統計力学

学籍番号: 21B00349
氏名: 宇佐見 大希

2023 年 7 月 7 日

1　構成要素である 1 個の二準位系の統計力学

絶対温度 T の熱浴に系 X が浸けられている状態として、系 X の Hamilton 演算子 $\hat{h}_X$ の固有状態は $|\varphi_1\rangle$ と $|\varphi_2\rangle$ の 2 つだけであり、$|\varphi_1\rangle$ の固有エネルギーは E_1 であり、$|\varphi_2\rangle$ の固有エネルギーは E_2 であるとする：

$$\hat{h}_X |\varphi_i\rangle = E_i |\varphi_i\rangle \qquad (i = 1, 2)。 \tag{1}$$

ただし $0 < E_1 < E_2$ $\beta = 1/k_B T$ とする。

Q 15-1.

このとき正準集団にもとづく統計力学を用いて解析を進めなさい。具体的には分配関数 $z(\beta)$, Helmholtz 自由エネルギー f, エントロピー s, 内部エネルギー u, 比熱 c を求めよ。

まず分配関数 $z(\beta)$ について定義より次のようになる。

$$z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}. \tag{2}$$

これより Helmholtz 自由エネルギー f は次のようになる。

$$f = -k_B T \ln z(\beta) = -\frac{1}{\beta} \ln\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\right). \tag{3}$$

Helmholtz 自由エネルギーが求まれば後は熱力学の公式を用いてエントロピー s, 内部エネルギー u, 比熱 c は次のように求まる。

$$\begin{aligned}
s &= -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_{V,N} = k_B \beta^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\right)_{V,N} &(4)\\
&= k_B \beta^2 \left(\frac{1}{\beta^2} \ln\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\right) - \frac{1}{\beta} \frac{-E_1 e^{-\beta E_1} - E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}\right) &(5)\\
&= k_B \left(\ln\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\right) + \frac{\beta E_1 e^{-\beta E_1} + \beta E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}\right) &(6)
\end{aligned}$$

$$u = f + Ts = \frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}. \tag{7}$$

$$
\begin{aligned}
c = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T} = -k_B\beta^2\frac{\partial u}{\partial \beta} && (8)\\
= -k_B\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{E_1+E_2e^{\beta(E_1-E_2)}}{1+e^{\beta(E_1-E_2)}}\right) && (9)\\
= -k_B\beta^2\frac{E_2(E_1-E_2)e^{\beta(E_1-E_2)}(1+e^{\beta(E_1-E_2)})-(E_1+E_2e^{\beta(E_1-E_2)})(E_1-E_2)e^{\beta(E_1-E_2)}}{(1+e^{\beta(E_1-E_2)})^2} && (10)\\
= k_B\beta^2\frac{(E_2-E_1)^2e^{\beta(E_1-E_2)}}{(1+e^{\beta(E_1-E_2)})^2} && (11)\\
= k_B\left(\frac{\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}{\cosh\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}\right)^2. && (12)
\end{aligned}
$$

□ a

Q 15-2.

Q 15-1. では Helmholtz 自由エネルギーを計算して、後は熱力学の公式を用いて計算しましたが、今回は正準集団の理論における固有状態の実現確率を与える確率関数 $p_\beta^{\text{正準}}(i)$ $(i=1,2)$ を計算して、内部エネルギー u とエントロピー s を求める。

まず確率関数 $p_\beta^{\text{正準}}(i)$ は定義より次のようになる。

$$
p_\beta^{\text{正準}}(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{z(\beta)}. \tag{13}
$$

内部エネルギー u はエネルギーの平均を取ることで分かる。

$$
u = \sum_i E_i p_\beta^{\text{正準}}(i) = \frac{E_1e^{-\beta E_1}+E_2e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1}+e^{-\beta E_2}}. \tag{14}
$$

比熱も Q15-1. と同様に求まる。

エントロピー s は Shannon のエントロピーの公式に代入することで求まる。

$$
\begin{aligned}
s = -k_B\sum_{i=1,2}p_\beta^{\text{正準}}(i)\ln p_\beta^{\text{正準}}(i) && (15)\\
= -k_B\sum_{i=1,2}\frac{e^{-\beta E_i}}{z(\beta)}(-\ln z(\beta)-\beta E_i) && (16)\\
= k_B\left(\ln\left(e^{-\beta E_1}+e^{-\beta E_2}\right)+\frac{\beta E_1e^{-\beta E_1}+\beta E_2e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1}+e^{-\beta E_2}}\right). && (17)
\end{aligned}
$$

Q 15-3.

