統計力学Ⅰ　第１回確認テスト(確率・統計)

氏名：

学籍番号：

問１．　１～６の目が等確率で出るサイコロを振る。

(１)　この時出る目の期待値と分散を求めよ。

(2)　２回振った平均の目の期待値と分散を求めよ

(1) $\dfrac{1+2+\cdots+6}{6} = \dfrac{21}{6} = \dfrac{7}{2}$

$$V[X] = E[X^2] - (E[X])^2 = \frac{1+4+9+16+25+36}{6} - \frac{49}{4}$$

$$= \frac{91}{6} - \frac{49}{4} = \frac{182-147}{12} = \frac{35}{12}$$

期待値：$\frac{7}{2}$，分散：$\frac{35}{12}$

(2) $\dfrac{35}{12} \times \dfrac{1}{2} = \dfrac{35}{24}$

期待値：$\frac{7}{2}$，分散：$\frac{35}{24}$

問２．　確率変数Xに対して期待値μ,分散σ^2を与える Gauss 分布$N(\mu,\sigma^2)$のモーメント生成関数を求めよ。またモーメント法により$E[X], E[X^2]$を導け。

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

$$G(\theta) = \int dx\, p(x)\, e^{-i\theta x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int dx \exp\left[-\frac{(x-\mu+i\theta\sigma^2)^2}{2\sigma^2}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\sigma^2}{2}\theta^2 - i\mu\theta\right]$$

$$= \exp\left[-\frac{\sigma^2}{2}\theta^2 - i\mu\theta\right]$$

$$E[x] = \frac{\partial}{-i\partial\theta} G(\theta)\Big|_{\theta=0} = \left[(\mu - i\sigma^2\theta)G(\theta)\right]_{\theta=0} = \mu, \quad E[x^2] = \mu^2+\sigma^2$$

問３．(1) 非負の確率変数 X について Markov の不等式

$\Pr[X \geq a] = \int_a^\infty dX\, p(X) \leq E[X]/a$ を示せ。(余裕があれば不等式の意味を図示せよ。)

(2) e^{sX}が下凸関数である事を用いて$a \leq X - \mu \leq b$を満たす確率変数 X について $E\left[e^{s(X-\mu)}\right] \leq \frac{be^{sa} - ae^{sb}}{b-a}$ を満たす事を示せ。

さらに $\frac{be^{sa} - ae^{sb}}{b-a} = e^{L(s(b-a))}$, $L(h) = \frac{ha}{b-a} + \log\left[1 + \frac{a\left(1 - e^{h(b-a)}\right)}{b-a}\right]$,

$L(0) = 0, L'(0) = 0, L''(h) = -\frac{abe^h}{\left(b - ae^h\right)^2} \leq \frac{1}{4}$ を用いて、 $L(h) \leq \frac{1}{8}h^2$

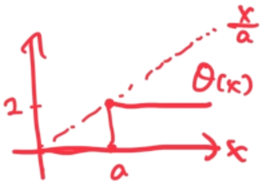
すなわち$E\left[e^{s(X-\mu)}\right] \leq \exp\left[\frac{1}{8}s^2(b-a)^2\right]$ (Hoeffding's Lemma)を示せ。

(3) (1),(2)の結果を用いて、$0 \leq a \leq X - \mu \leq b$を満たす確率変数$X$について

$\Pr[X - \mu \geq u] \leq e^{-su} \exp\left[\frac{1}{8}s^2(b-a)^2\right]$を導け。また$s$にある値を代入する事で最も tight な bound(Hoeffding の不等式)を導け。

(1) $\theta(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x < a) \\ 1 & (a \leq x) \end{cases}$ として $\theta(x) \leq \frac{x}{a}$ $(\forall x \geq 0)$

$$\Pr[X \geq a] = \int_a^\infty dX\, p(X) = \int_0^\infty dX\, \theta(x)\, p(x)$$
$$\leq \frac{1}{a}\int_0^\infty dX\, X\, p(x) = \frac{E[X]}{a}$$



