて一致する関係式になっている (揺動応答関係)。
□

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

$$S_i^z = -S, -S+1, \ldots, S \tag{24}$$

を取る。

(1) 逆温度 β における分配関数

$$Z(\beta) = \sum_{\{S_i^z\}} e^{-\beta H(\{S_i^z\})} \tag{25}$$

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。

解答.— 分配関数 $Z(\beta)$ は

$$\begin{aligned}
Z(\beta) &= \sum_{S_1=-S}^{S} \cdots \sum_{S_N=-S}^{S} e^{\beta(\mu_0 h/2)\sum_i S_i} \\
&= \left(\sum_{s=-S}^{S} e^{\beta(\mu_0 h/2)s} \right)^N \\
&= \left(e^{-\beta(\mu_0 S h/2)} \frac{1 - e^{(2S+1)\beta(\mu_0 h/2)}}{1 - e^{\beta(\mu_0 h/2)}} \right)^N \\
&= \left(\frac{\sinh((2S+1)\beta\mu_0 h/4)}{\sinh(\beta\mu_0 h/4)} \right)^N
\end{aligned}$$

である。よって磁化の期待値は

$$\begin{aligned}
\langle m \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{S_1=-S}^{S} \cdots \sum_{S_N=-S}^{S} \left(\sum_i S_i \right) \frac{e^{\beta(\mu_0 h/2)\sum_i S_i}}{Z(\beta)} \\
&= \frac{1}{N} (\beta\mu_0/2)^{-1} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z(\beta) \\
&= (\beta\mu_0/2)^{-1} \frac{\partial}{\partial h} \left(\ln\sinh((2S+1)\beta\mu_0 h/4) - \ln\sinh(\beta\mu_0 h/4) \right) \\
&= (\beta\mu_0/2)^{-1} \left((2S+1)(\beta\mu_0/4)\coth((2S+1)\beta\mu_0 h/4) - (\beta\mu_0/4)\coth(\beta\mu_0 h/4) \right) \\
&= \frac{1}{2} \left\{ (2S+1)\coth((2S+1)\beta\mu_0 h/4) - \coth(\beta\mu_0 h/4) \right\}
\end{aligned}$$

である。

次に、磁化率 χ は、

$$\begin{aligned}
\chi &= \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial h} \\
&= \frac{\beta\mu_0}{8} \left(-(2S+1)^2 \sinh^{-2}((2S+1)\beta\mu_0 h/4) + \sinh^{-2}(\beta\mu_0 h/4) \right)
\end{aligned}$$

である。

磁化の分散は、古典の場合と同じく

$$
\begin{aligned}
\langle m^2\rangle - \langle m\rangle^2 &= \frac{1}{N^2}\left(\sum_i \langle S_i^2\rangle - \sum_{i,j;i\neq j}\langle S_i\rangle\langle S_j\rangle\right) - \langle m\rangle^2 \\
&= \frac{1}{N}\frac{1}{Z_1(\beta)}\frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu_0 h/2)^2}Z_1(\beta) - \frac{1}{N}\langle m\rangle^2 \\
&= \frac{1}{N}\frac{Z_1(\beta)\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}Z_1(\beta) - (\frac{\partial}{\partial\alpha}Z_1(\beta))^2}{Z_1(\beta)^2} \quad (\alpha = \beta\mu_0 h/2) \\
&= \frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial\alpha}\log Z_1(\beta)\right) \\
&= \frac{1}{N}\frac{2}{\beta\mu_0}\frac{\partial}{\partial h}\langle m\rangle \\
&= \frac{2}{N\beta\mu_0}\chi \\
&= \frac{1}{4N}\left\{-(2S+1)^2\sinh^{-2}((2S+1)\beta\mu_0 h/4) + \sinh^{-2}(\beta\mu_0 h/4)\right\}
\end{aligned}
$$

となる。

(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。

解答.— $\mu_0 S =$ 一定 としたまま $S \to \infty$ とすると、$\mu_0 \to 0$ であり、この時

$$
\begin{aligned}
(2S+1)\coth\{(2S+1)\beta\mu_0 h/4\} &\sim 2S\coth(\beta\mu_0 Sh/2), \\
\coth(\beta\mu_0 h/4) &\sim (\beta\mu_0 h/4)^{-1}
\end{aligned}
$$

である。これを代入すると、

$$
\begin{aligned}
\langle m\rangle &\sim \frac{1}{2}\left\{(2S\coth(\beta\mu_0 Sh/2) - (\beta\mu_0 h/4)^{-1}\right\} \\
&= S(\coth(\beta\mu_0 Sh/2) - (\beta\mu_0 Sh/2)^{-1})
\end{aligned}
$$

