統計力学演習 A 第１回：数学の復習

1.1 以下を計算せよ。

$$1)\quad \sum_{i=1}^{3} 1,\quad 2)\quad \sum_{n=1}^{N}\sum_{m=1}^{N} nm \quad (N\in\mathbf{N}),\quad 3)\quad \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{3^n 4^l},\quad 4)\quad S(\alpha)=\sum_{n=0}^{N-1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\alpha}\quad (\alpha\in\mathbf{R}, N\in\mathbf{N})$$

$$5)\quad \sum_{k=-N}^{N}\frac{1}{1+\mathrm{e}^{\lambda\varepsilon(k)}},\quad (\lambda\in\mathbf{R}, N\in\mathbf{N})\quad \text{ただし}\quad \varepsilon(-k)=-\varepsilon(k)$$

1.2 以下の関数を x が小さいとして x の２次まで展開せよ。

1. $\exp(x)$
2. $\sin(x)$, $\sin(x+\pi/2)$, $\sin(x+\pi)$, $\sin(x+3\pi/2)$
3. $\cos(x)$, $\cos(x+\pi/2)$, $\cos(x+\pi)$, $\cos(x+3\pi/2)$
4. $\ln(1+x)$

1.3 定積分

$$1)\quad \int_0^{\infty}\exp(-x)\mathrm{d}x$$

を求めよ。

$$2)\quad \int_{-\infty}^{\infty}\exp(-ax^2)\mathrm{d}x=\sqrt{\pi/a},\quad (a>0)$$

を示せ。

1.4 確率分布関数 (確率密度)

サイコロのように事象が離散的 (１、２、３、、、６) かつ有限個の場合の確率は１つ１つの事象に対して値を割り当てられるので考えやすい。例えばそれぞれの目の出る確率は１／６である。こうした確率の概念を連続事象に拡張する場合、確率密度あるは確率分布関数という概念が必要となる。簡単な例として $[0,1]$ の間の実数が等しい確率で実現し、それ以外の値を取らないような場合を考えよう。すると、事象としては無限個の可能性があり、離散的な場合と同じように確率を定義しようとすると $1/\infty$ でゼロになってしまう。そこで、確率密度あるいは確率分布関数という概念を導入する。確率変数がある特定の値 x になる確率はゼロになってしまうので、その代わりに $x\sim x+dx$ の間の値が実現する確率を考えそれを $P(x)dx$ とおく。正確には、$dx\to 0$ の極限を考えたとき、確率はゼロに近付くが、ゼロに近付くときの dx の比例係数を $P(x)$ と定義するのである。この定義から明らかなように、この $P(x)$ は x 付近の値が実現する度合を表している。確率の定義から規格化条件は

$$\int P(x)dx=1$$

となる。今の例では、

$$P(x) = \begin{cases} 1 & (0 \leq x \leq 1) \\ 0 & (x > 1, x < 0) \end{cases}$$

である。確率変数の期待値は

$$\langle x \rangle = \int x P(x) dx$$

で与えられる。以上を踏まえて以下の問いに答えよ。

1. 確率密度 $P(x)$ が

$$P(x) = \begin{cases} \exp(-x) & (x \geq 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$$

で与えられるとき、$\langle x^2 \rangle$, $\langle \cos(\pi x) \rangle$ を求めよ。

2. $-\infty < x < \infty$ で定義される確率密度 $f(x)$ が

$$f(x) = \begin{cases} 0.5 & (|x| \leq 1) \\ 0 & (|x| > 1) \end{cases}$$

で与えられるとき、$y = \sin(\pi x/2)$ の確率分布関数 (確率密度) $g(y)$ を求めよ。

1.5 ガウス分布

ガウス分布

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2})$$

を考える。

1. この分布の平均値

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x P(x) \mathrm{d}x$$

を求めよ。

2. 平均値のまわりの分散

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 P(x) \mathrm{d}x$$

を求めよ。

1.6 二項分布

二項分布

$$P_N(n) = \frac{1}{2^N} {}_N C_n, \qquad {}_N C_n \equiv \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

を考える。

1. この分布の平均値
$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{N} n P_N(n)$$
を求めよ。
2. 平均値のまわりの分散
$$\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \sum_{n=0}^{N} (n - \langle n \rangle)^2 P_N(n)$$
を求めよ。

1.7 サンプル平均の期待値と分散

コインを投げ、裏が出たら $X = -1$、表が出たら $X = +1$ をとるような確率変数 X を考えよう。(表と裏が同じ確率で出るコインである。) このコインを N 回投げたとしよう。このときの n 回目の確率変数の値を x_n と表すとき、平均値
$$\bar{X}_N = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$
を考える (サンプル平均)。

1. $\bar{X}_N$ の期待値 $\langle \bar{X}_N \rangle$ を求めよ。
2. サンプル平均の分散
$$\langle (\bar{X}_N - \langle \bar{X}_N \rangle)^2 \rangle$$
を求めよ。

統計力学演習 A 第２回：数学的準備 II

2.1 以下の関係式を証明せよ。

1. $\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y^{-1}$
2. $\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1$

2.2 ガンマ関数

ガンマ関数 $\Gamma(z)$ は

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-x} x^{z-1} dx$$

で定義される。

1. $\Gamma(1)$ および $\Gamma(1/2)$ の値を求めよ。
2. $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ を示せ。
3. n が自然数のとき $\Gamma(n+1)$ を求めよ。

