

相関基礎 2025 大問 1-3



最終更新日 2025 年 8 月 11 日

第 1 問

I. (1).

$x = 0$ を代入すると $y = 0$ になる. $x \neq 0$ とする. x で両辺割ると

$$y' - \frac{y}{x} = x^2 \quad (1)$$

となる. 上式の一般解を y , 特殊解を y_0 とすると,

$$\left(\frac{d}{dx} - \frac{1}{x} \right) (y - y_0) = x^2 - x^2 = 0$$

となるので, まず (1) 式の特殊解を 1 つ見つけた後に

$$y' - \frac{y}{x} = 0 \quad (2)$$

の一般解 y_1 を求めると, 求める一般解は $y_1 + y_0$ である.

$y_0 = x^3/2$ とすると, これは (1) 式の特殊解になっていることがわかる. 次に (2) 式の一般解を求める. 変数分離して積分すると,

$$\frac{dy}{y} = \frac{dx}{x}, \quad \therefore \ln |y| = \ln |x| + C, \quad \therefore \frac{y}{x} = A$$

ここで C, A は定数. 以上より, 求める一般解は

$$y = Ax + \frac{x^3}{2}$$

となる ($x = 0$ で $y = 0$ も満たす).

I. (2).

(1) と同じように, 与えられた ODE の特殊解 y_0 を一つ見つけたあと,

$$y'' + y' - 2y = 0 \quad (3)$$

の一般解を求めれば良い.

$y_0 = (x^2 - \frac{2}{3}x)e^x$ とすると, これは欲しい特殊解になっている¹⁾. 次に (3) 式の一般解を求める. λ を定数として, $y = e^{\lambda x}$ を (3) 式の左辺に代入すると,

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d}{dx} - 2 \right) e^{\lambda x} = (\lambda^2 + \lambda - 2)e^{\lambda x}$$

となるので, $\lambda = 1, -2$ のとき $y = e^{\lambda x}$ は (3) 式の解である. この 2 解は独立で²⁾, 2 階斉次線型微分方程式の一般解は独立な 2 解の重ね合わせなので, 一般解は

$$y = Ae^{-2x} + Be^x$$

(A, B は定数) となる. 以上より, 求める一般解は

$$y = Ae^{-2x} + Be^x + \left(x^2 - \frac{2}{3}x \right) e^x$$

となる.

II. (1).

これは周期 2π の周期関数であり, かつ偶関数なので

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos nx$$

と Fourier 級数展開される³⁾. 非負整数 m, n について

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dx \cos mx \cos nx = \begin{cases} 1 & (m = n), \\ 0 & (m \neq n). \end{cases} \quad (4)$$

なので,

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dx x^2 \cos nx = \begin{cases} \frac{2\pi^2}{3} & (n = 0), \\ \frac{4(-1)^{n+1}}{n^2} & (n > 0). \end{cases}$$

と計算され (途中計算略), 以上より

$$f(x) = \frac{\pi^2}{3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(-1)^{n+1}}{n^2} \cos nx$$

となる.

1) 私は $y = (ax^2 + bx + c)e^x$ を代入し, a, b, c を決める方針で特殊解を見つけた. 省いているけど, 答案にはこれが本当に特殊解になっていることを示した方が良いかも.

2) Wronskian を計算してそれが非零を見せればもっと丁寧?

3) a_0 の項は 2 で割っておくと見通しが良い. 忘れていても (4) 式の計算をして上手く調整すれば良い.

II. (2).

$f(x)^2$ の積分を 2 通りで表す.

$$\begin{aligned}\frac{2\pi^5}{5} &= \int_{-\pi}^{\pi} dx f(x)^2 \\ &= \int_{-\pi}^{\pi} dx \left(\frac{\pi^2}{3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(-1)^{n+1}}{n^2} \cos nx \right)^2 \\ &= \frac{2\pi^5}{9} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{16}{n^4} \int_{-\pi}^{\pi} dx (\cos nx)^2 = \frac{2\pi^5}{9} + 16\pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}\end{aligned}$$

以上より,

$$s = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

となる.