となる。これは、古典の結果と一致する。

磁化の揺らぎに関しても、

$$
\begin{aligned}
(2S+1)^2\sinh^{-2}((2S+1)\beta\mu_0 h/4) &\sim 4S^2\sinh^{-2}(\beta\mu_0 Sh/2), \\
\sinh^{-2}(\beta\mu_0 h/4) &\sim (\beta\mu_0 h/4)^{-2}
\end{aligned}
$$

より、

$$
\begin{aligned}
\langle m^2\rangle - \langle m\rangle^2 &\sim \frac{1}{N}\left(-S^2\sinh^{-2}(\beta\mu_0 Sh/2) + \frac{4}{(\beta\mu_0 h)^2}\right) \\
&= \frac{S^2}{N}\left((\beta\mu_0 Sh/2)^{-2} - \sinh^{-2}(\beta\mu_0 Sh/2)\right)
\end{aligned}
$$

となり、古典の結果を再現する。量子でも古典でも $\langle m^2\rangle - \langle m\rangle^2 = (2/N\beta\mu_0)\chi$ の関係式が成立するので、磁化率 χ も同じ極限で古典の結果を再現する。 □

III　古典気体

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

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

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。

解答.— まずは $V = 0$ での分配関数を計算すると、

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \mathrm{d}\boldsymbol{q}_j \exp\left(-\frac{\beta}{2m}\sum_i \boldsymbol{p}_i^2\right) \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p^2} \mathrm{d}p\right)^{3N} \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\right)^{3N} \end{aligned}$$

である。故に Helmholtz 自由エネルギー F は

$$\begin{aligned} F &= -\beta^{-1} \ln Z(\beta) \\ &= -\beta^{-1}\left(N \ln V + \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi m}{\beta h^2} - \ln N!\right) \\ &\sim N\beta^{-1} \ln \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m}\right)^{3/2} \left(\frac{V}{N}\right)^{-1} - N\beta^{-1} \end{aligned}$$

である。

エネルギー期待値 $\langle H \rangle$ は、

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \\ &= \frac{3}{2} N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{2\pi m}{\beta} \\ &= \frac{3}{2} N \beta^{-1} \\ &= \frac{3}{2} N k_B T \end{aligned}$$

である。比熱 $C(T)$ は

$$C(T) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \langle H \rangle = \frac{3}{2} N k_B$$

である。

(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

$$V(\boldsymbol{q}_i) = mgq_i^z, \quad 0 \le q_i^z \le L \tag{26}$$

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。

解答.— 分配関数は

$$\begin{aligned}
Z(\beta) &= \frac{1}{N!h^{3N}}\int\prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j\mathrm{d}\boldsymbol{q}_j\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\sum_i \boldsymbol{p}_i^2-\beta mg\sum_i q_i^z\right) \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2}L^{2N}\left(\int_0^L \mathrm{d}q e^{-\beta mgq}\right)^N \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2}L^{2N}\left(\frac{1-e^{-\beta mgL}}{\beta mg}\right)^N
\end{aligned}$$

である。エネルギー期待値は

$$\begin{aligned}
\langle H\rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z(\beta) \\
&= \frac{3N}{2}\beta^{-1}-N\frac{mgLe^{-\beta mgL}}{1-e^{-\beta mgL}}+N\beta^{-1} \\
&= N\left(\frac{5}{2}k_BT-\frac{mgL}{e^{\beta mgL}-1}\right)
\end{aligned}$$

となる。 □

(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。

解答.— 高さに関する分布関数は

$$\begin{aligned}
P(q_i^z) &= \frac{1}{Z(\beta)}\cdot\frac{1}{N!h^{3N}}\int\prod_{q_i^z\ \text{以外}} \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j\mathrm{d}\boldsymbol{q}_j\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\sum_i \boldsymbol{p}_i^2-\beta mg\sum_i q_i^z\right) \\
&= \frac{e^{-\beta mgq_i^z}}{\int_0^L \mathrm{d}q e^{-\beta mgq}} \\
&= \frac{\beta mg}{1-e^{-\beta mgL}}e^{-\beta mgq_i^z}
\end{aligned}$$

である。また、このことから高さの期待値は

$$\begin{aligned}
\langle q_i^z\rangle &= \int_0^L \mathrm{d}qP(q)q \\
&= \frac{\beta mg}{1-e^{-\beta mgL}}\int_0^L \mathrm{d}q e^{-\beta mgq}q \\
&= \frac{1}{1-e^{-\beta mgL}}\left(-Le^{-\beta mgL}+\int_0^L \mathrm{d}q e^{-\beta mgq}\right) \\
&= (\beta mg)^{-1}-\frac{L}{e^{\beta mgL}-1}
\end{aligned}$$