2.3 n 次元球の体積

半径 r の n 次元球の体積 $V_n(r)$ を求めよう。 $V_n(r)$ は n 次元空間で、$x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2 \le r^2$ を満たす領域の体積である

1. 積分
$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-a(x_1^2+x_2^2+\cdots+x_n^2)} dx_1 dx_2 \cdots dx_n$$
の値を求めよ。
2. $V_n(r) = C_n r^n$ とおくと、 n 次元球の表面積が $nC_n r^{n-1}$ となることを用いて、上の積分 I_n が
$$I_n = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-ar^2} nC_n r^{n-1} dr$$
と表されることを示せ。
3. 2. で得られた表式から、
$$I_n = \Gamma(\frac{n}{2}+1) C_n a^{-\frac{n}{2}}$$
となることを示せ。
4. 1. と 3. の結果から $V_n(r)$ をガンマ関数を用いて表し、実際に $V_2(r), V_3(r), V_4(r)$ を求めよ。

2.4 スターリングの公式

ガンマ関数は階乗 $(N!)$ の複素数平面への拡張と考えることができる。このガンマ関数を用いてスターリングの公式を求めよう。z が整数の場合には、

$$z! = \Gamma(z+1) = \int_0^\infty t^z \exp(-t)dt$$

であるから、右辺の積分を評価しよう。

1. 積分変数を変えることにより
$$\int_0^\infty t^z \exp(-t)dt = z^{z+1}\exp(-z)\int_0^\infty \exp(-z\{t-1-\ln t\})dt$$
となることを示せ。

2. 関数 $f(t) = t - 1 - \ln t$ が非負であることを示せ。

3. 関数 $f(t)$ を用いると上の積分は
$$z^{z+1}\exp(-z)\int_0^\infty \exp(-zf(t))dt$$
となるが、$f(x)$ が非負であることから $z \to \infty$ の場合、積分には $f(t) \approx 0$ 付近からの寄与のみが重要である (その他の区間からの寄与は指数的に小さい) 注意すると、この積分は $f(t) = 0$ 近傍のみを考えればよいことになる。明らかに $f(1) = 0$ であるから、$f(t)$ を $t = 1$ のまわりで 2 次までテーラー展開すると、
$$f(t) = \frac{1}{2}(t-1)^2$$
となることを示し、これで $f(t)$ を近似し、積分区間を $(-\infty, \infty)$ に変更すると (上と同じ理由で $z \to \infty$ ではこれが許される。)、
$$\Gamma(z+1) \approx z^z \exp(-z)\sqrt{2\pi z}$$
と近似されることを示せ。両辺の対数を取れば良く知られたスターリングの公式を得る。

統計力学演習 A 第３回：熱力学 I

3.1　熱力学関数の全微分式からはさまざまな関係式が得られる。たとえは、内部エネルギー $U(S,V)$ の全微分式は

$$\mathrm{d}U(S,V) = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

で与えられる。これから、１次の偏微分係数に対して

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

が得られる。また、

$$-\frac{p}{T} = \frac{(\partial U/\partial V)_S}{(\partial U/\partial S)_V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

より $p/T = (\partial S/\partial V)_U$ が導かれる。さらに、$\mathrm{d}U$ が完全微分であることから

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

が成立ち、従って、

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

といった Maxwell の関係式が導かれる。

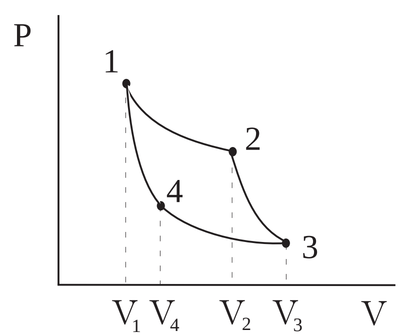
　以上を参考にして、次の熱力学関数の全微分式や諸関係式を求めよ。

1. ヘルムホルツ自由エネルギー $F(T,V) = U - TS$
2. エンタルピー $H(S,p) = U + pV$
3. Gibbs 自由エネルギー $G(T,p) = F + pV$

3.2　カルノーサイクルと熱機関の効率

　n モルの理想気体に対して、２つの熱源 R_1(温度 T_1), R_2(温度 $T_2 < T_1$) を用いた次のようなサイクルを考える。

- 状態１ → 状態２ ： 等温膨張 (温度 T_1)
- 状態２ → 状態３ ： 断熱膨張
- 状態３ → 状態４ ： 等温圧縮 (温度 T_2)
- 状態４ → 状態１ ： 断熱圧縮



(状態１ → 状態２) で熱源 R_1 から吸収した熱量を Q_1, (状態３ → 状態４) で熱源 R_2 から吸収した熱量を Q_2 とし、全ての過程は準静的であるとする。このようなサイクルをカルノーサイクルという。

理想気体の状態方程式は気体定数 R を用いて

$$pV = nRT$$

と表されること、また、理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数で与えられることを用い、次の問に答えよ。

1. 状態１から状態４の状態での体積をそれぞれ $V_1, \ldots V_4$ とすると、

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad Q_1 = nRT_1 \log(V_2/V_1) \\ &\text{b)} \quad Q_2 = nRT_2 \log(V_4/V_3) \end{aligned}$$

