Statistical Mechanics

Toshiya Tanaka

April 7, 2022

Chapter 1

物理で確率を使うこと

1.1 測定精度と確率

Theorem 1.1.1 (Chebyshev 不等式)
確率分布 $\vec{p}$，物理量 f とする．任意の $\varepsilon > 0$ に対し，次の不等式が成り立つ．

$$\mathrm{Prob}(|f - \langle f \rangle_{\vec{p}}| \geq \varepsilon) \leq \left(\frac{\sigma_{\vec{p}}[f]}{\varepsilon} \right)^2 \tag{1.1.1}$$

ここで，$\langle \bullet \rangle$ は期待値で $\sigma[\bullet]$ はゆらぎ (標準偏差) である．

Derivation. まず，次の量を定める．

$$\theta := \begin{cases} 1, & (|f_i - \langle f \rangle_{\vec{p}}| \geq \varepsilon) \\ 0, & (|f_i - \langle f \rangle_{\vec{p}}| < \varepsilon) \end{cases} \tag{1.1.2}$$

これは，物理量の期待値からのズレが，ε より大きいとき 1, そうでないとき 0 を返す関数で，θ の期待値は Eq.(1.1.1) の左辺の確率に等しい．
　ところで，その期待値は

$$\sum_i \theta_i p_i \leq \sum_i \left(\frac{f_i - \langle f \rangle_{\vec{p}}}{\varepsilon} \right)^2 \tag{1.1.3}$$

$$= \left(\frac{\sigma_{\vec{p}}[f]}{\varepsilon} \right)^2 \tag{1.1.4}$$

と評価でき，不等式が示せる． □

　Chebyshev 不等式 (1.1.1) は次のように解釈することができる．物理量 f のゆらぎ $\sigma_{\vec{p}}[f]$ が測定精度より十分小さければ，すなわち $\sigma_{vecp}[f]/\varepsilon \ll 1$ ならば，測定値 f の期待値 $\langle f \rangle_{\vec{p}}$ からのずれが有意に現れる[i.] 確率は a.s.[ii.] ゼロである．

1.2 試行回数と確率

Theorem 1.2.1 (大数の法則)
f を物理量，$\vec{p}$ を一つの系の確率分布とし，同じ系を N 個考える．全系の確率分布が $\tilde{\vec{p}}$ とする．このとき，任意の $\varepsilon > 0$ に対し，

$$\lim_{N \to \infty} \mathrm{Prob}_{\tilde{\vec{p}}} \left(\left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} f_i - \langle f \rangle_{\vec{p}} \right| \geq \varepsilon \right) = 0 \tag{1.2.1}$$

が成り立つ．すなわち，a.s. で平均値が出るということ．

Derivation. 一つの系の物理量 f の期待値を μ，f^2 の期待値を σ^2 とする．このとき，ゆらぎは $\sigma = \sqrt{\nu - \mu^2}$ である．今，平均値という物理量を

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} f_i \tag{1.2.2}$$

i. 測定の分解能 ε より大きく現れる．
ii. almost surely

とし，この期待値は

$$\langle m\rangle_{\tilde{\vec{p}}} = \mu \tag{1.2.3}$$

m^2 の期待値は

$$\langle m^2\rangle_{\tilde{\vec{p}}} = \frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j \langle f_i f_j\rangle_{(\vec{p}_i,\vec{p}_j)}. \tag{1.2.4}$$

これは独立性より，$i \neq j$ については

$$\langle f_i f_j\rangle = \langle f_i\rangle_{\vec{p}}\langle f_j\rangle_{\vec{p}} \tag{1.2.5}$$

$$= \mu^2, \tag{1.2.6}$$

$i = j$ については

$$\langle f_i f_i\rangle = \langle f_i^2\rangle = \nu \tag{1.2.7}$$

と計算できて，

$$\langle m^2\rangle_{\tilde{\vec{p}}} = \frac{1}{N^2}\big((N^2-N)\mu^2 + N\nu\big) \tag{1.2.8}$$

となる．[iii] 全体のゆらぎは

$$\sigma_{\tilde{\vec{p}}}[f] = \sqrt{\frac{\nu-\mu^2}{N}} \tag{1.2.9}$$

$$= \frac{\sigma_{\vec{p}}[f]}{\sqrt{N}} \tag{1.2.10}$$

となる．ここで Chebyshev 不等式 (1.1.1) を用いると，

$$\mathrm{Prob}_{\tilde{\vec{p}}}\left(\left|\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f_i - \langle f\rangle_{\vec{p}}\right| > \varepsilon\right) = \left(\frac{\sigma_{\vec{p}}[f]}{\sqrt{N}}\right) \underset{N\to\infty}{\to} 0 \tag{1.2.11}$$