となる。 □

解答 2.— 1 粒子の分配関数は

$$Z_1(\beta)=\frac{1}{h^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}\mathrm{d}\boldsymbol{p}e^{-\beta\boldsymbol{p}^2/2m-\beta mgq^z}\propto\frac{1-e^{-\beta mgL}}{\beta mg} \tag{27}$$

であり、

$$
\begin{aligned}
\langle q^z \rangle &= -\frac{\partial}{\partial(\beta m g)} \log Z_1(\beta) \\
&= -\frac{\partial}{\partial(\beta m g)} \log \left(\frac{1 - e^{-\beta m g L}}{\beta m g} \right) \\
&= (\beta m g)^{-1} - \frac{L}{e^{\beta m g L} - 1}
\end{aligned}
$$

である。 □

解答 3.— エネルギー期待値のうち q_i^z 成分の積分に由来する

$$
-N \frac{m g L e^{-\beta m g L}}{1 - e^{-\beta m g L}} + N\beta^{-1}
$$

が位置エネルギーに由来する。すなわち、これが位置エネルギー期待値 $Nmg\langle q_i^z \rangle$ に等しいので、

$$
\langle q_i^z \rangle = (Nmg)^{-1} \left(-N \frac{m g L e^{-\beta m g L}}{1 - e^{-\beta m g L}} + N\beta^{-1} \right) = (\beta m g)^{-1} - \frac{L}{e^{\beta m g L} - 1}
$$

である。 □

(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。

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

解答.— 分布 $P(\boldsymbol{v})$ は、ある i 番目の粒子が $\boldsymbol{p}_i = m\boldsymbol{v}$ を取る確率に比例する (ただし、i には依存しないので、$i = 1$ としても一般性を失わない) ので

$$
\begin{aligned}
P(\boldsymbol{v}) &\propto \int \prod_{j=2}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{q}_j \, p(\boldsymbol{p}_1 = m\boldsymbol{v}, \{\boldsymbol{p}_j\}_{j=2}^{N}, \{\boldsymbol{q}_j\}_{j=1}^{N}) \\
&\propto e^{-\beta m \boldsymbol{v}^2/2} \int \prod_{j=2}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{q}_j e^{-(\beta/2m)\sum_{j=2}^{N} \boldsymbol{p}_j^2 - \beta \sum_{j=1}^{N} V(\boldsymbol{q}_j)} \\
&\propto e^{-\beta m \boldsymbol{v}^2/2}
\end{aligned}
$$

と書ける。よって $P(\boldsymbol{v}) = Ce^{-\beta m \boldsymbol{v}^2/2}$($C$ は $\boldsymbol{v}$ を含まない定数) と書け、確率の規格化条件より

$$
\begin{aligned}
1 &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{v} P(\boldsymbol{v}) \\
&= C \int \mathrm{d}\boldsymbol{v} e^{-\beta m \boldsymbol{v}^2/2} \\
&= C \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \right)^3
\end{aligned}
$$

であるので、$C = \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \right)^{-3}$ が得られる。これを代入すれば、$V(\boldsymbol{q}_i)$ によらず

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

という分布 (Boltzman 分布) に従う。 □

別解.— 確率 $P(\boldsymbol{v})\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ は、運動量 $\boldsymbol{p}_1$ が $m\boldsymbol{v}$ 近傍の微小空間 $\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1 = m^3\mathrm{d}\boldsymbol{v}_1$ に含まれる確率なので

$$
\begin{aligned}
P(\boldsymbol{v})\mathrm{d}\boldsymbol{v} &= m^3\mathrm{d}\boldsymbol{v}\int\prod_{j=2}^{N}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j\prod_{j=1}^{N}\mathrm{d}\boldsymbol{q}_j\, p(\boldsymbol{p}_1 = m\boldsymbol{v}, \{\boldsymbol{p}_j\}_{j=2}^{N}, \{\boldsymbol{q}_j\}_{j=1}^{N}) \\
&= m^3\mathrm{d}\boldsymbol{v}\frac{e^{-\beta m\boldsymbol{v}^2/2}}{\int\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1 e^{-\beta\boldsymbol{p}_1^2/2m}} \\
&= m^3\mathrm{d}\boldsymbol{v}e^{-\beta m\boldsymbol{v}^2/2}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{-3/2}
\end{aligned}
$$

である。よって、

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

である。 $\square$

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、

$$S(\{p_i\}) = -\sum_{i=1}^{d} p_i \log p_i \tag{28}$$

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

$$D(\{p_i\} \| \{q_i\}) = \sum_i p_i \log \frac{p_i}{q_i} \tag{29}$$

で定める。このとき、$D(\{p_i\} \| \{q_i\}) \geq 0$ 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)。