となる事を示せ。

2. 理想気体の断熱過程においては

$$TV^{\gamma-1} = 一定、\quad \gamma = \frac{c_p}{c_V}$$

の関係が成り立つことを示せ。ただし、c_V, c_p はそれぞれ定積モル比熱と定圧モル比熱であり、理想気体の場合、$c_p - c_V = nR$ である。

3. このカルノーサイクルにおいて、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

が成り立つ事を示せ。

4. このカルノーサイクルが外界にした仕事を W とすると、熱機関としての効率 η_0 は $\eta_0 = W/Q_1$ で与えられる。η_0 を T_1 と T_2 を用いて表せ。

5. 熱力学の第二法則は「温度の一様な一つの物体から奪った熱を全部仕事に変え、それ以外に何の変化も残さないことは不可能である」(Thomson の原理) と言い表すことができる。

この Thomson の原理を用いて、熱源 R_1 と R_2 の間で働く任意のサイクルの効率 η は

$$\eta \leq \eta_0$$

を満たすことを示せ。

6. 100°C の高温熱源と 0°C の低温熱源の間で働くサイクル (熱機関) の最大効率はいくらか？

3.3 エントロピーと不可逆性

1. 定積比熱 C_V が温度によらず一定であると仮定して、1 モルの理想気体のエントロピーを計算せよ。
2. 理想気体が体積 V_1 の状態から真空中に断熱的に膨張して体積 V_2 になる時のエントロピー変化を計算し、この過程が不可逆であることを示せ。
3. 一定の圧力下で、温度が T_1 の n モルの液体とそれと同量の温度が T_2 の同じ種類の液体を混ぜ合わせる過程を考える。外界との熱のやりとりはなく、液体の定圧モル比熱 C_P が温度によらずに一定であると仮定して、熱平衡に達するまでのエントロピー変化を求め、それが正であることを示せ。

統計力学演習 A 第4回

4.1 ： マックスウェルの速度分布

Maxwell の速度分布関数 $f(v)$ ($v=|\vec{v}|=\sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}$、$\vec{v}=(v_x,v_y,v_z)$) は

$$f(v)=\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m}{2k_BT}v^2\right)$$

で与えられる。この分布関数に従って粒子の速度が分布しているとき、つまり、速度の x 成分、y 成分、z 成分がそれぞれ $v_x\sim v_x+dv_x$、$v_y\sim v_y+dv_y$、$v_z\sim v_z+dv_z$ の範囲にある確率 $P(\vec{v})dv_xdv_ydv_z$ が

$$P(\vec{v})dv_xdv_ydv_z=f(v)dv_xdv_ydv_z$$

で与えられるとき、以下の問に答えよ。

1. 速度の絶対値の n 乗の平均 $\langle v^n\rangle$ が

$$\langle v^n\rangle\equiv\int v^nf(v)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z=\frac{2}{\pi^{1/2}}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{n/2}\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right)$$

   となることを示せ。

2. 速度の大きさの分散 $\langle\Delta v^2\rangle=\langle(v-\langle v\rangle)^2\rangle$ を求めよ。

3. 運動エネルギー

$$E=\frac{1}{2}mv^2$$

   の平均 $\langle E\rangle$、および、分散 $\langle(E-\langle E\rangle)^2\rangle$ を求めよ。

4. 相対速度 $|\vec{v}_1-\vec{v}_2|$ の平均 $\langle|\vec{v}_1-\vec{v}_2|\rangle$ は

$$\langle|\vec{v}_1-\vec{v}_2|\rangle=\sqrt{2}\langle v\rangle$$

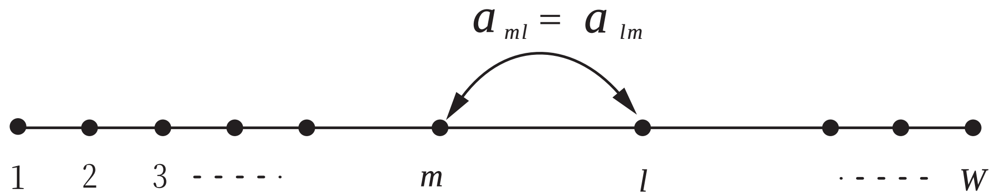
   で与えられることを示せ。

4.2 : マスター方程式におけるボルツマンの H 定理

$1,2,\cdots,W$ という W 個の状態を考え、これらの状態の間を移り変わる系を考える。状態 l から状態 m に移り変わる遷移確率 (単位時間あたりに移り変わる確率) を a_{ml} と書き、l から m への遷移確率と m から l への遷移確率とは等しい ($a_{ml}=a_{lm}$) とする。この系が状態 l をとる確率 $P_l(t)$ は次のマスター方程式

$$\frac{d}{dt}P_l(t)=-\sum_m a_{ml}P_l(t)+\sum_m a_{lm}P_m(t)$$

で記述されるとするとき、以下の問に答えよ。



1. $H(t) = \sum_i P_i(t) \log P_i(t)$ なる関数を考えると、
$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0$$
となる事を示せ。

2. このことは、時間とともに $H(t)$ が減少する事を示しているが、時刻無限大で平衡に達した ($dH(t)/dt = 0$) としよう。このとき、時刻無限大での $P_l(\infty)$ を求めよ。

3. $H(\infty)$ を具体的に W を用いて表し、$-k_B H(\infty)$ が、この系のエントロピー $S = k_B \log W$ に等しいことを確認せよ。