(2) $\tilde{x} = X - \mu$ として $e^{s\tilde{x}}$ は下に凸な関数なので、

$a \leq \tilde{x} \leq b$ に対して $\frac{(\tilde{x}-a)e^{sb} + (b-\tilde{x})e^{sa}}{b-a} \geq e^{s\tilde{x}}$

より、$E[e^{s\tilde{x}}] = \int_a^b d\tilde{x}\, p(\tilde{x})\, e^{s\tilde{x}} \leq \frac{1}{b-a}\int_a^b d\tilde{x}\, p(\tilde{x})\{(\tilde{x}-a)e^{sb} + (b-\tilde{x})e^{sa}\}$

$\tilde{x} = X - \mu$ より $E[\tilde{x}] = 0 \Rightarrow$ $\quad = \frac{1}{b-a}\{be^{sa} - ae^{sb}\}$

$$L(h) = L(0) + \int_0^h dh_1\, L'(h_1) = \int_0^h dh_1 \left(L'(0) + \int_0^{h_1} dh_2\, L''(h_2)\right)$$
$$\leq \int_0^h dh_1 \int_0^{h_1} dh_2\, \frac{1}{4} = \frac{1}{8}h^2$$ よって

$$E\left[e^{s(X-\mu)}\right] \leq e^{L(s(b-a))} \leq \exp\left[\frac{1}{8}s^2(b-a)^2\right]$$

$\frac{\partial(\text{右辺})}{\partial s} = 0 \Rightarrow s = \frac{4u}{(b-a)^2}$

$\Rightarrow (\text{右辺}) = \exp\left[-\frac{2u^2}{(b-a)^2}\right]$ が最もtight

(3) $\Pr[X - \mu \geq u] = \Pr[e^{s(X-\mu)} \geq e^{su}] \leq e^{-su} E[e^{s(X-\mu)}] \leq e^{-su} \exp\left[\frac{1}{8}s^2(b-a)^2\right]$

統計力学 1 第 2 回確認テスト

1. 下に凸な関数 $f(x)$ と確率変数 x に対して、$x = X_i$ となる確率分布が $\{p_i\}(\sum_i p_i = 1)$ であるとする。この時以下の不等式 (Jensen(イェンセン) の不等式) が成立する事を示せ。

$$f(E[x]) \leq E[f(x)] \quad \left(f(\sum_{i=1}^{n} p_i X_i) \leq \sum_{i=1}^{n} p_i f(X_i) \right)$$

2. キュムラント生成関数

$$C_A(\beta) = \log\left[\int dX p(X) \exp[\beta A(X)]\right]$$

をルジャンドル変換せよ。変換後の変数についての分布関数を定義し、それを用いてルジャンドル変換した関数を表現せよ。その際に Kullback-Leibler 情報量 (相互エントロピー) なる関数

$$D_{KL}(p|q) = \int dx p(x) \log[p(x)/q(x)]$$

を用いて表してみよ。

1.(i) $f(x)$ が下に凸 $\Leftrightarrow$ $f(x) \leq \dfrac{(x-a)f(b)+(b-x)f(a)}{b-a}$ $(\forall a \leq x \leq b)$

$\dfrac{b-x}{b-a} = p_a$ とすれば、$\dfrac{x-a}{b-a} = 1 - \dfrac{b-x}{b-a} = 1 - p_a$, $x = p_a a + (1-p_a) b$ より

$p_b = 1 - p_a$ として $f(p_a a + p_b b) \leq p_a f(a) + p_b f(b)$

よって x_1, x_2 のうち大きい方を b とすれば良いので

$n=2$ の時、Jensen の不等式が成立。

(ii) $n=k$ の時、Jensen の不等式が成立すると仮定すると

$n=k+1$ の時、

$$f\left(\sum_{i=1}^{k+1} p_i x_i\right) = f\left(\sum_{i=1}^{k-1} p_i x_i + p_k x_k + p_{k+1} x_{k+1}\right)$$

$$\bar{p}_k = \frac{p_k}{p_k+p_{k+1}}, \quad \bar{p}_{k+1} = \frac{p_{k+1}}{p_k+p_{k+1}}, \quad \bar{p}_k + \bar{p}_{k+1} = 1$$

$$\hat{x}_k = \frac{1}{p_k+p_{k+1}}\left(p_k x_k + p_{k+1} x_{k+1}\right) := \bar{p}_k x_k + \bar{p}_{k+1} x_{k+1}$$

