統計力学 1 第 8 回練習問題

1. Ising 模型の真の平衡状態を表す確率分布 $p(\{s_i\})$ に対して、独立性を仮定した近似分布 $\tilde{p}(\{s_i\}) = \prod_i \tilde{p}(s_i)$ を導出したい。
   この際 $p(\{s_i\})$ と $\tilde{p}(\{s_i\})$ は分布としてできるだけ近くなっていて欲しいので、確率分布における (擬) 距離である Kullback-Leibler divergence
   $$D_{KL}(\tilde{p}|p) = \sum_{\{s_i\}} \tilde{p}(\{s_i\})\log[\tilde{p}(\{s_i\})/p(\{s_i\})]$$
   を $\sum_{s_i} \tilde{p}(s_i) = 1$ の制約下で最小化する事を考える。$p(\{s_i\})$ は Ising 模型の Hamiltonian
   $$H = -J\sum_{<i,j>} s_i s_j - h\sum_i s_i$$
   が与えるカノニカル分布であるとして、近似分布 $\tilde{p}(s_i)$ を site j のスピンの期待値 $< s_j >$ を用いて表せ。またそこから $< s_i >=< s_j >$ として、$< s_i >$ が満たすべき式を求めよ。(これは平均場近似で求めた式と一致する)

2. (挑戦問題) ポリマー系が示すゴム弾性はエントロピーからの寄与とエネルギーからの寄与に分解できる。これまでエネルギーからの寄与はエントロピーからの寄与に比べ無視できるとされていた。(授業で用いた模型はこの立場)
   近年 (2021 年) ある種のポリマーにおいてはこのエネルギーからの寄与がそれなりにあり、しかも負の寄与を持つ事がわかった。これを説明するために今年の 4 月に arXiv に公開された論文 (arXiv:2404.06885) に沿って、以下のモデルを考えてみよう。
   $$H(\{s_i\}) = \epsilon\sum_i^{n-1} \frac{1 - s_i s_{i+1}}{2} - f_{ex} a\sum_i s_i$$
   s_i は各ポリマーが連結部分から右に伸びていれば $+1$, 左に伸びていれば -1 の値を取るものとする。
   逆温度が β の時のこの系の分配関数を $Z(\beta, f_{ex}, n)$ として
   $$\lim_{n\to\infty} \beta g = -\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n}\log Z(\beta, f_{ex}, n)$$
   を、転送行列の方法を用いて求めよ。

3. (2) において、$< X >= a < \sum_i s_i >$ として
   $$x = \lim_{n\to\infty} \frac{< X >}{n}$$
   を計算して、f_{ex} と x の関係式を導け。さらにゴム弾性係数 $k = \partial f_{ex}/\partial x$ を β, a, x, ϵ を用いて表せ。

4. 自由エネルギー $F = U - TS$ と考えるとエントロピーからのゴム弾性の寄与 k_S は

$$k_S = -T\frac{\partial^2 S}{\partial < X >^2} = T\frac{\partial^2}{\partial < X >^2}\frac{\partial F}{\partial T} = T\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial^2 F}{\partial < X >^2} = T\frac{\partial k}{\partial T}\cancel{k = k_U + k_S}$$

と書ける。簡単のため $x = 0$ の場合を考え、エントロピーからの寄与 k_S とエネルギーからの寄与 $k_U = k - k_S$ を求め、$k_U < 0$ である事を確かめよ。

$, \; k = k_u + k_s$

(1) $\tilde{p}(\{S_i\}) = \prod_i \tilde{p}(S_i)$ として.

$$D_{KL}(\tilde{p}|p) = \sum_{\{S_i\}} \tilde{p}(\{S_i\}) \ln[\tilde{p}(\{S_i\})/p(\{S_i\})] \quad \text{—①}$$

・ $$\sum_{\{S_i\}} \tilde{p}(\{S_i\}) \ln \tilde{p}(\{S_i\}) = \sum_{\{S_i\}} \left(\prod_i \tilde{p}(S_i)\right)\left(\sum_j \ln \tilde{p}(S_j)\right)$$

$$= \sum_i \sum_{S_i} \tilde{p}(S_i) \ln \tilde{p}(S_i)$$

・ $$-\sum_{\{S_i\}} \tilde{p}(\{S_i\}) \ln p(\{S_i\}) = \sum_{\{S_i\}} \left(\prod_i \tilde{p}(S_i)\right)\left[\beta\left\{-J\sum_{\langle i,j\rangle} S_iS_j - h\sum_i S_i\right\}\right] + \ln Z$$

$$= -\beta \sum_i \sum_{S_i} \tilde{p}(S_i)\left(J\sum_{\langle j\rangle}\langle S_j\rangle + h\right) S_i + \ln Z$$

ここで $\sum_j \tilde{p}(S_j) S_j = \langle S_j\rangle$ とおいた.

