

練習問題 10

10-1 カノニカル分布の別法に関する問題．独立事象の確率が積で表さることから，その式の両辺をそれぞれ E_1 と E_2 で微分してみることにする．

$$\begin{aligned}\frac{d}{dE_1^l} P_{1+2}(E^{lm}) &= \frac{dP_1}{dE_1^l} P_2, \\ \frac{d}{dE_2^m} P_{1+2}(E^{lm}) &= P_1 \frac{dP_2}{dE_2^m}.\end{aligned}$$

一方で，二式の左辺は $-\frac{d}{dE_1^l} P_{1+2}(E^{lm})$ であるので，両辺の比をとると，

$$\frac{dP_1}{dE_1^l} P_2 = -P_1 \frac{dP_2}{dE_2^m} \implies \frac{P_1'}{P_1} = \frac{P_2'}{P_2} \quad (10.1)$$

となる．ここで'はそれぞれの引数での微分を意味する．この式がどんな E_1, E_2 に対しても成り立つには定数でなくてはならない．その定数を $-\beta$ とすると，確率 P_1 は

$$P_1(E_1^l) \propto \exp(-\beta E_1^l) \quad (10.2)$$

である．指数関数の形は非常に一般的な結果であることがわかる．また，ここまでの議論では物理の要素は何も入っていない．そのため，この段階では定数 β はその正負も含めて何も決まらない．

10-2 そこで次に定数の意味を考えてみる．

(a) 分配関数の現れる全ての状態についての l の和をエネルギー E の和で書き換えることが出来る．クロネッカーのデルタ関数 δ_{E,E_l} を次のように定義する．

$$\delta_{E,E_l} = \begin{cases} 1, & E = E_l \\ 0, & E \neq E_l \end{cases} \quad (10.3)$$

この関数は $\sum_E \delta_{E,E_l} = 1$ の性質を持つことから，

$$Z = \sum_l \left(\sum_E \delta_{E,E_l} \right) e^{-\beta E_l} = \sum_E \left(\sum_l \delta_{E,E_l} \right) e^{-\beta E} \quad (10.4)$$

と表すことができる．最後の式の $\sum_l \delta_{E,E_l}$ は全ての状態 l についてそのエネルギーが E である場合の個数を数えているので，状態数 $W(E)$ に他ならない．

(b) 系 1 のエネルギーが E である確率は，規格化定数を $Z (= \sum_l \exp(-\beta E_l))$ として，

$$P(E) = \frac{\sum_l \delta_{E,E_l} e^{-\beta E}}{Z} = \frac{W(E) e^{-\beta E}}{Z} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E + \log W(E)) \quad (10.5)$$

となる．この確率を最大にする E ，すなわち尤もらしい E の条件は，

$$\frac{d}{dE} P(E) = \frac{1}{Z} \left[\left(-\beta + \frac{W'}{W} \right) e^{-\beta E + \log W} \right] = 0$$

である．つまり，

$$\frac{d}{dE} \log W(E) = \beta \quad (10.6)$$

である．

(c) ボルツマンのエントロピー S を $S = k_B \log W$ と導入すると，上の条件は，

$$\frac{1}{k_B} \frac{d}{dE} S = \beta$$

となり，熱力学の関係式¹²を思い出せば， β は温度 T を用いて

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (10.7)$$

であることがわかる．

練習問題 11

この問題のエネルギーは，

$$E = \sum_i^N \epsilon_i, \quad (\epsilon_i = 0 \text{ or } \epsilon)$$

分配関数は全てのミクロな状態について，ボルツマン因子 $e^{-\beta E}$ を足しあわせればよい．この問題でのミクロな状態はジッパーが端からいくつ開いているかで特徴付けられるので，その分配関数は，

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\epsilon_i=0,\epsilon, \text{但し, ジッパーの実現しうる状態だけ}} \exp(-\beta E) \\ &= \sum_{n=0}^N e^{-\beta \epsilon n}, \quad (\text{ここで } n \text{ は開いているジッパーの数}) \\ &= \frac{1 - (e^{-\beta \epsilon})^{N+1}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \end{aligned} \quad (11.1)$$

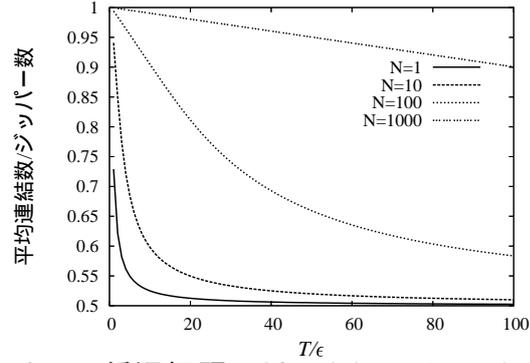
である．

平均連結数

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{\sum_{m=0}^N (N - m) e^{-\beta \epsilon m}}{Z} = N - \frac{1}{Z} \sum_m m e^{-\beta \epsilon m} \\ &= \dots = N + \left[\frac{(N + 1) e^{-\beta \epsilon (N+1)}}{1 - e^{-\beta \epsilon (N+1)}} - \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \right] \end{aligned} \quad (11.2)$$