と示せる． □

具体例を一つ．

Example 1.2.2
$N \sim 10^{24}$ 個のサイコロを振ることを考える．測定精度を $\varepsilon \sim 10^{-8}$ とすると，平均値

$$m := \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f_i \tag{1.2.12}$$

が期待値 3.5000000 に一致しない確率は，$\langle m\rangle = 7/2$，$\langle m^2\rangle = 35/(12N) + (7/2)^2$，$\sigma[m] = \sqrt{35/12N}$ なので[iv] Chebyshev 不等式 (1.1.1) より

$$\mathrm{Prob}(|m - 7/2| > 10^{-8}) < \left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right) \sim \left(\frac{10^{-12}}{10^{-8}}\right)^2 = 10^{-8} \tag{1.2.13}$$

となる． □

今，χ をある事象 A が起きたとき 1，そうでないとき 0 を返す関数として，A が起こる確率は，$p = \langle\chi\rangle$ である．このとき，大数の法則で $f = \chi$ と置くと，次が成り立つ．

Corollary 1.2.3
N 回の試行で事象 A がおこる回数を N_A とする．このとき，

$$\lim_{N\to\infty} \mathrm{Prob}\left(\left|\frac{N_A}{N} - p\right| \geq \varepsilon\right) = 0 \tag{1.2.14}$$

が成り立つ．

この系は，N が大きいとき，N_A/N の比という物理的なものが，確率 p と a.s. で等しいと解釈できる．

[iii] めんどくて添字抜かしたので，考えて．
[iv] 大数の法則の導出と同様にできる．

1.3 結論

- Chebyshev 不等式 (1.1.1) より，測定値が期待値からずれる確率を具体的に評価できる．
- 大数の法則およびその系より，たくさんあれば物理量の比と確率が a.s. で等しい．

Chapter 2

Legendre 変換について

2.1　Legendre 変換について

導出として，凸関数 f に対して，傾き α の線を引いたとき，f との交点を持った状態で直線の切片を最小にすることを考える．$x = x^*$ を通る直線を引くとき，直線の方程式は

$$y = \alpha x + f(x^*) - \alpha x^* \tag{2.1.1}$$

となり，各 α に対し，切片の最小値を対応させることを考えると次の定義に至る．

Definition 2.1.1 (Legendre 変換)
凸関数 $f\colon \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ に対し，この Legendre 変換 f^* を

$$\begin{aligned} f^*(\alpha) &= -\min_{x\in\mathbb{R}} \left(f(x) - \alpha x\right) && (2.1.2) \\ &= \max_{x\in\mathbb{R}} \left(\alpha x - f(x)\right) && (2.1.3) \end{aligned}$$

と定める．

このとき，素直に考えると負符号はつかないように思うが，凸関数を凸関数に移す対称性を持たせるためにはこれが必要である．

Example 2.1.2
関数

$$f(x) = \begin{cases} \dfrac{x^3 + x}{4}, & (0 \le x \le 1) \\ x - \dfrac{1}{2}, & (1 \le x \le 2) \\ \dfrac{x^2}{2} - x + \dfrac{3}{2}, & (2 \le x) \end{cases} \tag{2.1.4}$$

の Legendre 変換は

$$f^*(p) = \begin{cases} \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{4p-1}{3}\right)^{3/2}, & (1/4 < p < 1) \\ \dfrac{1}{2}\left(p^2 + 2p - 2\right), & (1 \le p) \end{cases} \tag{2.1.5}$$

となる．
[i.]

Figure. 2.1 の青い線部分が，Figure. 2.2 の一点に潰れていて，微分不可能点になっている．熱力学関数にこのようなことが起こるとき，相転移が起こっていることがわかる．

[i.] この例は https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%AB%E3%82%B8%E3%83%A3%E3%83%B3%E3%83%89%E3%83%AB%E5%A4%89%E6%8F%9B による．

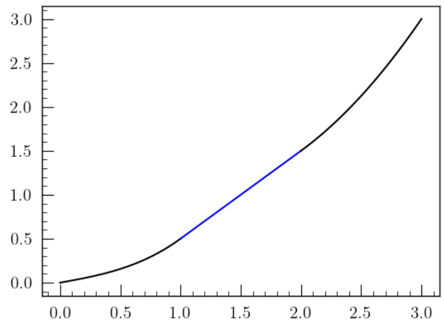

Fig. 2.1　Legendre 変換前の関数 f.