4.3 :気体分子運動論と状態方程式

N 個の気体が長さ L の立方体に閉じこめられている。(体積 V=L^3) 気体分子が壁に及ぼす圧力は、気体分子が壁に衝突して跳ね返るとき、そこに与える力積の時間平均であると考えられる。この立場から、次の問いに答えよ。ただし、時間平均はアンサンブル平均 (統計平均) と等しいとして良い。

1. 気体分子が壁により弾性的に反射されるとすると気体分子全体による圧力 P は $P = (2N/3V)\langle\epsilon\rangle$、となることを示せ。但し $\langle\epsilon\rangle$ は気体分子の運動エネルギーの平均である。

2. 気体分子の運動エネルギーの平均 $\langle\epsilon\rangle$ を Maxwell の速度分布則を用いて計算せよ。この結果を用いて理想気体の状態方程式を導け。

統計力学演習 A 第５回：ミクロカノニカル分布

5.1

$N(\gg 1)$ 個の質点からなる理想気体 (自由粒子) が体積 V (3 次元) のなかに閉じ込められている。

1. この系の状態数 Ω_0

$$\Omega_0 \equiv \frac{1}{h^{3N}N!}\int_{\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i^2/2m\leq E} \mathrm{d}\vec{x}_1\cdots\mathrm{d}\vec{x}_N\mathrm{d}\vec{p}_1\cdots\mathrm{d}\vec{p}_N$$

   を計算せよ。

2. エントロピーを求めよ (スターリングの公式を用いよ)。

3. 一粒子あたりのエネルギーと温度との関係、および状態方程式を導け。($(\partial S/\partial E)_{V,N} = 1/T$、$(\partial S/\partial V)_{E,N} = p/T$ を用いよ。)

5.2

質量 m、運動量 p、座標 q とするとき、振動数 $\nu = \omega/2\pi$ の一次元調和振動子のハミルトニアンは

$$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}q^2$$

で与えられる。このとき以下の問題に答えよ。

1. 等エネルギー面 $H(p,q) = E$ はどのような形になるか図示せよ。

2. エネルギー E 以下の位相空間の体積 $\Gamma_0(E)$ を求めよ。

3. この振動子で、E 以下のエネルギーをもつ量子状態の数 $\Omega_0(E)$ を求め、E が大きいとき、$\Gamma_0(E)/h \sim \Omega_0(E)$ となることを示せ。(振動子のエネルギー準位は $\varepsilon_n = (n+1/2)h\nu$ で与えられることを用いよ。)

5.3

振動数 ν を持つ１つの調和振動子のエネルギー準位は

$$\varepsilon_n = (n+\frac{1}{2})h\nu$$

で与えられる (n は 0 以上の整数)。$N(\gg 1)$ 個のほとんど独立な振動子からなる系が全エネルギー

$$E = \frac{N}{2}h\nu + Mh\nu \quad (M \geq 0, \text{整数})$$

を持つ場合、次の問題に答えよ。

1. その熱力学的重率 W_M を求めよ。

2. この系の温度 T とエネルギー E との関係を求めよ ($M \gg 1$)。

3. この系が熱平衡状態にあると仮定して、その中の１つの振動子が量子状態 n (エネルギーが ε_n) にある確率を等重率の原理を用いて求めよ。

5.4

N 個の独立な粒子からなる系がある、各々の粒子は、$-\varepsilon_0$, ε_0 の２つのエネルギー状態しかとり得ないとする。

1. 全エネルギー $E = M\varepsilon_0$ の状態の重率 W_M を求めよ。ただし、M は $-N$ から N までの整数である。
2. エントロピー S を求めよ。
3. ミクロカノニカル集団の考えにより、$E < 0$ の範囲で、エネルギー E と温度 T の関係を求めよ。
4. 比熱を求め、温度 T の関数として図示せよ。(Schottky 比熱)

統計力学演習 A 第 6 回：ミクロカノニカル分布 II(ゴム弾性)

6.1

一定の長さ L に保ったゴム紐の張力 X の温度依存性を調べたところ、 $X = AT$ なる関係があることがわかった。ここで、A は正の定数、 T は絶対温度である。

1. この系のエントロピーを S、自由エネルギーを $F(T, L)$ とするとき、$(\partial F/\partial T)_L$ および、$(\partial F/\partial L)_T$ を求めよ。

2. 内部エネルギー $U = F + TS$ が温度一定のもとでは長さ L にはよらないこと
$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$$
を示せ。

3. エントロピー S が長さ L の増大とともに減少すること
$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -A < 0$$
を示せ。