$\tilde{p}_k = p_k + p_{k+1}$ としておくと、$\sum_{i=1}^{k-1} p_i + \tilde{p}_k = 1$ より

$$f\left(\sum_{i=1}^{k+1} p_i x_i\right) = f\left(\sum_{i=1}^{k-1} p_i x_i + \hat{p}_k \hat{x}_k\right) \leq \sum_{i=1}^{k-1} p_i f(x_i) + \hat{p}_k f(\hat{x}_k)$$

$$= \sum_{i=1}^{k-1} p_i f(x_i) + \hat{p}_k f(\bar{p}_k x_k + \bar{p}_{k+1} x_{k+1})$$

$$\leq \sum_{i=1}^{k-1} p_i f(x_i) + \tilde{p}_k\left(\bar{p}_k f(x_k) + \bar{p}_{k+1} f(x_{k+1})\right)$$

$$= \sum_{i=1}^{k+1} p_i f(x_i)$$

よって $n=k+1$ においても Jensen の不等式が成立

より数学的帰納法より $n \geq 2$ について

Jensen の不等式 $f\left(\sum_i p_i x_i\right) \leq \sum_i p_i f(x_i)$

が示された。

統計力学1 第3回練習問題

1. 大きさ $L \times L \times L$ の箱に閉じ込められている質量 m の粒子のエネルギー固有値をSchrodinger 方程式より導け。(離散変数 $n_x, n_y, n_z (= 1, 2, 3, 4, \ldots)$ を用いて表せ)

2. 1の結果を用いてこの粒子のエネルギー ϵ が E よりも小さいとした時の粒子の取りうる状態の数を求めよ。$2\pi\hbar/L$ が十分小さく、$2\pi\hbar n_\alpha/L$ を連続値としてみなしてよい。

3. 2の結果を用いて、粒子のエネルギーが E $E + dE$ の間にある時の状態数を dE について１次のオーダーまでで表せ。またその結果をdEで割った状態密度 $W(E)$ を書いてみよ。

4. 同様の箱にお互いが相互作用しない粒子がN個入っている時の、状態数・状態密度を計算せよ。(N次元の半径rの球の体積が $2\pi^{N/2}/N\Gamma(N/2)r^N$ と書けることを用いて良い。Γ はガンマ関数である。(定義を知らなければ調べて書いてみよう。)) ここでN個の粒子は互いに区別しないとして計算せよ。

5. ４の問題設定において、エントロピーを $S(E) = k_B \log[W(E)]$ とおき、N が十分大きいとして N の一番大きなオーダーのみ考えた時、理想気体のエネルギー E が $E = \frac{3}{2}Nk_BT$ で与えられる事を示せ。

(1) まず 1次元の 0〜L の箱に入った粒子の Schrödinger eq を考える.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) \qquad k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \text{ として.}$$

$\psi(x) = a_+ e^{+ikx} + a_- e^{-ikx}$ と書ける.