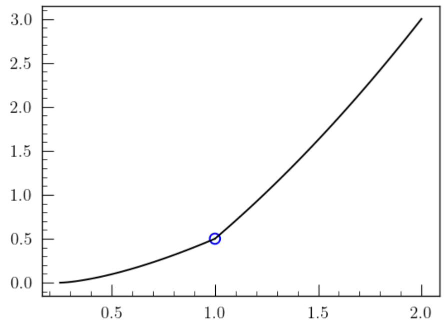

Fig. 2.2　f を Legendre 変換した関数 f^*

Chapter 3

磁性体の統計力学

3.1　方針

大まかな流れは，次のようである．

1. 分配関数の計算
2. エネルギー，磁化，磁化率の期待値の計算
3. 温度，磁場に対する振る舞いを考察

この方針は変えず，個々の系に対し様々なテクニックを使う．

3.2　すべての spin が独立にある場合

N 粒子系を考える．粒子 j の spin を $\sigma_j = \pm 1$ で指定し，スピン角運動量の固有値は $\pm\mu_0$ とする．磁場 H 中にある系のエネルギー固有値は

$$E = -\sum_{j=1}^{N} \mu_0 \sigma_j \mathsf{H} \tag{3.2.1}$$

で，一つの粒子だけに注目したとき

$$E_j = -\mu_0 \sigma_j \mathsf{H} \tag{3.2.2}$$

である．spin1 つの期待値は期待値の定義から

$$\begin{aligned}\langle \sigma_j \rangle &= \frac{1}{Z_j(\beta)} \left(\mu_0 e^{\beta\mu_0\mathsf{H}} - \mu_0 e^{\beta\mu_0\mathsf{H}} \right) &(3.2.3)\\ &= \mu_0 \tanh(\beta\mu_0\mathsf{H}) &(3.2.4)\end{aligned}$$

である．

　独立なので，一粒子の情報がわかれば十分で，一粒子の分配関数は

$$\begin{aligned}Z_j(\beta) &= e^{\beta\mu_0\mathsf{H}} + e^{-\beta\mu_0\mathsf{H}} &(3.2.5)\\ &= 2\cosh(\beta\mu_0\mathsf{H}) &(3.2.6)\end{aligned}$$

である．よって，N 粒子あったとき，分配関数は

$$Z(\beta) = (2\cosh(\beta\mu_0\mathsf{H})) \tag{3.2.7}$$

となる．エネルギー期待値は

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \log(2\cosh(\beta\mu_0\mathsf{H})) &(3.2.8)\\ &= -N\mu_0\mathsf{H}\tanh(\beta\mu_0\mathsf{H}) &(3.2.9)\end{aligned}$$

である．

Definition 3.2.1 (磁化)
磁化を

$$m = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} \mu_0 \sigma_j \tag{3.2.10}$$

と定める．スピンの平均値と思ってよい．

磁化の期待値は，Eq. (3.2.4) と期待値の線形性から

$$\langle m\rangle = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\mu_0\langle\sigma_j\rangle \tag{3.2.11}$$
$$= \mu_0\tanh(\beta\mu_0\mathsf{H}) \tag{3.2.12}$$

である．

Definition 3.2.2 ($\mathsf{H}=0$ での磁化率)
磁化率 χ を

$$\chi = \left.\frac{\partial m}{\partial \mathsf{H}}\right|_{\mathsf{H}=0} \tag{3.2.13}$$

と定める．磁場 H を揺すったときの磁石になりやすさと解釈できる．

磁化率も計算する．

$$\chi = \frac{\mu_0^2}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{3.2.14}$$

となる．
本筋とは外れるが，エントロピーを計算する．そのためにまず，Helmholtz free energy の計算をする．

$$F(\beta,\mathsf{H},N) = -\frac{1}{\beta}\log Z(\beta) \tag{3.2.15}$$
$$= -Nk_{\mathrm{B}}T\log\left(2\cosh\left(\frac{\mu_0\mathsf{H}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right) \tag{3.2.16}$$

ここから，エントロピーが計算できて，

$$S(\beta,\mathsf{H},N) = -\frac{\partial}{\partial T}F(\beta,\mathsf{H},N) \tag{3.2.17}$$
$$= Nk_{\mathrm{B}}\frac{\mu_0\mathsf{H}}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\cosh\left(\frac{\mu_0\mathsf{H}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) - \log\left(2\cosh\left(\frac{\mu_0\mathsf{H}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right)\right) \tag{3.2.18}$$

となり，$\mathsf{H}/k_{\mathrm{B}}$ 単位で現れる．これを用いて，$(T_1,\mathsf{H}_1)\to(T_2,H_2)$ の断熱準静操作を行うとき，エントロピーが普遍なので，この単位も不変である．磁場 H をゆっくり変えることで温度を変えることが[i.]できる．これを断熱消磁と呼ぶ．

i. 主に低温を作る．

Bibliography

[田崎 08] 田崎晴明. 統計力学. 新物理学シリーズ / 山内恭彦監修, No. 37-38. 培風館, 2008.