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 $H(X) = E$ の状態密度を W_E として、E を確率変数として表せ。)

   E を確率変数として指定する場合、中身の状態を区別しないので、状態密度の分の重みが加わるので、

$$
\begin{aligned}
p_C(X) &= \exp[-0 * H(X)]/\int dX\ \exp[-0 * H(X)] = 1/(\int dX) \\
p_C(E) &= W_E/\int dE\ W_E = W_E/Z_0
\end{aligned}
$$

   ただし $Z_0 = \int dE\ W_E$ とした

2. (1) で導いた無限温度の分布から E についてのキュムラント生成関数 $C_E(-\beta)$ を求めよ。このキュムラント生成関数をルジャンドル変換する際に、新たな変数として $\tilde{E}$ を導入すると これはある分布関数におけるエネルギーの期待値になっているが、それがカノニカル分布になっている事を確認せよ。またルジャンドル変換したキュムラント母関数が、この分布関数と無限温度の分布関数の Kullback-Leibler divergence(KL-divergence) の形で書ける事を確認せよ。

   (今回はキュムラント生成関数を以下で定義する。

$$C_E(-\beta) = \log\Big[\int dEp(E)\exp[-\beta E]\Big]$$

   また、分布間の擬距離として以下のように KL-divergence は定義される。

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

)

   確率変数を E で表す (X で表して以降を解いても良い) と、

$$C_E(-\beta) = \log\Big[\int dEW_E\exp[-\beta E]\Big] = \log Z$$

   と書ける。($Z = \int dEW_E\exp[-\beta E]$ とした。) これを新たな変数を $\tilde{E} = \partial C_E/\partial(-\beta)$ としてルジャンドル変換すると、

$$
\begin{aligned}
\tilde{E} &= \frac{\partial C_E}{\partial(-\beta)} \\
&= \frac{1}{Z}\int dE\ EW_E\exp[-\beta E] \\
&= \int dE\ E\ p_C(E;\beta) \\
p_C(E;\beta) &= W_E\exp[-\beta E]/Z \\
D(\tilde{E}) &= -\beta\tilde{E} - C_E(-\beta)
\end{aligned}
$$

と書ける。$p_C(E;\beta)$ は逆温度 β のカノニカル分布に他ならず、$D(\tilde{E})$ はルジャンドル変換後の関数とした。また

$$\log p_C(E;\beta) = -\beta E - \log Z + \log W_E$$

より、

$$\begin{aligned}
D(\tilde{E}) &= \int dE\ p_C(E;\beta)\Big(\log p_C(E;\beta) + \log Z - \log W_E\Big) - \log Z \\
&= \int dE\ p_C(E;\beta)\Big(\log p_C(E;\beta) - \log W_E\Big) \\
&= \int dE\ p_C(E;\beta)\Big(\log p_C(E;\beta) - \log W_E\Big) \\
&= \int dE\ p_C(E;\beta)\log\Big[p_C(E;\beta)/p_C(E;\beta=0)\Big] + Z_0 \\
&= D_{KL}(p_C(E;\beta)|p_C(E;\beta=0)) + Z_0
\end{aligned}$$

3. (2) で求めたキュムラント生成関数や分配関数を用いて、(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 ($\partial < E > /\partial T$、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。

$$\begin{aligned}
< E > &= -\frac{\partial}{\partial\beta}C_E(-\beta) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z \\
C &= \frac{\partial < E >}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial < E >}{\partial\beta} = \frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\log C_E(-\beta)
\end{aligned}$$

$\partial^2 C_E(-\beta)/\partial\beta^2 = \partial^2 C_E(-\beta)/\partial(-\beta)^2$ であり、２次のキュムラントは分散であり必ず正の値を取る。よって熱容量 C は正の値になる。

4. 第 4 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。(状態密度については前回の結果をそのまま用いて良い。) 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粒子あたりの分配関数は

$$z_0 = \left(\frac{2mL^2}{\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

よって粒子は区別しないとして希薄極限を考えると、

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!}z_o^N = \frac{1}{N!}\Big(\frac{2mL^2}{\pi\hbar^2\beta}\Big)^{\frac{3N}{2}} \\
< E > &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}Nk_BT \\
F &= -\frac{1}{\beta}\log Z \simeq -\frac{N}{\beta}\Big[\log[\frac{V}{N}\Big(\frac{2m}{\pi\hbar^2\beta}\Big)^{\frac{3}{2}}] + 1\Big] \\
p &= -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N}{\beta V} = \frac{Nk_BT}{V}
\end{aligned}
$$