$\psi(0) = \psi(L) = 0$

$$\Rightarrow a_+ + a_- = 0 \quad , \quad a_+ e^{ikL} + a_- e^{-ikL} = 0$$

$$\Rightarrow a_- = -a_+, \quad e^{ikL} - e^{-ikL} = 0$$

$$\Rightarrow k = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow \frac{2mE_n}{\hbar^2} = \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \Rightarrow E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL}n^2$$

3次元の場合も. それぞれ, x, y, z 方向に対してこの問題を解くことになるので, エネルギー固有値は. その和.

$$E_{n=(n_x,n_y,n_z)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \quad \text{で書ける.}$$

(Schrödinger eq. が. $-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$
となっているので, 微分の形が. x, y, z で分離しているので. $\psi(x,y,z) = \varphi(x)\varphi(y)\varphi(z)$
として良く. $E = E_x + E_y + E_z$ と取れば. 1次元のエネルギー固有値3つの和となる)

(2). $\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \leq E$

$$\Rightarrow n_x^2+n_y^2+n_z^2 \leq \frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}E \quad -①$$

右辺が十分大きい時. ①を満たす (n_x, n_y, n_z) の個数は.
半径 $\left(\frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}E\right)^{\frac{1}{2}}$ の球の第1象限の体積 $\left(\frac{1}{8}\cdot\frac{4}{3}\pi r^3\right)$ に等しいので.
(表面で個数の誤差が生じるが $O(r^2)$ であり. 個数の $O(r^3)$ に対して無視できる)

$$\Rightarrow \Omega(E) = \frac{1}{6}\pi\left(\frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}E\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot V\cdot E^{\frac{3}{2}}$$

(3) $\Omega(E+dE) = \frac{1}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}\left(1+\frac{dE}{E}\right)^{\frac{3}{2}}$

$\simeq \Omega(E)\cdot\left(1+\frac{3}{2}\frac{dE}{E}\right)$

$W(E) = \left(\Omega(E+dE)-\Omega(E)\right)/dE = \frac{3}{2}\frac{\Omega(E)}{E} = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$

(4) $(n_x, n_y, n_z) \to \{n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}\}_{i=1}^{N}$ となるので、

3N次元球の第1象限の体積が、$\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} r^{\frac{3N}{2}} \cdot \frac{1}{2^{3N}}$ となる事を用いて、

それぞれの粒子は区別しないとして希薄極限を考えると

$\Omega(E) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)}\left(\frac{2mE}{\pi^2\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\cdot V^N/\left(2^{3N}\cdot N!\right)$

$W(E) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})}\left(\frac{2mE}{\pi^2\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\cdot V^N/\left(2^{3N}\cdot N!\cdot E\right)$

(5) $\frac{S(E)}{k_B} = \ln W(E)$

$= \frac{3N}{2}\left\{\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\cdot E\right) - \left(\ln\frac{3N}{2}-1\right)\right\} - N(\ln N - 1) + N\ln V$

$= \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\frac{E}{N}\right) + N\ln\frac{V}{N}$

$\frac{dS}{dE} = \frac{3Nk_B}{2E} = \frac{1}{T} \Rightarrow E = \frac{3}{2}Nk_BT$

統計力学 1 第 4 回練習問題

1. Maxwell-Boltzmann の運動量分布 $f(\vec{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}} N \exp[-\frac{\beta}{2m}\epsilon(\vec{p})]$ から運動エネルギ- $\epsilon(\vec{p}) = \vec{p}^2/2m$ の期待値を求めよ。

2. (1) の結果と、授業でやった Lagrange の未定乗数法で導いた α, β の値を $S/k_B = (1+\alpha)N + \beta E$ に代入し、エントロピーの表式を導け。

3. (2) で導いた表式には実は問題がある。導いたエントロピーの表式が負になってしまう条件を書け。またそのエントロピーが負になってしまう状況下で、(2) を導出するまでに (授業中に) 用いた条件・仮定のうち、どれが破綻したためにこのような問題が生じるのかを考察せよ。

(1) $$\langle E \rangle = \int dp^3 \frac{|p|^2}{2m} f(p)$$
$$= 4\pi N \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dp\, p^2 \frac{p^2}{2m} \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right]$$
$$= \quad〃 \quad \cdot 2m \cdot \frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\left(\int_0^\infty dp \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right]\right)$$
$$= \quad〃 \quad 2m \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2m\pi} \cdot \frac{3}{4}\beta^{-\frac{5}{2}}$$
$$= \frac{3}{2} N \beta^{-1} = \frac{3}{2} N k_B T$$

