2023 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; 5/22 13:00 (前半クラス), 5/15 13:00 (後半クラス)

I　カノニカル分布

I.1　カノニカル分布の導出

ある孤立量子系を注目している部分 (系 A) とそれ以外 (系 B) に分ける。両者は弱く相互作用しており、系 B (熱浴) は系 A に比べて非常に大きいものとする。この孤立系の状態 (i,j) は系 A の状態 i と系 B の状態 j で指定され、そのエネルギー E は系 A と系 B のエネルギー E^A, E^B を用いて $E = E^A + E^B$ と書ける。

(1) 系 B がエネルギー E 以下を持つ状態の数を $\Omega_B(E)$ とする。この孤立系全体のエネルギー E が $U - \delta V_B < E < U$ (V_B は系 B の体積, δ は正の微少量) の範囲内にあるとしてミクロカノニカル分布を適用する。このとき、系 A が状態 i (この状態のエネルギーを E_i^A とする) である確率 p_i を $\Omega_B(U)$ を用いて表せ。

(2) N_B を系 B に含まれる粒子数としたとき $u = V/V_B$, $\rho = N_B/V_B$ に関する微分可能関数 $\sigma(u,\rho)$ が存在し、$\Omega_B(U) = \exp(V_B\sigma(u,\rho) + o_{V_B}(u,\rho))$ と書けると仮定する。ただし、$o_{V_B}(u,\rho)$ は $\lim_{V_B\to\infty} o_{V_B}(u,\rho)/V_B = 0$, $\sigma(u,\rho)$ は $\frac{\partial\sigma}{\partial u} > 0$ を満たす関数である。このとき、V_B が大きい極限で

$$p_i = \frac{e^{-\beta(u,\rho)E_i^A}}{\sum_j e^{-\beta(u,\sigma)E_j^A}}, \quad \left(\beta(u,\rho) = \frac{\partial}{\partial u}\sigma(u,\rho)\right)$$

となることを示せ。

I.2　物理量, 自由エネルギー

今見たように、熱浴のエネルギー密度 u や粒子密度 ρ は $\beta(u,\rho)$ を通してのみ p_i に現れ、p_i は熱浴の逆温度 $\beta = (k_B T)^{-1}$ のみの関数となる。このとき、$p_i(\beta)$ をカノニカル分布、また規格化定数 $Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i^A}$ を分配関数と呼ぶ。(以下、E_i^A を単に E_i と書く。)

(1) 逆温度 β のカノニカル分布におけるエネルギー期待値 $\langle H\rangle$ および比熱 C を $Z(\beta)$ を用いて表せ。またエネルギーの分散 $\langle (H - \langle H\rangle)^2\rangle$ と比熱との関係を求めよ。

(2) 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 ($\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \sum_i x_i \mathrm{d}X_i$)。$F[T;\{X_i\}]$ と分配関数 $Z(\beta;\{X_i\})$ が

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

の関係で結ばれることを、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 $F[T;\{X_i\}]$ が以下の 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 $F[X_i]$ が

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

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 調和振動子

(1) 振動数 ω を持つ N 個の独立な量子調和振動子からなる系のエネルギー固有値は $E = \sum_{i=1}^{N} \hbar\omega_i(n_i + 1/2)$ (n_i は非負の整数) で与えられる。この系が逆温度 β の平衡状態にあるとしてカノニカル分布で取り扱い、分配関数 $Z(\beta)$、エネルギー期待値 $\langle H \rangle$ および比熱 $C(T)$ を求めよ。

(2) 様々な固有振動数 ω_i を持つ $3N$ 個の量子調和振動子系を考える。ω_i の分布が $g(\omega)\mathrm{d}\omega = (9N/\omega_D^3)\omega^2 \mathrm{d}\omega$ $(\omega < \omega_D)$ で与えられるとき、この系の比熱 $C(T)$ が低温極限で $C(T) \propto T^3$、高温極限で $C = \text{定数}$ となることを示せ (ω_D は Debye 振動数と呼ばれる)。

III 常磁性

(1) 1 つのスピン $(S = 1/2)$ が磁場 H 中に置かれた時の固有値は $E_\sigma = -\mu_0 H \sigma$ $(\sigma = \pm 1)$ である。相互作用のない N スピン系が逆温度 β の平衡状態にあるとき、この系の分配関数 $Z(\beta)$ を求めよ。

(2) 磁化 $m = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \mu_0 \sigma_i$ の期待値 $\langle m \rangle$ および分散 $\langle (m - \langle m \rangle)^2 \rangle$ を求めよ。また、磁化率 $\chi = \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial H}$ を計算し、分散 $\langle (m - \langle m \rangle)^2 \rangle$ との関係を調べよ。

IV 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

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

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、エネルギーの平均値 $\langle H \rangle$、および比熱 $C(T)$ を求めよ。

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

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

(3) 粒子 i に働く力 $\boldsymbol{F}_i$ は $\boldsymbol{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{q}_i}$ である。箱の壁面において $V(\boldsymbol{q}_i) \to \infty$ であるとして、以下の等式 (ビリアル定理) を導け。

$$-\frac{1}{2}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \right\rangle = \frac{3}{2} N \beta^{-1}.$$

V　カノニカル分布のエントロピー

一般に、系がある状態 i にある確率を p_i としたとき、この分布に対する Shannon エントロピー $\bar{S}$ が $\bar{S} = -k_B \sum_i \ln p_i$ で定義される。規格化条件 $\sum_i p_i = 1$ および系のエネルギーが一定という拘束条件 $\sum_i E_i p_i = E$ の下で Shannon エントロピーを最大化するような確率分布が、カノニカル分布であることを示せ。(Hint: Lagrange の未定乗数法を用いると良い。)