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

$$D_{KL}(\tilde{p}|p) = \sum_{\{s_i\}} \tilde{p}(\{s_i\})\mathrm{log}[\tilde{p}(\{s_i\})/p(\{s_i\})]$$

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)

$$p(\{S_i\}) = \exp\Big[-\beta\mathcal{H}(\{S_i\})\Big]/Z \tag{1}$$

$$\Big(Z = \sum_{\{S_i\}} \exp[-\beta\mathcal{H}(\{S_i\})],\quad \mathcal{H}(\{S_i\}) = -J\sum_{<i,j>} S_i S_j - h\sum_i S_i\Big) \tag{2}$$

$$D_{KL}(\tilde{p}|p) = \sum_{\{S_i\}} \tilde{p}(\{S_i\}) \log\Big[\tilde{p}(\{S_i\})/p(\{S_i\})\Big] \tag{3}$$

これは $D_K L(\tilde{p}|p)$ を $\tilde{p}$ について,$\sum_{S_i} \tilde{p}(S_i) = 1$ の制約条件の下で最小化する問題である。よって Lagrange 関数

$$\tilde{D}_{KL}(\tilde{p}|p) = D_{KL}(\tilde{p}|p) + \sum_i \alpha_i(1 - \sum_{S_i} \tilde{p}(S_i)) \tag{4}$$

について

$$\frac{\delta\tilde{D}_{KL}}{\delta\tilde{p}(S_i)} = 0,\quad \frac{\partial\tilde{D}_{KL}}{\partial\alpha_i} = 0 \quad (\forall i) \tag{5}$$

を解けば良い。

$$D_{KL}(\tilde{p}|p) = \sum_{\{S_i\}} \tilde{p}(\{S_i\}) \log\Big[\tilde{p}(\{S_i\})/p(\{S_i\})\Big] \tag{6}$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \Big(\prod_i \tilde{p}(S_i)\Big)\Big(\sum_j \ln\tilde{p}(S_j) - \ln p(\{S_j\})\Big) \tag{7}$$

$$= \sum_j \sum_{S_j} \tilde{p}(S_j)\ln\tilde{p}(S_j) + \sum_{\{S_i\}}\Big(\prod_i \tilde{p}(S_i)\Big)\beta\mathcal{H}(\{S_i\}) + \ln Z \tag{8}$$

であるから、

$$\frac{\delta \tilde{D}_{KL}}{\delta \tilde{p}(S_k)} = \ln \tilde{p}(S_k) + 1 + \beta \sum_{j=<k,j>} \mathcal{H}(S_j, S_k) - \alpha_k = 0 \tag{9}$$

$$\sum_{S_i} p(S_i) = 1 \tag{10}$$

より、

$$\begin{aligned}
\ln \tilde{p}(S_k) &= -1 - \beta \underbrace{\sum_j \sum_{S_j} \tilde{p}(S_j)\mathcal{H}(S_j, S_k)}_{(-hS_k - \sum_j J < S_j > S_k)} \\
&= -1 + \beta\Big(h + \sum_j J < S_j >\Big)S_k + \alpha_k
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{p}_k(S_k) &= e^{\alpha_k - 1} \exp\Big[-\beta(-h - J\sum_j < S_j >)S_k\Big] \\
&= \exp\Big[-\beta(-h - J\sum_j < S_j >)S_k\Big]/Z_0 \\
Z_0 &= \sum_{S_k = \pm 1/2} \exp\Big[-\beta(-h - J\sum_j < S_j >)S_k\Big] \\
&= 2\cosh\Big[\frac{\beta}{2}(h + J\sum j < S_j >)\Big]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
< S_k > &= \sum_{S_k = \pm 1/2} S_k \tilde{p}(S_k) \\
&= \sinh\Big[\frac{\beta}{2}(h + j\sum_j < S_j >)\Big]/Z_0 \\
&= \frac{1}{2}\tanh\Big[\frac{\beta}{2}(h + J\sum_j < S_j >)\Big]
\end{aligned}$$

最後に $< S_k >=< S_j >$ とすれば、平均場近似で得られる式

$$< S_j >= \frac{1}{2}\tanh\Big[\frac{\beta}{2}(h + J\sum_j < S_j >)\Big] \tag{11}$$

が導かれる。

2. 周期境界条件 $(S_1 = S_{L+1})$ を持つリング状の 1 次元 Ising 模型

$$H(\{s_i\}) = -J\sum_{i=1}^{L} s_i s_{i+1} - g\mu_B h_z \sum_{i=1}^{L} s_i$$

について、転送行列の方法を用いて、分配関数を計算せよ。また $L \gg 1$ の極限での自由エネルギーを計算した後、それを用いて、磁化の期待値 $< s_i >$ と磁気感受率 $\chi = \partial < s_i > /\partial h_z|_{h_z \to 0}$ を計算せよ。最後にそれぞれの量の低温極限 $\beta g \mu_B |h_Z| \gg 1, \quad \beta|J| \gg 1$ を計算せよ。