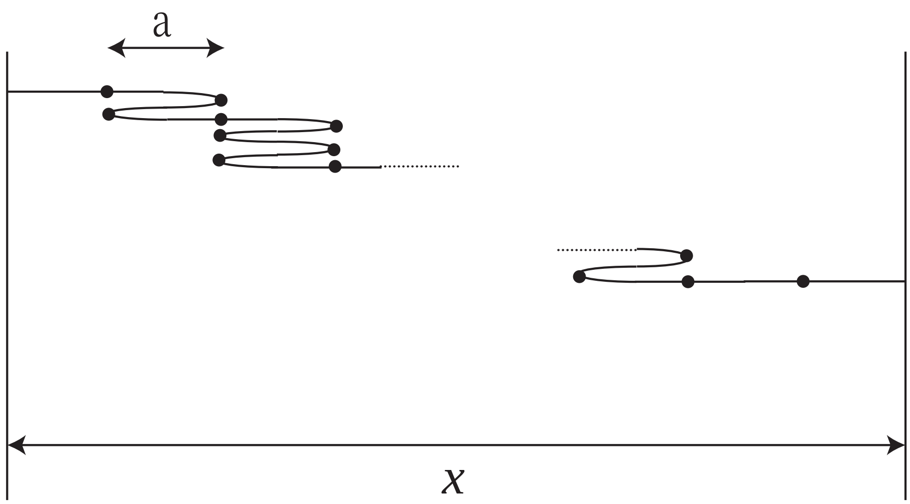
4. このようなゴム紐を断熱的に引き伸ばしてみよう。温度変化を調べるために、$(\partial T/\partial L)_S$ を長さ一定のときの熱容量 C_L と温度 T、定数 A を用いて表し、長さの増大とともに、温度が上がるか下がるかを調べよ。(公式：$(\partial T/\partial L)_S = -(\partial S/\partial L)_T/(\partial S/\partial T)_L$ を用いよ。)

5. 次に、張力を一定に保ち、温度を変えてみよう。まず、
$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_X = -A\left(\frac{\partial X}{\partial L}\right)_T^{-1}$$
を示せ。熱力学的安定性から、
$$\left(\frac{\partial X}{\partial L}\right)_T > 0$$
という性質があるので、
$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_X < 0$$
となることがわかる。[1]

6.2

$n \gg 1$ 個の要素からなる鎖が一次元的に図のように相連なっている。それぞれの要素の長さを a とし、鎖の両端の距離を x とする。また、鎖の関節は自由に折れ曲がるとし、鎖自身の内部エネルギーは鎖の長さにはよらないとする。

[1] このことは、張力一定のもとで、温度を上げるとゴムの長さが縮むことを示している。この性質は実際に実験で確認することができる。例えば、ゴム紐を用意し、それにおもりをつる下げて張力を一定に保ち、ゴムにお湯をかけて温度を上げる。すると、ゴムが縮み、おもりの位置が上がることが期待される。この性質は、通常の金属などとは違うゴムの特殊な性質の一つである。



1. x の関数としてこの鎖のエントロピー S を求めよ。

2. 鎖の内部エネルギーは長さによらないから、温度が T のとき、この鎖を長さ x に保つために必要な張力 X はエントロピーを用いて、

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = -T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T$$

と与えられる。この表式を用い、張力 X を長さ x の関数として求め、図示せよ。

統計力学演習A 第７回：カノニカル分布 I

7.1 ：理想気体

体積 V のなかに閉じ込められた $N \gg 1$ 個の単原子分子からなる理想気体をカノニカル分布で考えて見よう。この系のハミルトニアンは

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

で与えられる。

1. この時の分配関数
$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp(-\beta H) \mathrm{d}\vec{p}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{p}_N \mathrm{d}\vec{x}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{x}_N$$
を求めよ。ただし、$\beta = (k_B T)^{-1}$.

2. スターリングの公式を用い、自由エネルギー F を求めよ。($F = -k_B T \log Z$ である。)

3. 理想気体の状態方程式を
$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$
から求めよ。

7.2 :２準位系

スピン１／２の粒子が磁場 H の中に置かれると、ゼーマン効果により、エネルギー準位は粒子の持つ磁気モーメントを μ として $-\mu H$ と μH の２つに分かれる。このような粒子 N 個が一様磁場 H のなかにおかれ、温度が T に保たれているとき、以下の問に答えよ。

1. 粒子は独立なので、系全体の分配関数 Z は１粒子の分配関数 Z_1 の N 乗で与えられる。Z_1 を計算し、Z を求めよ。

2. 自由エネルギー F をもとめ、
$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$$
より、エントロピー S を求めよ。

3. 内部エネルギー $U = F + TS$ を求めよ。

4. 全体の磁気モーメント $M = -(\partial F / \partial H)$ を求めよ。

5. 比熱 $C = (\partial U / \partial T)_H$ を求め、温度の関数として図示せよ。

7.3 ：ゴム弾性

第６回でミクロカノニカル分布を用いて考察したゴム弾性の模型をカノニカル分布を使って考えて見よう。問題 6.2 と同様に $N \gg 1$ 個の要素からなる鎖が一次元的に相連なっている (問題 6.2 の図参照)。それぞれの要素の長さを a とし、鎖の両端の距離を x とする。また、鎖の関節は自由に折れ曲がるとし、鎖自身の内部エネルギーは鎖の長さにはよらないとする。

1. 張力 X が一定のカノニカル分布を考えよう。系の長さを x とすると系のエネルギーは $-X \cdot x$ となる。この時、系の分配関数

$$Z = \sum_{\{\text{鎖の全ての状態}\}} \exp(\beta X \cdot x)$$

を求めよう。ただし、$\beta = (k_B T)^{-1}$ である。ここでの $\sum$ は、鎖のあらゆる形状 (状態) に関しての和を表している。鎖の形状 (状態) を指定するためには、鎖の各要素がどちらの向きを向いているかを指定してやればよい。そのために、i 番目の要素がプラスの方向を向いている時 $n_i = 1$ 、また、マイナスの方向を向いている時 $n_i = -1$ という値をとる N 個の変数を考えると便利である。この変数を用いると、分配関数は

$$Z = \sum_{\{n_i\}} \exp(\beta X \cdot x),$$

また、長さは $x = \sum_{i=1}^{N} a n_i$ とかける事に注意し、この系の分配関数を求めよ。

2. 自由エネルギー F を求めよ。

3. 張力と長さの関係を求めよ。($x = -(\partial F / \partial X)$ である。)

