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

I カノニカル分布

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。

解答.— 系 A がエネルギー E_i^A を持つ時、系 B はエネルギー $E - E_i^A$ を持ち、その確率 p_i はその時に可能な B の状態数に比例する。$E \in (U - \delta V_B, U)$ の時、B の取りうるエネルギー値の範囲は $(U - E_i^A - \delta V_B, U - E_i^A)$ であるので、

$$p_i = C\left(\Omega_B(U - E_i^A) - \Omega_B(U - E_i^A - \delta V_B)\right), \quad C\text{: 定数}$$

となる。規格化条件 $\sum_i p_i = 1$ より定数 C を消去すると、

$$p_i = \frac{\Omega_B(U - E_i^A) - \Omega_B(U - E_i^A - \delta V_B)}{\sum_j \left\{\Omega_B(U - E_j^A) - \Omega_B(U - E_j^A - \delta V_B)\right\}}$$

である。

(2) N_B を系 B に含まれる粒子数としたとき $u = U/V_B$, $\rho = N_B/V_B$ 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。

解答.— 仮定より、$V_B \to \infty$ で $E_i^A/V_B \to 0$ であり

$$\begin{aligned}
\Omega_B(U - E_i^A) &= \exp\left(V_B\sigma(u - E_i^A/V_B, \rho) + o_{V_B}(u - E_i^A/V_B, \rho)\right) \\
&= \exp\left(V_B\sigma(u, \rho) + V_B(-E_i^A/V_B)\frac{\partial\sigma}{\partial u} + o_{V_B}(u, \rho)\right) \\
&= \exp\left(V_B\sigma(u, \rho) - \beta(u, \rho)E_i^A + o_{V_B}(u, \rho)\right)
\end{aligned}$$

となる。同じように $\Omega_B(U-E_i^A-\delta V_B)$ を計算すると、

$$
\begin{aligned}
p_i &= \frac{e^{V_B\sigma(u,\rho)-\beta(u,\rho)E_i^A+o_{V_B}(u,\rho)}-e^{V_B\sigma(u,\rho)-\beta(u,\rho)(E_i^A+\delta V_B)+o_{V_B}(u,\rho)}}{\sum_j e^{V_B\sigma(u,\rho)-\beta(u,\rho)E_j^A+o_{V_B}(u,\rho)}-e^{V_B\sigma(u,\rho)-\beta(u,\rho)(E_j^A+\delta V_B)+o_{V_B}(u,\rho)}} \\
&\to \frac{e^{-\beta(u,\rho)E_i^A}}{\sum_j e^{-\beta(u,\sigma)E_j^A}} \qquad (V_B\to\infty)
\end{aligned}
$$

である ($e^{V_B\sigma}$ は約分で消えて、分母分子の第 2 項は $e^{-\beta\delta V_B}\to 0$ により消える)。

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 $\beta=(k_BT)^{-1}$ 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。

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

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

である。

また、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、比熱 C と関係する。

(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。
(2-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。

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

解答.—

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

(2-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)。

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

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

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　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 $E=\sum_{i=1}^{N}\hbar\omega(n_i+1/2)$ (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。

解答.— 分配関数は

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_{n_1=0}^{\infty}\dots\sum_{n_N=0}^{\infty}\exp\left(-\beta\sum_{i=1}^{N}\hbar\omega(n_i+1/2)\right) \\ &= \left(\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}\right)^N \\ &= \left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right)^N \\ &= 2^{-N}\sinh^{-N}(\beta\hbar\omega/2) \end{aligned}$$

である。

エネルギー期待値は、

$$\begin{aligned} \langle H\rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(\beta) \\ &= N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\sinh(\beta\hbar\omega/2) \\ &= \frac{N\hbar\omega}{2}\tanh^{-1}(\beta\hbar\omega/2) \end{aligned}$$