(2) $e^{-\alpha} = \frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}\right)^{\frac{3}{2}}$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ と求めたので.

$$S/k_B = N\left(\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + 1\right) + \frac{3}{2}N$$
$$\Rightarrow \quad S = N k_B \left(\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{5}{2}\right)$$

(3) $S \leq 0$ となるのは.

$$e^{-\frac{5}{2}} \geq \frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \Rightarrow \quad k_BT \leq \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot e^{-\frac{5}{3}}$$
— ※

粗視化したエネルギー準位 E_e に属する粒子数 N_e が.
エネルギー準位における状態数 M_e に対し. $N_e \ll M_e$ という仮定をおいていた

低温においては. $f(p)$ の関数形より. 低エネルギーの準位に粒子数が集中するので. $N_e \ll M_e$ が破綻し. ※ が満たされ. エントロピーが負となる

また 粒子数密度 $\frac{N}{V}$ が大きい場合も $N_e \ll M_e$ が破綻するので.
※ が満たされ. エントロピーが負となる

統計力学 1 第 5 回練習問題

1. カノニカル分布について、無限温度 ($\beta = 0$) の場合の分布を求めよ。(x を状態とし、エネルギー $\epsilon(x) = E$ の状態数を Ω_E として、それを用いて表せ。)

2. (1) で導いた無限温度の分布から $\epsilon(x)$ についてのキュムラント生成関数 $C_\epsilon(-\beta)$ を求めよ。また第二回の確認テストと同様に、新たに $-\beta$ によって指定される分布関数を定義して、それがカノニカル分布になっている事を確認せよ。さらにそれを用いてキュムラント生成関数を表せ。(また新たに定義した分布の分配関数を用いて表してみよ。)

3. (2) で求めたキュムラント生成関数・分配関数を用いて、(β を逆温度とした時、) カノニカル分布におけるエネルギー期待値及び熱容量 ($\partial < \epsilon > /\partial T$、定積比熱ともいう。) をキュムラント生成関数の ($\beta = 0$ を代入しない) 微分の形を用いて表せ。また、熱容量が正の値であることを示せ。

4. 第 3 回の問題と同じく、L*L*L の立方体の中の N 個の自由粒子が平衡状態でカノニカル分布になっている時、(シュレディンガー方程式の結果から状態密度、エネルギー固有値を計算し、) 分配関数を計算してみよ。また分配関数からエネルギーの期待値、自由エネルギーを求め、熱力学的な圧力 ($P = -\partial F/\partial V$) を計算せよ。

(1) $P_{\beta=0}(\varepsilon) = \dfrac{\Omega_\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{\sum_E \Omega_E e^{-\beta E}} = \dfrac{\Omega_\varepsilon}{\sum_E \Omega_E}$

(2) $C_\varepsilon(-\beta) = \ln\left(\sum_\varepsilon P_{\beta=0}(\varepsilon)\, e^{-\beta\varepsilon}\right)$

$= \ln\left[\sum_\varepsilon \Omega_\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \Big/ \left(\sum_\varepsilon \Omega_\varepsilon\right)\right]$

βで指定される分布関数

$\hat{P}_\beta(\varepsilon) \propto \Omega_\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}$ より $\tilde{P}_\beta(\varepsilon) = \Omega_\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \Big/ \sum_E \Omega_E e^{-\beta E}$

これはカノニカル分布に他ならない。

また次を用いて、 $Z_\beta = \sum_E \Omega_E e^{-\beta E}$ として、

$C_\varepsilon(-\beta) = \ln Z_\beta - \ln Z_0$

(3) $\langle \varepsilon \rangle = -\dfrac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_\beta = -\dfrac{\partial}{\partial\beta} C_\varepsilon(-\beta)$

$C = \dfrac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial T} = -\dfrac{1}{k_B T^2}\dfrac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial\beta} = \dfrac{1}{k_B T^2}\dfrac{\partial^2}{\partial\beta^2} C_\varepsilon(-\beta)$

