

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; 5/15 13:00 (前半クラス), 5/8 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 $u = U/V_B, \rho = N_B/V_B$ 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 $\lim_{V_B \rightarrow \infty} o_{V_B}(u, \rho)/V_B = 0, \sigma(u, \rho)$ 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

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

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 ($dF = -SdT + \sum_i x_i dX_i$)。 $F[T; \{X_i\}]$ 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 $(T; X_i) \rightarrow (T; X_i + \Delta X_i)$ 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 $g(\omega)d\omega = (9N/\omega_D^3)\omega^2 d\omega$ ($\omega < \omega_D$) 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 $\langle (m - \langle m \rangle)^2 \rangle$ との関係調べよ。

IV 古典気体

体積 V の箱の中にある古典的 Hamiltonian $H(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{q}_i\}) = \sum_{i=1}^N (\mathbf{p}_i^2/2m + V(\mathbf{q}_i))$ 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 $(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{q}_i\})$ が出現する確率 $p(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{q}_i\})$ 、および分配関数 $Z(\beta)$ は

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

$$Z(\beta) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_g d\mathbf{p}_g d\mathbf{q}_g e^{-\beta H(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{q}_i\})}$$

で与えられる。

- (1) $V(\mathbf{q}_i) = 0$ ($i = 1, 2, \dots, N$) 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 $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ の分布 $P(\mathbf{v})$ が、 $V(\mathbf{q}_i)$ によらず次の式で表されることを示せ。

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

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

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

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。)