である。

比熱は、

$$\begin{aligned} C(T) &= \frac{\mathrm{d}\langle H\rangle}{\mathrm{d}T} \\ &= -\frac{1}{k_BT^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\langle H\rangle \\ &= \frac{1}{k_BT^2}\frac{N\hbar\omega}{2}\sinh^{-2}(\beta\hbar\omega/2)\frac{\hbar\omega}{2} \\ &= Nk_B\left(\frac{\beta\hbar\omega/2}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)}\right)^2 \end{aligned}$$

となる。

(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 $C =$ 定数 となることを示せ (ω_D は Debye 振動数と呼ばれる)。

解答.— (1) より、振動数 ω の振動数を持つ振動子の 1 個あたりの比熱への寄与は

$$k_B \left(\frac{\beta\hbar\omega/2}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)} \right)^2$$

で与えられる。周波数区間 $[\omega, \omega + \mathrm{d}\omega]$ に $g(\omega)\mathrm{d}\omega$ 個の振動子があるので、比熱は

$$\begin{aligned} C(T) &= \int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\beta\hbar\omega/2}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)} \right)^2 g(\omega)\mathrm{d}\omega \\ &= \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\beta\hbar\omega/2}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)} \right)^2 \omega^2\mathrm{d}\omega \\ &= \frac{9Nk_B}{4(\beta\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^4}{\sinh^2(x/2)}\mathrm{d}x \end{aligned}$$

である。

低温極限 $(\beta \to \infty)$ の場合、定積分の積分範囲が β に依存しない定数となって

$$\begin{aligned} C(T) &\sim \frac{9Nk_B}{4(\beta\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^4}{\sinh^2(x/2)}\mathrm{d}x \\ &\propto \beta^{-3} \end{aligned}$$

となる。故に、$C(T) \propto T^3$ である。

一方で、高温極限 $(\beta \to +0)$ では $\sinh x \sim x$ $(x \to 0)$ を用いると

$$\begin{aligned} C(T) &\sim \frac{9Nk_B}{4(\beta\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} 4x^2\mathrm{d}x \\ &= \frac{9Nk_B}{4(\beta\hbar\omega_D)^3} \times \frac{4}{3}(\beta\hbar\omega_D)^3 \\ &= 3Nk_B \end{aligned}$$

より温度に依存しない定数となる。

注釈.— これは Einstein 比熱と呼ばれ、3 次元の金属の比熱を計算するためのモデルとなっている。また、高温極限では、独立な $3N$ この古典調和振動子からなる統計力学模型 (Debye 模型) の結果を再現する。

注釈 2.— 低温極限で現れる定積分

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4}{\sinh^2(x/2)}\mathrm{d}x = 4\int_0^{\infty} \mathrm{d}x \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \tag{1}$$

は解析的に計算可能である。具体的には $\alpha > 1$ として

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^\alpha e^x}{(e^x-1)^2} &= \left[-\frac{x^\alpha}{e^x-1}\right]_0^\infty + \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{\alpha x^{\alpha-1}}{e^x-1}\mathrm{d}x && (2)\\
&= \alpha \int_0^\infty x^{\alpha-1}\sum_{n=1}^\infty e^{-nx}\mathrm{d}x && (3)\\
&= \alpha \sum_{n=1}^\infty n^{-\alpha}\int_0^\infty \mathrm{d}y y^{\alpha-1}e^{-y} && (4)\\
&= \alpha\zeta(\alpha)\Gamma(\alpha) && (5)
\end{aligned}$$

である。よって低温極限における比熱は

$$C(T) \sim \frac{9Nk_B}{4(\beta\hbar\omega_D)^3} \times 16\zeta(4)\Gamma(4) = \frac{12\pi^4}{5(\beta\hbar\omega_D)^3}Nk_B \tag{6}$$