III. 反例 1 つ目

常に成立しない.

$$f_n(x) = \begin{cases} 2(x-n) & (n \leq x \leq n+1/2), \\ -2(x-n-1) & (n+1/2 \leq x \leq n), \\ 0 & (\text{otherwise}). \end{cases}$$

とすると, これは $n \rightarrow \infty$ で $f(x) = 0$ に各点収束し,

$$\int_0^{\infty} f_n(x) dx = \frac{1}{2} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{1}{2}$$

だが,

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = 0$$

となり, 反例になっている⁴⁾.

III. 反例 2 つ目

今度は $f_n(x)$ を以下のようにする.

$$f_n(x) = \begin{cases} \frac{2}{n^2}x & (0 \leq x \leq n/2), \\ -\frac{2}{n^2}x + \frac{2}{n} & (n/2 \leq x \leq n), \\ 0 & (\text{otherwise}). \end{cases}$$

4) 自力でできなかった. [1] を参考にした.

1 つ目と同じように考えれば, これは $f(x) = 0$ に収束するが⁵⁾, n を飛ばす前の三角形の面積は n に依存せず $1/2$ なので, 反例になっている.

IV. (1).

$i, j = 1, 2, 3, 4$ について, $Ae_i, e_j A$ を愚直に計算することで

$$M = \begin{pmatrix} 0 & -c & b & 0 \\ -b & a-d & 0 & b \\ c & 0 & d-a & -c \\ 0 & c & -b & 0 \end{pmatrix}$$

を得る.

IV. (2).

$bc \neq 0$ なので $b \neq 0$ かつ $c \neq 0$ である. そこで b ないしは c が対角成分にくるように M を行基本変形すると, $\text{rank} M = 2$ とわかる. 従って

$$\dim \text{Ker} f_A = 4 - \text{rank} M = 2$$

とわかる. 最後に $\text{Ker} f_A$ の基底を構成する. $e'_1 := e_1 + e_4$ とすれば,

$$f_A(e'_1) = f_A(e_1) + f_A(e_4) = \begin{pmatrix} 0 \\ -b \\ c \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ b \\ -c \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

なので, $e'_1 \in \text{Ker} f_A$. また, $e'_2 := (a-d)e_1 + be_2 + ce_3$ とすれば, 同じような計算から $f_A(e'_2) = 0$, よって $e'_2 \in \text{Ker} f_A$ がわかる. e'_1, e'_2 は独立で, $\text{Ker} f_A$ の次元は 2 なので, $\{e'_1, e'_2\}$ は求める基底となっている.

V. (1)

a, b を定数として, $f = r^n(a \sin n\theta + b \cos n\theta)$ とすると,

$$\Delta f = \begin{cases} \{n(n-1)r^{n-2} + nr^{n-2} - n^2r^{n-2}\}(a \sin n\theta + b \cos n\theta) = 0 & (n \geq 2), \\ \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r}\right)(a \sin n\theta + b \cos n\theta) = 0 & (n = 1). \end{cases}$$

となるので, この f は答え.

5) これは一様収束になっている. $\sup_{[0, \infty)} |f_n(x) - f(x)| = 1/n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$ より従う. 各点収束よりも強い一様収束についての反例にもなっているのが偉い. この反例は M 君に教えてもらった.

V. (2)

3 倍角の公式から, $\sin^3 \theta = (3 \sin \theta - \sin 3\theta)/4$ とかけるが, (1) の結果から $3r \sin \theta/4$ も $-r^3 \sin 3\theta/4$ も Laplace 方程式の解であり, Laplace 方程式は解の重ね合せもまた解になることより,

$$u = \frac{3r}{4} \sin \theta - \frac{r^3}{4} \sin 3\theta$$

は求めるべき境界値問題の解になっている. これを (x, y) 座標系に直せば ($x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$ などを使って),

$$u = \frac{y}{4}(3 - 3x^2 + y^2)$$

を得る.

第2問

I. (1).

与えられた Hamiltonian を代入すれば

$$[\hat{x}, \hat{H}] = \left[\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] = \frac{1}{2m} (\hat{p}[\hat{x}, \hat{p}] + [\hat{x}, \hat{p}]\hat{p}) = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}$$

を得る. 同様にして

$$[\hat{p}, \hat{H}] = -i\hbar m\omega^2 \hat{x}$$

となる.