$= \dfrac{1}{k_B T^2}\dfrac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln Z_\beta$

キュムラント生成関数は下に凸であるから

$\dfrac{\partial^2}{\partial\beta^2} C_\varepsilon(-\beta) = \dfrac{\partial^2}{\partial(-\beta)^2} C_\varepsilon(-\beta) \geq 0$ よって $C \geq 0$

(4) 1粒子あたりの分配関数 z_0 は

$$z_0 = \sum_{p} \exp\left[-\frac{p^2}{2m}\right] \simeq \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \int_0^\infty dp\, p^2 \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right]$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} V.$$

$$\left(\int_0^\infty dx\, x^2 \exp[-\alpha x^2] = -\frac{\partial}{\partial\alpha} \int_0^\infty dx \exp[-\alpha x^2] = -\frac{\partial}{\partial\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\, \frac{1}{2} = \frac{1}{4} \alpha^{-\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \right)$$

よって粒子は区別しないとして希薄極限を考えると。

$$Z = \frac{V^N}{N!} \cdot \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}N}$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \frac{3}{2}\frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \simeq -\frac{N}{\beta}\left[\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\right\} + 1 \right]$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{N}{\beta V} = \frac{N k_B T}{V}$$

//

統計力学 1 第 6 回練習問題

1. 前回の授業で Maxwell-Boltzmann 分布を用いて伝導度を計算したが、同様の手法は、別の分布に対しても適用できる。フェルミ分布関数と呼ばれる以下の分布について考えよう。(フェルミ分布関数については後期に習うはずである。)

$$f(\epsilon(\vec{p})) = 1/(1 + \exp[\beta(\epsilon(\vec{p}) - \mu_F)])$$

   空間を 2 次元として、系の粒子数が N である時の μ_F を求めよ。($\cancel{N = \int d\vec{p} f(\epsilon(\vec{p}))}$ を解け)

   ⊕ ただし $\varepsilon(\vec{p}) = \frac{|\vec{p}|^2}{2m}$ とする

$$\frac{N}{V} = \int \frac{d\vec{p}}{(2\pi\hbar)^d} f(\varepsilon(\vec{p}))$$

2. μ_F をそのまま ((1) の表式を使わずに) 用いて、低温 ($\beta \to \infty$) における伝導度を緩和時間近似を使って計算せよ。緩和時間は τ とし、$\lim_{\beta \to \infty} \partial f / \partial \epsilon = -\delta(\epsilon - \mu_F)$ を用いて良い。

3. ~~$J < 0$ の場合の 1 次元 Ising 模型について、転送行列の方法により分配関数を計算せよ。~~

(1) $d=2$ の時.

$$\frac{N}{V}=\frac{1}{(2\pi\hbar)^2}2\pi\int_0^\infty dp\,p\cdot f(\varepsilon(p))$$

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dp}=\frac{p}{m}\Rightarrow dp\cdot p=m\,d\varepsilon\right)$$

$$=\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int_0^\infty d\varepsilon\,\frac{1}{1+e^{\beta(\varepsilon-\mu_F)}}$$

$$=\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int_0^\infty d\varepsilon\,\frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu_F)}}{1+e^{-\beta(\varepsilon-\mu_F)}}$$

$$=\frac{m}{2\pi\hbar^2}\left(-\frac{1}{\beta}\right)\left[\ln\left(1+e^{-\beta(\varepsilon-\mu_F)}\right)\right]_0^\infty$$

$$=\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\cdot\ln\left[1+e^{\beta\mu_F}\right]$$

$$\Rightarrow\ 1+e^{\beta\mu_F}=\exp\left[\frac{2\pi\hbar^2\beta N}{mV}\right]$$

$$\Rightarrow\ \mu_F=\frac{1}{\beta}\ln\left[\exp\left(\frac{2\pi\hbar^2\beta N}{mV}\right)-1\right]$$

($\frac{\beta N}{V}\gg 1$ で exp の中身が大きい時.