である。なお、$\zeta(4) = \pi^4/90$, $\Gamma(4) = 6$ である。

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。

解答.— 分配関数は

$$\begin{aligned}
Z(\beta) &= \sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\exp\left(-\beta\sum_{i=1}^N(-\mu_0 H\sigma_i)\right)\\
&= \left(\sum_{\sigma=\pm1} e^{\beta\mu_0 H\sigma}\right)^N\\
&= 2^N\cosh^N(\beta\mu_0 H)
\end{aligned}$$

となる。

(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。

解答.— 磁化 m の期待値は

$$\begin{aligned}
\langle m\rangle &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^N \mu_0\langle\sigma_i\rangle\\
&= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^N \mu_0 \frac{\sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\sigma_i\exp\left(-\beta\sum_{j=1}^N(-\mu_0 H\sigma_j)\right)}{\sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\exp\left(-\beta\sum_{j=1}^N(-\mu_0 H\sigma_j)\right)}\\
&= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^N \mu_0\frac{\sum_{\sigma_i=\pm1}\sigma_i e^{\beta\mu_0 H\sigma_i}}{\sum_{\sigma_i=\pm1}e^{\beta\mu_0 H\sigma_i}}\\
&= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^N \mu_0\tanh(\beta\mu_0 H)\\
&= \mu_0\tanh(\beta\mu_0 H)
\end{aligned}$$

となる。

次に、分散 $\langle (m-\langle m\rangle)^2\rangle = \langle m^2\rangle - \langle m\rangle^2$ を計算するために

$$\langle m^2\rangle = \left\langle \left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\mu_0\sigma_i\right)^2\right\rangle = \frac{\mu_0^2}{N^2}\sum_{i,j=1}^{N}\langle\sigma_i\sigma_j\rangle$$

を考えよう。$i=j$ の時、$\langle\sigma_i\sigma_j\rangle = \langle\sigma_i^2\rangle = \langle 1\rangle = 1$ である。一方で、$i\neq j$ の時は、

$$\begin{aligned}
\langle\sigma_i\sigma_j\rangle &= \frac{\sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\sigma_i\sigma_j\exp\left(-\beta\sum_{k=1}^{N}(-\mu_0 H\sigma_k)\right)}{\sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\exp\left(-\beta\sum_{k=1}^{N}(-\mu_0 H\sigma_k)\right)} \\
&= \frac{\sum_{\sigma_i=\pm1}\sigma_i e^{\beta\mu_0 H\sigma_i}}{\sum_{\sigma_i=\pm1}e^{\beta\mu_0 H\sigma_i}}\cdot\frac{\sum_{\sigma_j=\pm1}\sigma_j e^{\beta\mu_0 H\sigma_j}}{\sum_{\sigma_j=\pm1}e^{\beta\mu_0 H\sigma_j}} \\
&= \tanh^2(\beta\mu_0 H)
\end{aligned}$$

である。従って、

$$\begin{aligned}
\langle m^2\rangle &= \frac{\mu_0^2}{N^2}\left(N\times 1 + (N^2-N)\times\tanh^2(\beta\mu_0 H)\right) \\
&= \frac{\mu_0^2}{N}\cosh^{-2}(\beta\mu_0 H) + \mu_0^2\tanh^2(\beta\mu_0 H)
\end{aligned}$$

である。故に、分散は

$$\langle (m-\langle m\rangle)^2\rangle = \langle m^2\rangle - \langle m\rangle^2 = \frac{\mu_0^2}{N}\cosh^{-2}(\beta\mu_0 H)$$

で与えられる。

さらに磁化率 χ は

$$\begin{aligned}
\chi &= \frac{\partial}{\partial H}\langle m\rangle \\
&= \beta\mu_0^2\cosh^{-2}(\beta\mu_0 H) \\
&= N\beta^{-1}\langle (m-\langle m\rangle)^2\rangle
\end{aligned}$$

によって、分散と関係づけられる。

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

$$p(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\}) = \frac{e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})}}{\int\prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j\mathrm{d}\boldsymbol{q}_j e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_j\},\{\boldsymbol{q}_j\})}}、$$