I. (2).

状態 $|\psi\rangle$ は定常なので, Schrödinger 方程式を使うことで

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \frac{\partial \langle \psi |}{\partial t} \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} \frac{\partial | \psi \rangle}{\partial t} \\ &= -\frac{\langle \psi |}{i\hbar} \hat{H} \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} \frac{\hat{H}}{i\hbar} | \psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle \end{aligned}$$

とかけるので, (1) の結果より

$$0 = \frac{1}{i\hbar} (-i\hbar m\omega^2) \langle \hat{x} \rangle, 0 = \frac{1}{i\hbar} \frac{i\hbar}{m} \langle \hat{p} \rangle, \quad \therefore \langle \hat{x} \rangle = \langle \hat{p} \rangle = 0$$

を得る.

I. (3).

(2) の計算を使うと,

$$\frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{x}\hat{p}, \hat{H}] | \psi \rangle = \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{x}\hat{p} | \psi \rangle = 0$$

なので, 左辺の交換関係を計算して整理することで

$$\frac{m\omega^2}{2} \langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{1}{2m} \langle \hat{p}^2 \rangle, \quad \therefore \langle \hat{U} \rangle = \langle \hat{K} \rangle$$

を得る⁶⁾.

I. (4).

基底状態は定常状態なので, これまでの結果が使える. (3) の結果から

$$\langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = \langle 0 | \hat{K} | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{U} | 0 \rangle = 2 \langle 0 | \hat{K} | 0 \rangle = 2 \langle 0 | \hat{U} | 0 \rangle$$

6) virial 定理から期待される結果と一致.

であり, $\langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = \hbar\omega/2$ なので

$$\langle 0 | \left(\frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} \right) | 0 \rangle = \langle 0 | \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right) | 0 \rangle = \frac{\hbar\omega}{4}, \quad \therefore \langle 0 | \hat{x}^2 | 0 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}, \quad \langle 0 | \hat{p}^2 | 0 \rangle = \frac{m\hbar\omega}{2}$$

また (2) より $\langle \hat{x} \rangle = \langle \hat{p} \rangle = 0$ なので, $\delta x_0, \delta y_0$ の定義から

$$\delta x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}, \quad \delta p_0 = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}$$

を得る⁷⁾.

I. (5).

\hat{x}, \hat{p} はエルミート演算子になっているため, 生成演算子は

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{x}}{\delta x_0} - i \frac{\hat{p}}{\delta p_0} \right)$$

とかけ, 従って

$$\hat{x} = \delta x_0 (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$$

とかける. さらに, 第 n 励起状態 $|n\rangle$ に対して, $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$, $\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$, $n \geq 1$ について $\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$, $\hat{a} |0\rangle = 0$ となることも断りなしに使う⁸⁾. すると直交性から

$$\langle \phi(\theta) | \hat{x} | \phi(\theta) \rangle = 0$$

また, \hat{x} のエルミート性から

$$\begin{aligned} \langle \phi(\theta) | \hat{x}^2 | \phi(\theta) \rangle &= (\delta x_0)^2 \left(\cos \theta \langle 1 | - \sin \theta (\sqrt{2} \langle 1 | + \sqrt{3} \langle 3 |) \right) \left(\cos \theta | 1 \rangle - \sin \theta (\sqrt{2} | 1 \rangle + \sqrt{3} | 3 \rangle) \right) \\ &= (\delta x_0)^2 (1 + 4 \sin^2 \theta - 2\sqrt{2} \sin \theta \cos \theta) \end{aligned}$$

以上より求める揺らぎは

$$\delta x(\theta) = 2\delta x_0 \left(\frac{1}{4} + \sin^2 \theta - \frac{\sin \theta \cos \theta}{\sqrt{2}} \right)^{1/2}$$

と計算される。

最後に揺らぎの最小値を求める。

$$\sin^2 \theta - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos \theta = \frac{1 - \cos 2\theta}{2} - \frac{\sin 2\theta}{2\sqrt{2}} = \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{6}}{4} \sin(2\theta + \beta)$$

と変形できるので, $\theta_{\min} = \pi/4 - \beta/2$ のとき $\delta x(\theta)$ は最小値をとり, このとき

$$\delta x(\theta_{\min}) = \delta x_0 \sqrt{3 - \sqrt{6}}$$

となる. これは δx_0 より小さい.