統計力学演習 A 第８回：カノニカル分布 II

8.1 ： 調和振動子

質量 m、固有角振動数 ω を持つ一次元の調和振動子のハミルトニアンは、

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

で与えられる。ここで、q は振動子の位置座標、p は運動量を表す。

1. 古典的には、分配関数は
$$Z_{cl} = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\beta H)\mathrm{d}q\mathrm{d}p$$
で与えられる。この分配関数 Z_{cl} を計算せよ。だたし、$\beta = (k_B T)^{-1}$ である。

2. 今度は量子的に分配関数を計算しよう。量子的には振動子のエネルギー準位 ε_n は
$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$
で与えられる (n はゼロ以上の整数、$\hbar = h/(2\pi)$) ことを用い、量子的な分配関数
$$Z = \sum_{n=0}^{\infty}\exp(-\beta\varepsilon_n)$$
を求めよ。

3. 高温で、量子的に求めた分配関数 Z が、古典的な分配関数に一致する事を確かめよ。

4. このような量子的な振動子 N 個からなる系を考える (以下ではすべて量子的な分配関数を用いよ)。それぞれの振動子はお互いに独立であるとして、その分配関数 Z_N を求めよ。

5. この系の内部エネルギー U を求めよ。内部エネルギーは
$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_N$$
で与えられる。

6. この系の比熱 $C = (\partial U/\partial T)_N$ を求めよ。

7. 自由エネルギー F の表式をもとめ、エントロピー $S = (U - F)/T$ を求めよ。

8.2 :黒体輻射

体積 V の箱があり、温度 T の熱浴と接している。箱の中の電磁波動が外界と熱平衡にあるとき、箱のなかの輻射のエネルギー密度を求めよう (Planck の輻射公式)。

まず、箱の中の電磁波はお互いに独立な調和振動子 (光子) の集まりであると考える。電磁波の場合、縦波は無いことを考慮すると、角振動数 ω から $\omega + \mathrm{d}\omega$ の間にある振動子の数 $Vg(\omega)\mathrm{d}\omega$ は、

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

で与えられる。ここで、c は光速である。このことを用いて以下の問に答えよ。

1. 温度 T で熱平衡にある角振動数 ω の振動子の平均エネルギー $\varepsilon(\omega, T)$ はゼロ点振動の部分を除けば、
$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$
で与えられることを示せ。(ただし、$\beta = (k_B T)^{-1}$)

2. ω から $\omega + \mathrm{d}\omega$ の間の角振動数を持つ電磁波動の単位体積当たりのエネルギー $u(\omega, T)\mathrm{d}\omega$ を求めよ。

3. エネルギー密度 $u(\omega, T)$ の低い振動数の場合 ($\beta\hbar\omega \ll 1$) の表式 (Rayleigh-Jeans の法則) と、高い振動数の場合 ($\beta\hbar\omega \gg 1$) の表式 (Wien の法則) とをそれぞれ求めよ。

4. 箱の中の電磁波動の内部エネルギー
$$U(T) = V \int \mathrm{d}\omega u(\omega, T)$$
が T^4 に比例することを示せ (Stefan-Boltzmann の法則)。

8.3: シュテファン-ボルツマンの放射法則の応用

上で求めたように、光子気体の単位体積当たりの内部エネルギーは T^4 に比例することから、光子気体から単位面積、単位時間あたりに放出される電磁波のエネルギー I も温度の 4 乗に比例し、
$$I = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3}$$
で与えられる。以下では、この比例係数を $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \mathrm{W/m^2K^4}$ として太陽の温度を評価してみよう。

1. 地表で太陽光線と垂直な断面積を単位時間あたりに通過する太陽エネルギーの量を太陽定数といい、$1360 \mathrm{W/m^2}$ と測定されている。太陽と地球の距離 R を $R = 1.5 \times 10^{11}\mathrm{m}$ とすると、太陽が単位時間当たりに放射するエネルギーの出力 P は何ワットか?

2. 太陽が放射するエネルギーは上のシュテファン-ボルツマンの放射法則に従うと仮定して、太陽の有効温度 T を求めよ。ただし、太陽の半径 r を $r = 6.96 \times 10^8\mathrm{m}$ とせよ。

統計力学演習 A 第９回

9.1 ：独立なスピン系とその磁性的性質 (古典論)

N 個の独立な大きさ S の古典的なスピンが一様な z 方向の磁場 H の中におかれている系を考えよう。磁場との相互作用エネルギー E は磁場とのなす角を θ とすると

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} = -\mu_0 SH \cos\theta$$

で与えられる。この系の磁化をもとめよう。

1. まず、全体の分配関数 Z_N はそれぞれのスピンが独立だから１スピンの分配関数 Z_1 の N 乗で与えられる。つまり、
$$Z_N = Z_1^N, \quad Z_1 = \int \exp(\beta\mu_0 HS\cos\theta)\mathrm{d}\Omega$$
で与えられる (極座標表示をとれば $\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}\phi\sin\theta\mathrm{d}\theta$ である)。１スピンの分配関数 Z_1 が
$$Z_1 = 4\pi\frac{\sinh(\beta\mu_0 HS)}{\beta\mu_0 HS}$$
となることを示せ。