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

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、エネルギーの平均値 $\langle H\rangle$、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、

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

である。比熱 $C(T)$ は

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

である。

(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。

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

解答.— 分布 $P(\boldsymbol{v})$ は、ある i 番目の粒子が $\boldsymbol{p}_i=m\boldsymbol{v}$ を取る確率である (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)。

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

と書ける。ただし、C は $\boldsymbol{v}$ を含まない定数である。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。

(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。

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

解答.— 左辺に含まれる各期待値を計算すると、

$$
\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{q}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \rangle &= -\int \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{q}_j \, p(\{\boldsymbol{p}_i\}, \{\boldsymbol{q}_i\}) \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{q}_i} \\
&= -\frac{\int \prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \mathrm{d}\boldsymbol{q}_j e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\}, \{\boldsymbol{q}_i\})} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{q}_i}}{\int \prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \mathrm{d}\boldsymbol{q}_j e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\}, \{\boldsymbol{q}_i\})}}
\end{aligned}
$$

である。ここで、分子

$$
\begin{aligned}
A(\beta) &\equiv \int \prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \mathrm{d}\boldsymbol{q}_j e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\}, \{\boldsymbol{q}_i\})} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{q}_i} \\
&= -\beta^{-1} \int \prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \mathrm{d}\boldsymbol{q}_j \left(\boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_i} e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\}, \{\boldsymbol{q}_i\})} \right)
\end{aligned}
$$

に対して、積分変数 $\boldsymbol{q}_i$ に関する部分積分を実行すると

$$
\begin{aligned}
A(\beta) &= -\beta^{-1} \int \prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \prod_{j \neq i} \mathrm{d}\boldsymbol{q}_j \left(\int_{\text{壁面}} \mathrm{d}\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{q}_i e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\}, \{\boldsymbol{q}_i\})} - \int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_i e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\}, \{\boldsymbol{q}_i\})} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_i} \cdot \boldsymbol{q}_i \right) \\
&= 3\beta^{-1} \int \prod_j \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \mathrm{d}\boldsymbol{q}_j e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\}, \{\boldsymbol{q}_i\})} \qquad (\text{壁面で } V \to \infty \text{ より第1項はゼロ})
\end{aligned}
$$

が得られる。$\langle \boldsymbol{q}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \rangle = -3\beta^{-1}$ となるので、ビリアル定理

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

が導かれる。

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 $\bar{S} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ 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。)

解答.— Lagrange の未定乗数 λ, κ を用いて、

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

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、

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

が得られる。拘束条件 $\sum_i p_i = 1$ より、

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

であるので、λ を消去すると、

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

となる。次に拘束条件 $\sum_i E_i p_i = E$ を考えると、

$$\frac{\sum_i E_i e^{\kappa E_i/k_B}}{\sum_j e^{\kappa E_j/k_B}} = E$$

である。左辺は κ に関して単調増加な関数で $\kappa \to -\infty$ で $\min_i E_i$ を取り、$\kappa \to \infty$ で $\max_i E_i$ を取る。故に、エネルギー E が $\min_i E_i < E < \max_i E_i$ ならば拘束条件を満たす定数 κ がただ一つ存在し、これを $\kappa = -1/T$ とおくとカノニカル分布

$$p_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}$$

が得られる。

従って、確率保存・エネルギー保存の下で Shannon エントロピーの極値を与える分布はカノニカル分布である。この時の Shannon entropy は、特定の状態に局在した時のそれよりも明らかに大きいので極大値である。以上から、カノニカル分布が拘束条件のもとで Shannon エントロピーを最大にする分布である。