7) $\delta x_0 \cdot \delta p_0 = \hbar/2$ と計算され, 最小不確定になっていて安心.

8) 本当に勝手にこんな性質使ってしまっているのかは分からない...

II. (1).

$|0\rangle$ は \hat{Z} の固有値 1 の固有状態なので,

$$\hat{U}_{\hat{H}_0}(t)|0\rangle = e^{-i\omega t/2}|0\rangle$$

となる.

II. (2).

$(c_1\hat{X} + c_2\hat{Y} + c_3\hat{Z})^2 = \hat{I}$ を使うと,

$$\begin{aligned}\exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) &= \exp(-i\omega t(c_1\hat{X} + c_2\hat{Y} + c_3\hat{Z})) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} (\omega t)^{2n} \cdot \hat{I} + i \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n-1)!} (\omega t)^{2n-1} \cdot (c_1\hat{X} + c_2\hat{Y} + c_3\hat{Z}) \\ &= \cos \omega t \cdot \hat{I} - i \sin \omega t \cdot (c_1\hat{X} + c_2\hat{Y} + c_3\hat{Z})\end{aligned}$$

これより,

$$\alpha_0(t) = \cos \omega t, \quad \alpha_i(t) = -ic_i \sin \omega t \quad (i = 1, 2, 3)$$

となる⁹⁾.

II. (3).

$|+\rangle := (|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$, $|-\rangle := (|0\rangle - |1\rangle)/\sqrt{2}$ とすると, これは \hat{X} の固有値 ± 1 の 2 つの独立な固有状態なので,

$$\hat{U}_{\hat{H}_\Omega}(t)|\pm\rangle = e^{\mp i\Omega t/2}|\pm\rangle$$

となり, グローバル位相しか Ω に依存していないので, この 2 状態は \hat{H}_Ω による時間発展後 Ω に依存しない. 以上より, 求める状態は例えば $|+\rangle$ となる¹⁰⁾.

II. (4).

(2) の結果を使う.

$$\hat{H}_0 + \hat{H}_1 = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{X}}{\sqrt{2}} + \frac{\hat{Z}}{\sqrt{2}} \right)$$

とかけるため,

$$\hat{U}_{\hat{H}_0 + \hat{H}_1}(t) = \cos \frac{\omega t}{\sqrt{2}} \cdot \hat{I} - i \sin \frac{\omega t}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{\hat{X}}{\sqrt{2}} + \frac{\hat{Z}}{\sqrt{2}} \right)$$

9) この問題では $\hat{H} = \hbar\omega(c_1\hat{X} + c_2\hat{Y} + c_3\hat{Z})$ だったが, この Hamiltonian に単位行列 \hat{I} の定数倍が加わった場合の一般の時間発展演算子を求める問題が 2021 年度の東大理工の量子で出題されていた. その場合, この問題に加えて演算子が交換するとき使える演算子の指数法則を使って解けばいい (一回やらないと気づくのは割と難しい気がする.).

10) 今考えている 2 準位系を $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ が張っているため, その線形結合で表される任意の状態は相対位相の部分が Ω に依存してしまうため, (3) の条件を満たす状態は $|\pm\rangle$ のみだとわかる.

となる。これを使うと

$$\hat{U}_{\hat{H}_0+\hat{H}_1}(t)|0\rangle = \cos \frac{\omega t}{\sqrt{2}}|0\rangle - i \sin \frac{\omega t}{\sqrt{2}}|+\rangle$$

とかけるため、 $|0\rangle$ からこの Hamiltonian を使って $|-\rangle$ にすることはできず、 $|0\rangle$ から $|+\rangle$ にする最小の時間を探せば良いとわかる。以上より求める時間は

$$t = \frac{\pi}{\sqrt{2}\omega}$$

となる。

II. (5).

(2) の結果を使えば

$$\hat{U}_{\hat{H}_0}(t) = \cos \frac{\omega t}{2} \cdot \hat{I} - i \sin \frac{\omega t}{2} \cdot \hat{Z}, \quad \hat{U}_{\hat{H}_1}(t) = \cos \frac{\omega t}{2} \cdot \hat{I} - i \sin \frac{\omega t}{2} \cdot \hat{X}$$