$$\mu_F\simeq\frac{1}{\beta}\cdot\frac{2\pi\hbar^2\beta N}{mV}=\frac{2\pi\hbar^2 N}{mV}$$)

(2) 緩和時間近似より $\frac{df}{dt} = -\frac{f-f_0}{\tau}$ ―①

$\frac{df}{dt} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}\cdot\nabla_p f = e\mathbb{E}\cdot\nabla_p f$

今 $\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} = \varepsilon(p)$ より等方的なので $\mathbb{E} = (E_x, 0, 0)$ として

一般性を失わない

よって $\frac{df}{dt} = eE_x \frac{\partial}{\partial p_x} f(\varepsilon(\mathbf{p}))$

今 E_x は小さいとして $f = f_0 + f_1\cdot E_x + O(E_x^2)$ と得て.

E_x の一次までを考えて ① より

$$eE_x \frac{\partial f_0}{\partial p_x} = -\frac{f_1}{\tau}E_x \qquad f_1 E_x = -eE_x\tau\frac{p_x}{m}\left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)$$

よって 電流密度の期待値

$$\langle j_x \rangle = \int\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^2}\frac{ep_x}{m}f \simeq \int_0^{2\pi}d\theta\int\frac{dp\,p}{(2\pi\hbar)^2}\frac{ep\cos\theta}{m}\cdot eE_x\tau\frac{p\cos\theta}{m}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)$$

$$= \pi e^2E_x\tau\int\frac{d\varepsilon}{(2\pi\hbar)^2}\cdot 2\varepsilon\cdot\left(-\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}\right) = \frac{e^2\tau\mu_F}{2\pi\hbar^2}E_x$$

$$\sigma = \left.\frac{\langle j_x\rangle}{E_x}\right|_{E_x\to 0} = \frac{e^2\tau\mu_F}{2\pi\hbar^2}$$

統計力学1 第7回練習問題

カノニカル分布は「エネルギーの期待値を固定した際に、シャノンエントロピーを最大化する分布」としても導出する事ができる。これを Lagrange の未定乗数法を用いて導出したい。(ミクロカノニカルは状態 (確率変数) のエネルギーを固定して導出。)

1. 状態を x, その状態のエネルギーを $\epsilon(x)$ とした時に、状態確率分布 $p(x)$ についての拘束条件を２つ書け。(確率分布の和が１、そしてエネルギー期待値が E とする)

2. (1) の拘束条件について、Lagrange の未定乗数をそれぞれ α, β として、シャノンエントロピー $S(p) = -\int dx p(x) \log[p(x)]$ に取り入れた Lagrange 関数を書け。

3. (2) の Lagrange 関数から拘束条件下でシャノンエントロピーを最大にする状態確率分布 $p(x)$ を、未定乗数 α, β を用いて表せ。また結果を拘束条件式に代入する事で α, β が満たすべき式を書け。ただし汎函数微分
$$\frac{\delta}{\delta p}\Big(\int dx F(p(x))\Big) = 0 \Rightarrow \frac{\partial F(p)}{\partial p}(x) = 0 \Big(\forall x\Big)$$
を用いよ。

4. エネルギー ϵ の状態の状態密度を Ω_ϵ として、(3) で求めた $p(x)$ を $p(\epsilon)$ に書き直せ。さらに多体極限で成り立つとされる近似
$$Z(\beta(E)) = \sum_\epsilon \Omega_\epsilon \exp[-\beta(E)\epsilon]$$
$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta(E)} \log Z(\beta(E)) \simeq -\frac{\partial}{\partial \beta(E)} \log\Big[\Omega_E \exp[-\beta(E)E]\Big]$$
を用いる事で、Lagrange の未定乗数 β が (注目している系の) 逆温度である事を導け。

周期的な

5. １次元 Ising 模型 $H = \sum_i [-J s_i^z s_{i+1}^z - h s_i^z]$ $(J < 0)$ において、その磁化の期待値を転送行列もしくは平均場近似を用いて計算せよ。(平均場近似を用いる場合は、反強磁性 (交互に逆向きに磁化すること) が出る可能性も考慮せよ。)