注釈 1.— エネルギー期待値の κ に対する単調性は

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial\kappa}\left(\frac{\sum_i E_i e^{\kappa E_i/k_B}}{\sum_j e^{\kappa E_j/k_B}}\right) &= \frac{\sum_i (E_i/k_B)E_i e^{\kappa E_i/k_B}\sum_j e^{\kappa E_j/k_B} - \sum_i E_i e^{\kappa E_i/k_B}\sum_j (E_j/k_B)e^{\kappa E_j/k_B}}{\left(\sum_j e^{\kappa E_j/k_B}\right)^2} \\
&= k_B^{-1}(\langle E_i^2\rangle - \langle E_i\rangle^2) \\
&> 0 \qquad (\text{ただし、}|\kappa| < \infty \text{ かつ、}\{E_i\} \text{ が単一の値でないとする})
\end{aligned}$$

より確認される。

注釈 2.— 状態の個数 (= インデックス i の個数) を D とすると、$E = (1/D)\sum_{i=1}^{D} E_i \equiv \bar{E}$ (全状態の平均エネルギー) の時 $\kappa = 0$ が解となる。故に、$\min_i E_i < E \leq \bar{E}$ の時に $\kappa \leq 0$ が解となり、$\bar{E} \leq E < \max_i E_i$ の時に $\kappa \geq 0$ が解となる。$\kappa = -1/T$ より、熱平衡状態に対応する分布を与えるのは $T \geq 0$ となる前者の場合 ($\min_i E_i < E \leq \bar{E}$) である。後者の場合は、反転分布を与える。

注釈 3.— Shannon entropy $S(p)$ は、確率分布が一様 $p_i = 1/d$ $(i = 1, 2, \ldots, d)$ の時に最大値 $\log d$ をとり、どれか一つの状態にのみ局在している (どれか一つの i について $p_i = 1$) 時に最小値 0 を取る。故に、Shannon entropy が大きいほど一様分布に近いと言える。カノニカル分布は、エネルギー保存の拘束条件を満たす中で最も一様分布に近い状態。

注釈 4.— より一様分布への近さを厳密に表現するならば、相対エントロピー

$$D(p\|q) = \sum_i p_i \log p_i - \sum_i p_i \log q_i \tag{7}$$

を導入する。対数関数の上凸性より、$D(p\|q) \geq 0$ であり等号成立は 2 つの分布 p, q が等しい時のみ達成される。すなわち、相対エントロピーは 2 つの確率分布 p, q の近さを表す尺度と言える (ただし対称律 $D(p\|q) = D(q\|p)$ を満たさないので距離ではない)。q を一様分布 q_{uniform} としたときの、相対エントロピーは

$$D(p\|q_{\mathrm{uniform}}) = \sum_i p_i \log p_i - \sum_i p_i \log(1/d) = -S(p) + \log d \tag{8}$$

である。故に、分布 p の Shannon entropy が大きいほど一様分布 q_{uniform} に近いことがわかる。

注釈 5(厳密な最大性).— 熱平衡分布 $p_i^{\beta} = e^{-\beta E_i}/Z$ における Shannon entropy は

$$\begin{aligned}
S(p^{\beta}) &= -\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\log\frac{e^{-\beta E_i}}{Z} && (9)\\
&= \log Z \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} + \beta\sum_i E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} && (10)\\
&= \log Z + \beta E && (11)
\end{aligned}$$

である。一方で、任意のエネルギー保存 $\sum_i p_i E_i = E$ を満たす確率分布 p に対して、カノニカル分布との相対エントロピーは

$$\begin{aligned}
D(p\|p^{\beta}) &= -S(p) - \sum_i p_i \log\frac{e^{-\beta E_i}}{Z} && (12)\\
&= -S(p) + \beta\sum_i p_i E_i + (\log Z)\sum_i p_i && (13)\\
&= -S(p) + \beta E + \log Z && (14)\\
&= -S(p) + S(p^{\beta}) && (15)
\end{aligned}$$

となる。相対エントロピーの非負性より、$S(p^\beta) \geq S(p)$ となり確かにカノニカル分布が最大の Shannon エントロピーを与えていることが言える。