2. 磁化 M は分配関数を用いて、
$$M = (k_B T)\frac{\partial}{\partial H}\ln Z_N$$
で与えられる。磁化 M が、関数 $L(x)$(Langevin 関数)
$$L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x}$$
を用いて、
$$M = N\mu_0 SL(\beta\mu_0 SH)$$
と表されることを示せ。

3. 磁化率 χ_0
$$\chi_0 = \lim_{H\to 0}\frac{M(T,H)}{H}$$
を求めよ。

9.2 ：独立なスピン系とその磁性的性質 (量子論)

N 個の独立な大きさ S のスピンが一様な z 方向の磁場 H の中におかれている系を今度は量子的にこの系の磁化をもとめよう。スピンによる磁気モーメントの z 成分は μ_z はスピンの z 成分 $S_z = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ を用いて

$$\mu_z = \mu_0 S_z$$

と与えられるとする。磁気モーメントと磁場の相互作用エネルギー E は

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} = -\mu_0 S_z H$$

で与えられる。

1. まず、全体の分配関数 Z_N はそれぞれのスピンが独立だから１スピンの分配関数 Z_1 の N 乗で与えられる。つまり、

   $$Z_N = Z_1^N, \quad Z_1 = \sum_{S_z=-S}^{S} \exp(\beta\mu_0 H S_z)$$

   で与えられる。１スピンの分配関数 Z_1 が

   $$Z_1 = \frac{\sinh\left(\frac{2S+1}{2}\beta\mu_0 H\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\mu_0 H\right)}$$

   となることを示せ。

2. 磁化 $M = \langle \mu_0 S_z \rangle N$ は分配関数を用いて、

   $$M = (k_B T)\frac{\partial}{\partial H}\ln Z_N$$

   で与えられる。磁化 M が、関数 $B_J(x)$(Brillouin 関数)

   $$B_J(x) \equiv \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{1}{2J}x\right)$$

   を用いて、

   $$M = N\mu_0 S B_S(\beta\mu_0 S H)$$

   と表されることを示せ。

3. $B_J(x)$(Brillouin 関数) に対して、

   $$B_{1/2}(x) = \tanh(x), \qquad 及び \qquad \lim_{J\to\infty} B_J(x) = L(x)$$

   を示せ。

4. 磁化率 χ_0

   $$\chi_0 = \lim_{H\to 0}\frac{M(T,H)}{H}$$

   を求めよ。

統計力学演習 A 第１０回

10.1 ： 分配関数

カノニカル集団の考えに現れる分配関数 Z と熱力学的物理量との一般的な関係を調べてみよう。分配関数は

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$$

で与えられる ($\beta = (k_B T)^{-1}$)。ここで、和は全ての状態に対する和を表しており、E_i はその状態のエネルギーを表している。カノニカル集団では粒子数 N が固定されているから、分配関数は温度 (β)、粒子数 (N)、体積 V の関数である。

$$Z = Z(\beta, V, N)$$

1. まず、分配関数 Z の対数を考え、それを Q としよう。

   $$Q(\beta, V, N) \equiv \ln Z(\beta, V, N)$$

   ここで、$Q(\beta, V, N)$ の全微分 $dQ = d(\ln Z)$ を考えよう。エネルギー E_i が体積 V と粒子数 N の関数である ($E_i = E_i(V, N)$) ことに注意して

   $$dQ = -\langle E \rangle d\beta - \beta \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle dV - \beta \left\langle \frac{\partial E}{\partial N} \right\rangle dN \tag{1}$$

   となることを示せ。ただし、ここで、$\langle \cdots \rangle$ は熱平均を表している、つまり、

   $$\langle A \rangle \equiv \frac{1}{Z} \sum_i A_i \exp(-\beta E_i)$$

   である。

2. ヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V, N)$ に対して、

   $$d\left(-\frac{F}{k_B T}\right) = -U d\left(\frac{1}{k_B T}\right) + \frac{p}{k_B T} dV - \frac{\mu}{k_B T} dN \tag{2}$$

   が成り立つことを示せ。ただし、U は内部エネルギー、p は圧力、μ は化学ポテンシャルである。

3. 一般にエネルギー E が変数 x に依存するとき、

   $$X \equiv \frac{\partial E(x)}{\partial x}$$

   を変数 x に共役な変数と呼ぶ。お互いに共役な変数の例として

   $$\begin{aligned} V(\text{体積}) \quad &\leftrightarrow \quad p(\text{圧力}) \\ M(\text{磁化}) \quad &\leftrightarrow \quad H(\text{磁場}) \\ N(\text{粒子数}) \quad &\leftrightarrow \quad \mu(\text{化学ポテンシャル}) \end{aligned}$$

   などがあげられる。式 (1) に対してこの関係を用い、式 (2) と比べることにより、

   $$F = -k_B T \ln Z$$

   が導かれることを示せ。

10.2 ：大分配関数

グランドカノニカル分布に現れる大分配関数 Ξ についても同様の考察を行ってみよう。大分配関数は

$$\Xi \equiv \sum_N \exp(\alpha N) Z(\beta, V, N) = \sum_N \sum_i \exp(-\beta E_i + \alpha N)$$