とかけるため、

$$\begin{aligned} \hat{U}_{\hat{H}_0}(\Delta t) \hat{U}_{\hat{H}_1}(\Delta t) &= \left\{ \left(1 - \frac{\omega^2(\Delta t)^2}{8} \right) \cdot \hat{I} - i \frac{\omega \Delta t}{2} \cdot \hat{Z} + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \right\} \cdot \left\{ \left(1 - \frac{\omega^2(\Delta t)^2}{8} \right) \cdot \hat{I} - i \frac{\omega \Delta t}{2} \cdot \hat{X} + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \right\} \\ &= \left(1 - \frac{\omega^2(\Delta t)^2}{4} \right) \hat{I} - i \frac{\omega \Delta t}{2} \hat{X} - i \frac{\omega \Delta t}{2} \hat{Z} - \frac{\omega^2(\Delta t)^2}{4} \hat{Z} \cdot \hat{X} + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \end{aligned}$$

一方で (4) の計算より

$$\hat{U}_{\hat{H}_0+\hat{H}_1}(\Delta t) = \left(1 - \frac{\omega^2(\Delta t)^2}{4} \right) \hat{I} - i \frac{\omega \Delta t}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{X}}{\sqrt{2}} + \frac{\hat{Z}}{\sqrt{2}} \right) + \mathcal{O}((\Delta t)^3)$$

なので、

$$\hat{U}_{\hat{H}_0+\hat{H}_1}(\Delta t) - \hat{U}_{\hat{H}_0}(\Delta t) \hat{U}_{\hat{H}_1}(\Delta t) = \frac{\omega^2(\Delta t)^2}{4} \hat{Z} \cdot \hat{X} + \mathcal{O}((\Delta t)^3)$$

と計算される。

II. (6).

$\Delta t = t/N$ とすれば、(5) の結果より

$$\hat{U}_{\hat{H}_0+\hat{H}_1} \left(\frac{t}{N} \right) - \frac{\omega^2}{4} \hat{Z} \cdot \hat{X} \left(\frac{t}{N} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{t}{N} \right)^2 \right) = \hat{U}_{\hat{H}_0} \left(\frac{t}{N} \right) \hat{U}_{\hat{H}_1} \left(\frac{t}{N} \right)$$

とかけるので、

$$\begin{aligned} \hat{V}_N(t) &= \left\{ \hat{U}_{\hat{H}_0+\hat{H}_1} \left(\frac{t}{N} \right) - \frac{\omega^2}{4} \hat{Z} \cdot \hat{X} \left(\frac{t}{N} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{t}{N} \right)^2 \right) \right\}^N \\ &\simeq \hat{U}_{\hat{H}_0+\hat{H}_1}(t) + \mathcal{O} \left(\frac{t^2}{N} \right) \end{aligned}$$

と計算できて¹¹⁾, 従って

$$\sqrt{\langle \Delta_N | \Delta_N \rangle} = \mathcal{O}\left(\frac{t^2}{N}\right) \lesssim \epsilon, \quad \therefore N \gtrsim \frac{t^2}{\epsilon}$$

と評価できると考えられる¹²⁾.

11) $N-1 \simeq N$ 回 $\hat{U}_{\hat{H}_0 + \hat{H}_1}(t/N)$ を取って, 残り 1 回 $\omega^2 \hat{Z} \cdot \hat{X}(t/N)^2/4$ の項を選ぶ場合の数は ${}_N C_1 = N$ なので, $\mathcal{O}\left(\frac{t^2}{N}\right)$ となる.

12) (参考) 関連した話題に, リーの積公式, Trotter 分解があると思われる. 詳しくは [2] を参照.