低温極限 $(\beta(E_2-E_1)\gg 1)$ において系は固有エネルギーのより小さい固有状態 1 にほぼ確実に実現され、より大きい固有状態 2 に実現されることはほぼないことを説明せよ。

低温極限では $F=E-TS$ よりエントロピーを上げるよりエネルギーが低いものを選んだ方がエネルギーが得となる為に固有エネルギーの低い状態に集まる。実際式でも次のように計算できる。

実際式でも次のようになる。

$$p_\beta^{\text{正準}}(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{z(\beta)} = \frac{e^{-\beta(E_i-E_1)}}{1+e^{-\beta(E_2-E_1)}} \approx e^{-\beta(E_i-E_1)} \tag{18}$$

$$\begin{cases} p_\beta^{\text{正準}}(1) \approx 1 \\ p_\beta^{\text{正準}}(2) \approx e^{-\beta(E_2-E_1)} \ll 1 \end{cases} \tag{19}$$

Q 15-4.

高温極限 ($\beta(E_2 - E_1) \ll 1$) において系は固有状態 1, 2 にほぼ同じ確率 1/2 で実現されることを説明せよ。

高温極限では $F = E - TS$ よりエントロピーを増大させるとエネルギーが得となる為に半々となる。実際式でも次のように計算できる。

$$p_\beta^{\text{正準}}(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{z(\beta)} = \frac{e^{-\beta(E_i-E_1)}}{1+e^{-\beta(E_2-E_1)}} \approx \frac{e^{-\beta(E_i-E_1)}}{2} \tag{20}$$

$$\begin{cases} p_\beta^{\text{正準}}(1) \approx \dfrac{1}{2} \\ p_\beta^{\text{正準}}(2) \approx \dfrac{e^{-\beta(E_2-E_1)}}{2} \approx \dfrac{1}{2} \end{cases} \tag{21}$$

Q 15-5.

低温の漸近領域 ($\beta(E_2 - E_1) \gg 1$, $\beta E_1 \gg 1$) において解析せよ。

$x \to 0$ において $(1+x)^{-1} \approx 1 - x$ と近似できることを用いて、それぞれの熱力学量は次のように計

算できる。

$$z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \tag{22}$$
$$= e^{-\beta E_1}(1 + e^{-\beta(E_2 - E_1)}) \tag{23}$$
$$\approx e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \tag{24}$$
$$\to 0 \tag{25}$$
$$f = -\frac{1}{\beta}\ln\Big(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\Big) \tag{26}$$
$$= -\frac{1}{\beta}\ln e^{-\beta E_1}(1 + e^{-\beta(E_2 - E_1)}) \tag{27}$$
$$\approx E_1 - \frac{1}{\beta}e^{-\beta(E_2 - E_1)} \tag{28}$$
$$\approx E_1 - k_B T e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \tag{29}$$
$$\to E_1 \tag{30}$$
$$s = k_B\left(\ln\Big(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\Big) + \frac{\beta E_1 e^{-\beta E_1} + \beta E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}\right) \tag{31}$$
$$= k_B\left(\ln e^{-\beta E_1}(1 + e^{-\beta(E_2 - E_1)}) + \frac{\beta E_1 + \beta E_2 e^{-\beta(E_2 - E_1)}}{1 + e^{-\beta(E_2 - E_1)}}\right) \tag{32}$$
$$\approx k_B\Big(-\beta E_1 + e^{-\beta(E_2 - E_1)} + (\beta E_1 + \beta E_2 e^{-\beta(E_2 - E_1)})(1 - e^{-\beta(E_2 - E_1)})\Big) \tag{33}$$
$$\approx k_B \frac{E_2 - E_1}{k_B T} e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \tag{34}$$
$$\to 0 \tag{35}$$
$$u = \frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} \tag{36}$$
$$= \frac{E_1 + E_2 e^{-\beta(E_2 - E_1)}}{1 + e^{-\beta(E_2 - E_1)}} \tag{37}$$
$$\approx (E_1 + E_2 e^{-\beta(E_2 - E_1)})(1 - e^{-\beta(E_2 - E_1)}) \tag{38}$$
$$\approx E_1 + (E_2 - E_1)e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \tag{39}$$
$$\to E_1 \tag{40}$$
$$c = k_B\left(\frac{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}{\cosh\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}\right)^2 \tag{41}$$
$$= k_B\left(\frac{\beta(E_2 - E_1)}{1 + e^{-\beta(E_2 - E_1)}}\right)^2 e^{-\beta(E_2 - E_1)} \tag{42}$$
$$\approx k_B\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \tag{43}$$
$$\to 0 \tag{44}$$

Q 15-6.