で定義される。

1. 大分配関数の対数の全微分が
$$d(\ln \Xi(\beta, \alpha, V)) = -\langle E \rangle d\beta + \langle N \rangle d\alpha - \beta \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle dV \tag{3}$$
で与えられることを示せ。

2. $pV = G - F = \mu N - F$ を用いて、熱力学的関係式
$$d\left(\frac{pV}{k_B T}\right) = -U d\left(\frac{1}{k_B T}\right) + \frac{p}{k_B T} dV + N d\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \tag{4}$$
を示せ。ただし、G が Gibbs の自由エネルギーである。

3. 共役な変数の関係と、$\alpha = \beta \mu$ を用いて、式 (3) と式 (4) と比べると
$$pV = k_B T \ln \Xi$$
が導かれることを示せ。

10.3 :グランドカノニカル分布による理想気体の状態方程式

グランドカノニカル分布の考え方をもちいて、理想気体の状態方程式を求めてみよう。$N \gg 1$ 個の単原子分子からなる理想気体を考えると、ハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m}$$

で与えられる。

1. 大分配関数
$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N$$
を求めよ。ただし、
$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp(-\beta H) \mathrm{d}\vec{p}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{p}_N \mathrm{d}\vec{x}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{x}_N$$
であり、$\beta = (k_B T)^{-1}$ である.

2. 粒子数 N の平均値
$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N \lambda^N Z_N}{\Xi} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi$$
を求めよ。

3. 状態方程式は $pV = k_B T \ln \Xi$ で与えられることを用い、理想気体の状態方程式が

$$pV = \langle N \rangle k_B T$$

となることを示せ。

A 調和振動子のエネルギー準位

調和振動子のエネルギー準位を導出しておこう。質量 m、振動数 ω の調和振動子のハミルトニアンは

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}q^2$$

で与えられる。ここで、運動量 p と座標 q の間には交換関係 $[q,p] = \mathrm{i}\hbar$ がある。

さて、生成演算子 $a^\dagger$ と消滅演算子 a を以下のように定義しよう。

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(q + \mathrm{i}\frac{p}{m\omega}\right) \\ a^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(q - \mathrm{i}\frac{p}{m\omega}\right) \end{aligned} \tag{5}$$

すると、これらの演算子を用いて、$a^\dagger a$ という量を計算してみると、

$$a^\dagger a = \frac{1}{\hbar\omega}\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}q^2\right) - \frac{1}{2} = \frac{1}{\hbar\omega}H - \frac{1}{2}$$

となることがわかる。従って、ハミルトニアンは生成消滅演算子を用いて、

$$H = (a^\dagger a + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

と表されることがわかる。一方、生成消滅演算子は $[a, a^\dagger] = 1$ という交換関係を満たすことも容易に確認できる。

ここで、a を左から作用させたらゼロとなる状態 $|0\rangle$ を考える。つまり、

$$a|0\rangle = 0.$$

このような状態 $|0\rangle$ に対して、$a^\dagger$ を n 回作用させた状態を $|n\rangle$ とする（$|n\rangle = (a^\dagger)^n|0\rangle$）。すると、$|n\rangle$ は演算子 $(a^\dagger a)$ の固有状態になっていることが容易に確認でき、その固有値は n となることがわかる

$$a^\dagger a|n\rangle = n|n\rangle。$$

この状態 $|n\rangle$ に対し、a を作用させた状態 $a|n\rangle$ を考えてみると、

$$(a^\dagger a)a|n\rangle = (aa^\dagger - 1)a|n\rangle = a(a^\dagger a - 1)|n\rangle = (n-1)a|n\rangle$$

という性質があることがわかる。従って、$a|n\rangle$ という状態は $(a^\dagger a)$ の固有状態であって、固有値が $n-1$ となることがわかる。これらのことから、$a^\dagger a$ が粒子数を表す演算子であり、$a^\dagger$ はその粒子数を 1 つ増やす演算子、a はその粒子数を 1 つ減らす演算子であると考えることができる。$a^\dagger a$ の固有状態は、ハミルトニアンの固有状態でもあり、

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

を得る。したがって、調和振動子のエネルギースペクトルは $\hbar\omega$ の間隔に量子化されることがわかる。

上の議論では、$|0\rangle$ という状態の存在を仮定したが（実際存在することは確かめられるが量子力学の授業に譲る。）そういう状態がないと困ることは、以下のようにして議論することができる。

一般に $a^\dagger a$ の固有値 n の固有状態を $n\rangle$ とすると、上の議論から $a|n\rangle$ は固有値 $(n-1)$ を持つことがわかるので、固有状態 $|n-1\rangle$ に比例していることになる。それぞれの状態のノルムが 1 に規格化されている（$\langle n|n\rangle = \langle n-1|n-1\rangle = 1$）とすると、$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = n$ より、

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

となる。この操作を繰り返して固有値をどんどん下げていくと、

$$a^2|n\rangle = \sqrt{n(n-1)}|n-2\rangle$$

などとなり、n が自然数でないと作った状態のノルムが非負にならない状況が生じてしまう。こうしてノルムが非負であるためには、$a^\dagger a$ の固有値 n は非負の整数であり、最後に $a|1\rangle = |0\rangle$ という状態がないと具合がわるいことになる。