第3問

I. (1).

$$dU = TdS - pdV$$

I. (2).

気体は熱力学的に安定なので, $\delta Q > T\delta S$ であり, また, 系に仮想的変化 $\delta U, \delta V$ を与えると,

$$\delta U + p\delta V - T\delta S > 0$$

ここで δU を 2 次まで展開すると

$$\begin{aligned} & \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + p \right\} \delta V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V - T \right\} \delta S \\ & + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 > 0 \end{aligned}$$

上式が任意の $\delta V, \delta S$ について成立するので, 1 次の係数は 0 になるべきで,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (5)$$

となり, 2 次について

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 > 0 \quad (6)$$

を得る¹³⁾.

I. (3).

(6) 式を変形すれば

$$\begin{pmatrix} \delta S & \delta V \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} > 0$$

となるので, Hessian を A として

$$A := \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \end{pmatrix}$$

は正定値とわかる. 従って特に $\det A > 0$ である.

13) 以上の議論は [3] の 3 章を参考にした. 内部エネルギーの凸性を要請して, (6) 式を導出する方針でも良いと思う.

以上を踏まえて C_P, κ_T を変形していく.

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

とかけるが,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P &= \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \frac{1}{\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)}} \\ &= - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}} \\ &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \frac{1}{\det A} \end{aligned}$$

と変形できる. 途中 (5) 式を使った. (6) 式で特に $\delta S = 0$ とすると

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S > 0$$

を得る. 以上より,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P > 0$$

であり, $T > 0$ でもあるので $C_P > 0$ を得る¹⁴⁾.

κ_T についても同様に

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)} = - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \frac{1}{\det A} < 0$$

なので, $V > 0$ と合わせて $\kappa_T > 0$ が従う¹⁵⁾.

14) この, 内部エネルギーの自然な変数についての Hessian の任意の主小行列式が非負であることを使った $C_P \geq 0$ の証明は Y さんに教えてもらった. Jacobian の定義やそれを使った計算方法, Hessian の任意の主小行列式が非負, については [4] を参照.

15) (別解) $C_P > 0$ は $C_P - C_V > 0$ かつ $C_V > 0$ を使っても解ける (私はこの方針で解いた), $\kappa_T > 0$ も似た感じで示せたはず.

II. (1).

例によって $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ を Jacobian を使って変形していく¹⁶⁾.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, H)} \\
 &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P \\
 &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P - V \frac{T}{C_P} \frac{1}{T} \\
 &= \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} - \frac{V}{C_P} \\
 &= \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1)
 \end{aligned}$$

従って

$$dT = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1) dP$$

を得る.

II. (2).

今度はエンタルピー一定の過程ではなく, 準静断熱過程, つまりエントロピー一定の過程なので,

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P dS \quad (7)$$

と展開したとき $dS = 0$, よって

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP$$

とかけ, これを (1) と同じように評価する.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} \\
 &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{T}{C_P} \\
 &= \frac{V\alpha T}{C_P}
 \end{aligned}$$

と計算され,

$$dT = \frac{V\alpha T}{C_P} dP$$

を得る.

16) ちなみにこの II の (1), (2), (3) の第二法則の視点からの解釈以外は [3] 第 3 章 A 問題 [10] とほぼ同じである.

II. (3).

今 $\alpha > 0$ で, $C_P, V, T > 0$ なので, $V\alpha T/C_P > V(\alpha T - 1)/C_P$ であり, $dP < 0$ のときは断熱準静操作の方が温度は下がると考えられる.

また, dT は (7) のように展開されるが, Joule-Thomson 過程は準静ではない断熱過程なので, 熱力学第二法則より $dS > 0$ であり, 加えて I.(3) の結果から $(\frac{\partial T}{\partial S})_P > 0$ でもあるため, 1 項目の温度を下げる効果を 2 項目が打ち消してしまっている.

参考文献

- [1] 数学の景色「極限と積分の順序交換定理 6 つと交換できない例 3 つまとめ」
<https://mathlandscape.com/limit-int/#toc8>
- [2] 白石直人「2024 年度 物理数学 II」<https://naotoshiraishi.wordpress.com/wp-content/uploads/2024/07/2023-mathphys.pdf>
- [3] 久保亮五, 市村浩, 碓井恒丸, 橋爪夏樹「大学演習 熱学・統計力学 [修訂版]」裳華房
- [4] 清水明「熱力学の基礎 第 2 版 II: 安定性・相転移・化学熱力学・重力場や量子論」東京大学出版会