(1) $\begin{cases} \int dx \; p(x) = 1 & -① \\ \int dx \; \varepsilon(x) p(x) = E & -② \end{cases}$

(2) $\tilde{S}(p) = -\int dx \; p(x) \ln p(x) + \alpha \left(1 - \int dx \, p(x)\right) + \beta \left(E - \int dx \; \varepsilon(x) p(x)\right)$

(3) $\dfrac{\delta \tilde{S}}{\delta p} = 0 \Rightarrow -\ln p(x) - 1 - \alpha - \beta \varepsilon(x) = 0$

$\Rightarrow \quad p(x) = \exp[-\beta \varepsilon(x)] / e^{1+\alpha}$

① より $\quad e^{1+\alpha} = \int dx \; \exp[-\beta \varepsilon(x)]$

② より $\quad E = \int dx \; \varepsilon(x) \exp[-\beta \varepsilon(x)] / \int dx \; \exp[-\beta \varepsilon(x)]$

$= -\dfrac{\partial}{\partial \beta} \ln \int dx \; \exp[-\beta \varepsilon(x)]$

$= -\dfrac{\partial}{\partial \beta} Z$

(4) $\simeq -\dfrac{\partial}{\partial \beta(E)} \ln [\Omega_E \exp(-\beta E)]$

$= -\dfrac{\partial}{\partial \beta(E)} [\ln \Omega_E - \beta E]$

$= E + \dfrac{\partial E}{\partial \beta} \left(\beta - \dfrac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_E\right)$

$\Rightarrow \beta = \dfrac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_E = \dfrac{1}{k_B} \dfrac{\partial S}{\partial E} = \dfrac{1}{k_B T} \quad (S = k_B \ln \Omega_E)$

$p(\varepsilon) = \Omega_\varepsilon \exp[-\beta \varepsilon] / \left(\sum_\varepsilon \Omega_\varepsilon \exp[-\beta \varepsilon]\right)$

(5) $\mathcal{H} = -J\sum_i S_i S_{i+1} - h\sum_i S_i$

$$\hat{T} = \begin{array}{c c} \uparrow & \\ \downarrow & \end{array}\begin{pmatrix} \exp\left[\frac{\beta}{4}(J+2h)\right] & \exp\left[-\frac{\beta}{4}J\right] \\ \exp\left[-\frac{\beta}{4}J\right] & \exp\left[\frac{\beta}{4}(J-2h)\right] \end{pmatrix}$$

$$= e^{\frac{\beta J}{4}}\cosh\left(\frac{\beta h}{2}\right)\sigma^0 + e^{-\frac{\beta J}{4}}\sigma^x + e^{\frac{\beta J}{4}}\sinh(\quad)\sigma^z$$

固有値 $\lambda_\pm = e^{\frac{\beta J}{4}}\left(\cosh\left(\frac{\beta h}{2}\right) \pm \sqrt{\sinh^2\left(\frac{\beta h}{2}\right) + e^{-\beta J}}\right)$

$Z = \mathrm{Tr}[\hat{T}^n] = \lambda_+^n + \lambda_-^n$

$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z \simeq -\frac{n}{\beta}\ln\lambda_+$

$m = -\frac{1}{n}\frac{\partial F}{\partial h} = \frac{1}{2}\sinh\left(\frac{\beta h}{2}\right) \Big/ \sqrt{\sinh^2\left(\frac{\beta h}{2}\right) + e^{-\beta J}}$

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。

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

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

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

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

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

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。

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

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

$\tilde{H}_i = \left(-J \sum_{\langle j\rangle} \langle S_j \rangle - h\right)$ とすれば $\sum_{S_i} \tilde{p}(S_i) = 1$ より

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

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

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

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

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

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 $k = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{\beta a^2}$.

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

$$k_U = k - k_S = -\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{n\beta a^2}\beta\varepsilon < 0 \,.//$$