解答.— 任意の $x \in \mathbb{R}$ に対して $\log x \leq x - 1$ (等号成立は $x = 1$ のみ) であることを用いる。このとき、

$$\begin{aligned} D(\{p_i\} \| \{q_i\}) &= -\sum_i p_i \log \frac{q_i}{p_i} \\ &\geq -\sum_i p_i \cdot \left(\frac{q_i}{p_i} - 1 \right) \\ &= \sum_i q_i - \sum_i p_i \\ &= 0 \end{aligned}$$

であるので、$D(\{p_i\} \| \{q_i\}) \geq 0$ が示される。また、等号成立条件は $q_i / p_i = 1$ が全ての i で成立するときであるが、これは分布 $\{p_i\}$, $\{q_i\}$ が一致するときである。　□

(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)。

解答.— 一様分布における Shannon エントロピーは

$$S(\{p_i^{\mathrm{uni}}\}) = d \times \left(-\frac{1}{2} \log \frac{1}{d} \right) = \log d \tag{30}$$

である。これが全ての確率分布の中で最大であることは、相対エントロピーにおいて $q_i = p_i^{\mathrm{uni}}$ とすることで

$$\begin{aligned} 0 &\leq D(\{p_i\} \| \{p_i^{\mathrm{uni}}\}) && (31) \\ &= \sum_i p_i \log(p_i d) && (32) \\ &= \log d - S(\{p_i\}) && (33) \end{aligned}$$

であることから確かめられる。　□

(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

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)}, \quad Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{34}$$

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。

解答.— Lagrange の未定乗数 λ, κ を用いて、

$$\mathcal{L}(\{p_i\}, \lambda, \kappa) = -\sum_i p_i \ln p_i + \lambda \left(\sum_i p_i - 1 \right) + \kappa \left(\sum_i E_i p_i - E \right)$$

を考える。拘束条件 $\sum_i p_i = 1$, $\sum_i E_i p_i = E$ の下で Shannon エントロピー $\bar{S}$ の極値を与えるような $\{p_i\}$ は、

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} = 0 \quad \left({}^\forall i = 1, 2, \ldots \right), \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \kappa} = 0$$

で指定される。後者 2 つの式は拘束条件そのものである。1 つ目の式を計算すると、

$$\begin{aligned} 0 &= -(\ln p_i + 1) + \lambda + \kappa E_i \\ \Leftrightarrow p_i &= \exp(-1 + \lambda + \kappa E_i) \end{aligned}$$

が得られる。拘束条件 $\sum_i p_i = 1$ より、

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_i \exp(-1 + \lambda + \kappa E_i) \\ &= e^{-1+\lambda} \sum_i e^{\kappa E_i} \end{aligned}$$

であるので、λ を消去すると、

$$p_i = \frac{e^{\kappa E_i}}{\sum_j e^{\kappa E_j}}$$

となる。$\beta = -\kappa$ とおけばカノニカル分布である。

また、Lagrange の未定乗数法ではカノニカル分布が極値を与えることが言えるが、これが実際に最大値を与えることは次のように言える。カノニカル分布 $\{p_i^\beta\}$ に対して、確率保存 $\sum_i p_i = 1$, エネルギー保存 $\sum_i p_i E_i = E$ を満たす任意の分布 $\{p_i\}$ との相対エントロピーの差を考えると、

$$\begin{aligned} D(\{p_i\} \| \{p_i^\beta\}) &= -S(\{p_i\}) - \sum_i p_i \log \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} && (35) \\ &= -S(\{p_i\}) + \beta \sum_i p_i E_i + (\log Z) \sum_i p_i && (36) \\ &= -S(\{p_i\}) + \beta E + \log Z && (37) \end{aligned}$$

である。ここで、カノニカル分布 $\{p_i^\beta\}$ における Shannon エントロピーは

$$\begin{aligned} S(\{p_i^\beta\}) &= -\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \log \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} && (38) \\ &= \log Z(\beta) \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} + \beta \sum_i E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} && (39) \\ &= \log Z(\beta) + \beta E && (40) \end{aligned}$$

である。故に、$S(\{p_i^\beta\}) - S(\{p_i\}) = D(\{p_i\}\|\{p_i^\beta\}) \geq 0$ となり、確かにカノニカル分布が制約条件下での最大 Shannon エントロピーを与える。

最後に、一様分布との相対エントロピーは

$$D(\{p_i\}|\{p_i^{\mathrm{uni}}\}) = \log d - S(\{p_i\})$$

で与えられ、Shannon エントロピー $S(\{p_i\})$ が最大のときに最小となる。すなわち、カノニカル分布 $\{p_i^\beta\}$ はエネルギー保存の制約条件下では最も一様分布 (ミクロカノニカル分布) に近い分布であると言える。 $\square$