$$\mathcal{H}(\{S_i\}) = -J \sum_{i=1}^{N} S_i S_{i+1} - g\mu_B h \sum_{i=1}^{N} S_i \quad (S_{N+1} = S_1)$$

$$Z^{(i)}(S_i, S_{i+1}) = \begin{pmatrix} (\exp[-\beta(-J/4 - g\mu_B h/2)] & \exp[-\beta(J/4)] \\ \exp[-\beta(J/4)] & \exp[-\beta(-J/4 + g\mu_B h/2)]) \end{pmatrix} \tag{12}$$

$$= \begin{pmatrix} e^{A+B} & e^{-A} \\ e^{-A} & e^{A-B} \end{pmatrix} \tag{13}$$

$$\frac{\beta J}{4} = A, \ \frac{\beta g \mu_B h}{2} = B \tag{14}$$

任意の 2×2 行列 $\hat{M}$ について

$$\hat{\sigma}^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \ \hat{\sigma}^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \ \hat{\sigma}^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \ \hat{\sigma}^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{15}$$

$$\hat{M} = a_0 \sigma^0 + a_1 \sigma^x + a_2 \sigma^y + a_3 \sigma^z \tag{16}$$

$$\lambda_{\pm} = a_0 \pm \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2} \tag{17}$$

であるから $Z^{(i)}$ については

$$\lambda_{\pm} = e^A \cosh B \pm \sqrt{e^{-2A} + e^{2A} \sinh^2 B}$$

$$Z^{(i)}(S_i, S_{i+1}) = \hat{Z}_0 \tag{18}$$

$$\hat{Z}_0 = \hat{U} \hat{D} \hat{U}^{-1}, \ \hat{D} = \begin{pmatrix} (\lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix} \tag{19}$$

$$Z = \mathrm{Tr}\Big[\prod_{i=1}^{N} \hat{Z}^{(i)}(S_i, S_{i+1})\Big] = \mathrm{Tr}\Big[(U\hat{D}U^{-1})^N\Big] = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N \Big(1 + \Big(\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\Big)^N\Big) \tag{20}$$

自由エネルギー

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{N \ln \lambda_+}{\beta} - \frac{\ln(1 + (\lambda_-/\lambda_+)^L)}{\beta}$$

$\lambda_+ > \lambda_-$ とすれば $0 < \lambda_-/\lambda_+ < 1$ より $L \to \infty$ で

$$F = -\frac{N \ln \lambda_+}{\beta}$$

$$< S_i > = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial (g\mu_B h_z)} = -\frac{1}{N} \frac{\beta}{2} \frac{\partial F}{\partial B} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial B} \ln \lambda$$

$$= \frac{1}{2} \frac{e^A \sinh B + \frac{2e^{2A} \sinh B \cosh B}{\sqrt{e^{-2A} + e^{2A} \sinh^2 B}}}{\lambda_+}$$

先に低温極限をとることにする $(\beta g\mu_B|h_z| \gg 1,\ \beta J \gg 1)$

$$\begin{aligned}\lambda_+ &\simeq e^A\cosh B + \sqrt{e^{2A}\sinh^2 B}\\ &= e^A\cosh B + e^A|\sinh B| = e^A e^{\pm B}(for\ h_z > 0\ or < 0)\end{aligned}$$

$$\ln\lambda_+ = A \pm B \ \Rightarrow < S_i >= \pm\frac{1}{2}$$

より $\chi = \partial < s_i > /\partial h_z|_{h_z\to 0} = \infty$ で発散する。(微小な磁場を入れた瞬間に強く磁化する)

ちなみに $J < 0$ の場合を考えると

$$\begin{aligned}\lambda_+ &\simeq e^A\cosh B + \sqrt{e^{-2A}}\\ &= e^A\cosh B + e^{-A}\end{aligned}$$

$$\ln\lambda_+ = -A + \log\Big[1 + e^{2A}\cosh B\Big] \simeq -A + e^{2A}\cosh B$$

$$\Rightarrow < S_i >= \frac{1}{2}e^{2A}\sinh B,\quad \chi = \frac{\beta g\mu_B}{4}e^{2A}$$

3. (挑戦問題。期末試験には絶対に入れない問題である。修士に行こうと思っている人の内、余力のある人は挑戦してみよう。) 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, Physical Review E: 110.L032102(2024)) に沿って、以下のモデルを考えてみよう。

$$H(\{s_i\}) = \epsilon\sum_{i=1}^{n-1}\frac{1 - s_i s_{i+1}}{2} - f_{ex}a\sum_{i=1}^{n}s_i$$

   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。

4. (3) 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。

5. 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

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

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。

(2) $\begin{cases} H(\{\sigma_i\}; f_{ex}) = H_0(\{\sigma_i\}) - f_{ex}\, a \sum_i \sigma_i & (\sigma_i = \pm 1) \\ H_0(\{\sigma_i\}) = \varepsilon \sum_{i=1}^{n-1} (1-\sigma_i\sigma_{i+1})/2 & . \end{cases}$

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

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

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

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

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

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