高温の漸近領域 ($\beta(E_2 - E_1) \ll 1,\ \beta E_1 \ll 1$) において解析せよ。

$x \to 0$ において $e^x \approx 1 + x$ と近似できることを用いて、それぞれの熱力学量は次のように計算できる。

$$
\begin{aligned}
z &= e^{-\beta E_1}(1 + e^{-\beta(E_2 - E_1)}) && (45)\\
&\approx (1 - \beta E_1)(2 - \beta(E_2 - E_1)) && (46)\\
&\approx 2 - \frac{E_1 + E_2}{k_B T} && (47)\\
&\to 2 && (48)\\
f &= -\frac{1}{\beta} \ln e^{-\frac{1}{2}\beta(E_1 + E_2)}(e^{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}) && (49)\\
&\approx \frac{1}{2}(E_1 + E_2) - k_B T \ln 2 && (50)\\
&\to -\infty && (51)\\
s &= k_B\left(\ln e^{-\frac{1}{2}\beta(E_1 + E_2)}(e^{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}) + \frac{\beta E_1 e^{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)} + \beta E_2 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}}{e^{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}}\right) && (52)\\
&\approx k_B\left(\ln 2 - \frac{1}{2}\beta(E_1 + E_2) + \frac{\beta}{2}\left(E_1\left(1 + \frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)\right) + E_2\left(1 - \frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)\right)\right)\right) && (53)\\
&\approx k_B\left(\ln 2 - \frac{1}{4}\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)^2\right) && (54)\\
&\to k_B \ln 2 && (55)\\
u &= \frac{E_1 e^{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)} + E_2 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}}{e^{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}} && (56)\\
&\approx \frac{1}{2}\left(E_1\left(1 + \frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)\right) + E_2\left(1 - \frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)\right)\right) && (57)\\
&\approx \frac{1}{2}(E_1 + E_2) - \frac{1}{4}\frac{(E_2 - E_1)^2}{k_B T} && (58)\\
&\to \frac{1}{2}(E_1 + E_2) && (59)\\
c &= k_B\left(\frac{\beta(E_2 - E_1)}{e^{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}}\right)^2 && (60)\\
&\approx k_B \frac{1}{4}\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)^2 && (61)\\
&\to 0 && (62)
\end{aligned}
$$

Q 15-7.

比熱について解析せよ。

まず比熱について次のように定義した関数 $\phi(x)$ を用いて表される。

$$
\phi(x) := \frac{x}{\cosh x} \tag{63}
$$

$$
\begin{aligned}
c &= k_B\left(\frac{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}{\cosh \frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}\right)^2 && (64)\\
&= k_B\left(\phi\left(\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)\right)\right)^2 && (65)
\end{aligned}
$$

ここで $x \geq 0$ の範囲において $\phi(x)$ が極大となる $x = x_0$ の値を考える。

$$\left.\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right|_{x=x_0} = 0 \tag{66}$$

$$\iff \frac{\cosh x_0 - x_0 \sinh x_0}{\cosh^2 x_0} = 0 \tag{67}$$

$$\iff x_0 \tanh x_0 = 1 \tag{68}$$

$$\iff x_0 = 1.199678640257734\ldots \tag{69}$$

ただしプログラム 1 を用いて $x \geq 0$ の範囲で $x_0 \tanh x_0 = 1$ は $x_0 = 1.199678640257734\ldots$ のとき満たすことが分かる。これより比熱 c は次のように定義される T_0 のときに極大を取る。

$$x_0 = \frac{1}{2}\beta_0(E_2 - E_1) = \frac{1}{2}\frac{E_2 - E_1}{k_B T_0} \tag{70}$$

$$\frac{k_B T_0}{E_2 - E_1} = \frac{1}{2x_0} = 0.41677827980048\ldots \tag{71}$$

低温、高温で比熱が 0 となる理由は比熱が $C = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$ であることより Q15-3, Q15-4 よりエネルギーの確率が極限的に定数となることから比熱は 0 となることが分かる。

Listing 1: Newton 法による

```rust
fn main() {
    let x0 = newton();
    println!("{}", x0);
    println!("{}", 1.0 / (2.0 * x0));
}

fn newton() -> f64 {
    let mut x = 1.0;
    for _i in 0..5 {
        x = _newton(x);
    }
    x
}

fn _newton(x: f64) -> f64 {
    x - f(x) / _f(x)
}

// f(x) = x tanh x - 1
fn f(x: f64) -> f64 {
    x * x.tanh() - 1.0
}

```