Lagrange 関数

$$\tilde{D}_{KL}(\tilde{p}|p) = D_{KL}(\tilde{p}|p) + \sum_i \lambda_i\left(1 - \sum_{S_i} \tilde{p}(S_i)\right)$$

について.

$$\frac{\delta \tilde{D}_{KL}}{\delta \tilde{p}(S_i)} = 0 \Rightarrow -\beta\left(J\sum_{\langle j\rangle}\langle S_j\rangle + h\right)S_i + \ln p(S_i) + 1 - \lambda_i = 0$$

$$\Rightarrow \tilde{p}(S_i) = \exp\left[-\beta\left(-J\sum_{\langle j\rangle}\langle S_j\rangle - h\right)S_i\right] / e^{1-\lambda_i}$$

$$\hat{H}_i = \left(-J\sum_{\langle j\rangle}\langle S_j\rangle - h\right)$$ とおけば $\sum_{S_i} \tilde{p}(S_i) = 1$ より

$$\tilde{p}(S_i) = e^{-\beta \hat{H} s_i} / \left(e^{-\frac{\beta H_i}{2}} + e^{\frac{\beta H_i}{2}}\right)$$

$$\Rightarrow \langle S_i\rangle = \frac{1}{2}\tanh\left(-\frac{\beta H_i}{2}\right) = \frac{1}{2}\tanh\left[\frac{\beta}{2}\left(J\sum_{\langle j\rangle}\langle S_j\rangle + h\right)\right]$$

より $\langle S_i\rangle = \langle S_j\rangle$ とすれば平均場近似によって得られた式と等価

(2) $\begin{cases} \mathcal{H}(\{\sigma_i\};f_{ex}) = \mathcal{H}_0(\{\sigma_i\}) - f_{ex}\, a \sum_i \sigma_i & (\sigma_i = \pm 1) \\ \mathcal{H}_0(\{\sigma_i\}) = \varepsilon \sum_{i=1}^{n-1} (1-\sigma_i \sigma_{i+1})/2 \end{cases}$

として $\mathcal{H}(\{\sigma_i\}, f_{ex})$ による分配関数を計算したい.

転送行列.

$$\hat{T}_{i,i+1} = \begin{array}{c|cc} & \uparrow & \downarrow \\ \uparrow & e^{\beta f_{ex} a} & e^{-\beta\varepsilon} \\ \downarrow & e^{-\beta\varepsilon} & e^{-\beta f_{ex} a} \end{array}, \quad v = \begin{pmatrix} e^{\beta f_{ex} a/2} \\ e^{-\beta f_{ex} a/2} \end{pmatrix}$$

$$T = \cosh(\beta f_{ex} a)\,\sigma^0 + e^{-\beta\varepsilon}\sigma^x + \sinh(\beta f_{ex} a)\,\sigma^z \text{ より}$$

$$\lambda_\pm = \cosh(\beta f_{ex} a) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta f_{ex} a) + e^{-2\beta\varepsilon}}$$

として

$$Z = v^T \cdot T^{n-1} \cdot v$$

$$\beta f = \lim_{n\to\infty} \frac{1}{n} \beta F = -\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n} \ln Z$$

$$= -\ln \lambda_+ = -\ln\left[\cosh(\beta f_{ex} a) + \sqrt{\sinh^2(\beta f_{ex} a) + e^{-2\beta\varepsilon}}\right]$$

(3) $\langle X \rangle = a \sum_i \langle \sigma_i \rangle$

$$x = \lim_{n\to\infty} \frac{\langle X \rangle}{n} = \frac{\partial f}{\partial(-f_{ex})} = a \frac{\sinh(\beta f_{ex} a) + \frac{\sinh(\beta f_{ex} a)\cosh(\beta f_{ex} a)}{\sqrt{}}}{\lambda_+}$$

$$= a \frac{\sinh(\beta f_{ex} a)}{\sqrt{\sinh^2(\beta f_{ex} a) + e^{-2\beta\varepsilon}}} \,_{//}$$

他の,使いやすい形として. $\tilde{x} = \frac{x}{a}$ として

$$\sqrt{1-\tilde{x}^2} = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{\sqrt{\cdots}} \text{ より } \frac{\tilde{x}}{\sqrt{1-\tilde{x}^2}} = e^{\beta\varepsilon}\sinh(\beta f_{ex} a) \,_{//} \quad ①$$

さらに ① を両辺 $\tilde{x}$ で微分すると

$$e^{\beta\varepsilon}\cosh(\beta f_{ex} a)\frac{\partial f_{ex}}{\partial\tilde{x}}\cdot\beta a = \{(1-\tilde{x}^2)+\tilde{x}^2\}/(1-\tilde{x}^2)^{\frac{3}{2}} = (1-\tilde{x}^2)^{-\frac{3}{2}}$$

また $\cosh(\beta f_{ex} a) = \sqrt{1+\sinh^2(\beta f_{ex} a)} = \sqrt{1+\frac{\tilde{x}^2}{1-\tilde{x}^2}e^{-2\beta\varepsilon}}$

$$= \frac{1}{\sqrt{1-\tilde{x}^2}}\sqrt{1+(e^{-2\beta\varepsilon}-1)\tilde{x}^2}$$

$$k = \frac{\partial f_{ex}}{\partial\langle x\rangle} = \frac{1}{na}\frac{\partial f_{ex}}{\partial\tilde{x}} = \frac{1}{\beta n a^2}\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{(1-\tilde{x}^2)}\frac{1}{\sqrt{1+(e^{-2\beta\varepsilon}-1)\tilde{x}^2}} \;//$$

(4) $\tilde{x}=0$ として $k = \dfrac{e^{-\beta\varepsilon}}{\beta a^2}$.

$$k_s = T\frac{\partial k}{\partial T} = \frac{1}{k_B\beta}\frac{\partial\beta}{\partial T}\frac{\partial k}{\partial\beta} = -\beta\frac{\partial k}{\partial\beta} = (\beta\varepsilon+1)k = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{n\beta a^2}(\beta\varepsilon+1)$$

$$k_u = k - k_s = -\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{n\beta a^2}\beta\varepsilon < 0. \;//$$