¹² $\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \frac{1}{T}$

温度のスケールを ϵ で測ることにして、各ジッパー当たりの平均連結数 (つまり連結確率) を温度の関数として描いてみる。ジッパー数 N 無限大の極限はとれないようである。長さが大きいほどなかなか解けなくなっている。これを DNA の簡単なモデルだと考えたのが Kittel であるが、実際の DNA はある温度で一気に解離が起こるようである。



高温極限ではこの値は $1/2$ になることは示せる。低温極限では、 $\langle n \rangle \simeq N + (N + 1)e^{-\beta\epsilon(N+1)} - e^{-\beta\epsilon}$ である。

練習問題 12

理想気体に重力ポテンシャルを加えた系を考える。

分配関数

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{h^N N!} \int \cdots \int dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \int \cdots \int dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N} \\
 &\quad \exp \left(-\beta \sum_i^N \left(\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + mgz_i \right) \right) \\
 &= \frac{1}{h^N N!} \left[A \int_0^\infty dz e^{-\beta mgz} \int d^3 p e^{-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}} \right]^N = \frac{1}{h^N N!} \left[A \frac{k_B T}{mg} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right]^N \\
 &= \frac{1}{N!} \left[\frac{A}{mgh} (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \right]^N \tag{12.1}
 \end{aligned}$$

ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = -k_B T \log Z = -N k_B T \log \frac{1}{N!} \left(\frac{A (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{mgh} \right) \tag{12.2}$$

エネルギー

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = N \frac{\partial}{\partial \beta} \log \beta^{5/2} = \frac{5}{2} N k_B T \tag{12.3}$$

比熱

$$C = \frac{\partial}{\partial T} E = \frac{5}{2} N k_B \tag{12.4}$$

高さの期待値

ある粒子に注目して、その粒子の z 座標の期待値を計算する。

$$\langle z \rangle = \frac{\int_0^\infty dz z e^{-\beta mgz}}{\int_0^\infty dz e^{-\beta mgz}} = \frac{-\frac{k_B T}{mg} z e^{-\beta mgz} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty dz \frac{k_B T}{mg} e^{-\beta mgz}}{-\frac{k_B T}{mg} e^{-\beta mgz} \Big|_0^\infty} = \frac{\left(\frac{k_B T}{mg} \right)^2}{\frac{k_B T}{mg}} = \frac{k_B T}{mg} \tag{12.5}$$

温度に比例して、高くなっていることがわかる。また、位置エネルギーは、 $\langle mgz \rangle = k_B T$ となる。理想気体と比べると、この位置エネルギー分だけエネルギーの期待値は上がっている。このことが、粒子当たりの比熱を k_B だけ大きくしている。

また、運動量 p と位置 z は結合していないので、位置の自由度を積分してしまえば速度の情報は全く変わらず、速度分布は理想気体とは変わらない。

練習問題 14

この問題は二順位系の簡単な拡張になっている。

14-1

このモデルハミルトニアンでは、格子点の磁気モーメント間の相互作用は考えていないので、一つの磁気モーメントの分配関数を Z_1 として、全分配関数は $Z_N = Z_1^N$ となる。 Z_1 は、

$$Z_1 = \sum_{m_1=-1,0,1} \exp(-\beta\mu H m_1) = e^{-\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H} + 1 = 1 + 2 \cosh(\beta\mu H)$$

であるから、全系の分配関数は、

$$Z_N(T) = (1 + 2 \cosh \beta\mu H)^N \quad (13.1)$$

となる。そこで、内部エネルギーは、

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -N\mu H \frac{2 \sinh \beta\mu H}{1 + 2 \cosh \beta\mu H} \quad (13.2)$$

である。高温極限 ($\beta \rightarrow 0$) では、どのエネルギー状態も同じ確率で実現するので、それは各磁気モーメントは磁場の方向に揃っても揃わなくてもそれぞれの状態は実現するわけである。結果として、エネルギーは $\pm\mu H, 0$ が同じ確率で起こり、全エネルギーは 0 となる。一方で、低温極限では、エネルギーの低い状態、すなわち磁場と同じ向きに揃っている状態が実現する確率が顕著に大きくなる。そのエネルギーは、 $-N\mu H$ であり、絶対零度ではその値に近づいている。それぞれ最初の補正項まで求めてみると、

$$\langle E \rangle(T) = \begin{cases} -N\mu H(1 - \exp(-\beta\mu H)), & \beta \gg \mu H \\ -N \frac{2\mu^2 H^2}{3k_B T} & \beta \ll \mu H \end{cases} \quad (13.3)$$

また、比熱は、

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-N\mu H \frac{2 \sinh \beta\mu H}{1 + 2 \cosh \beta\mu H} \right) \\ &= \frac{N\mu H}{k_B T^2} \frac{2\mu H \cosh \beta\mu H (1 + 2 \cosh \beta\mu H) - 2 \sinh \beta\mu H (2\mu H \sinh \beta\mu H)}{(1 + 2 \cosh \beta\mu H)^2} \\ &= \frac{N\mu^2 H^2}{k_B T^2} \frac{2 \cosh \beta\mu H + 4}{(1 + 2 \cosh \beta\mu H)^2} \end{aligned} \quad (13.4)$$

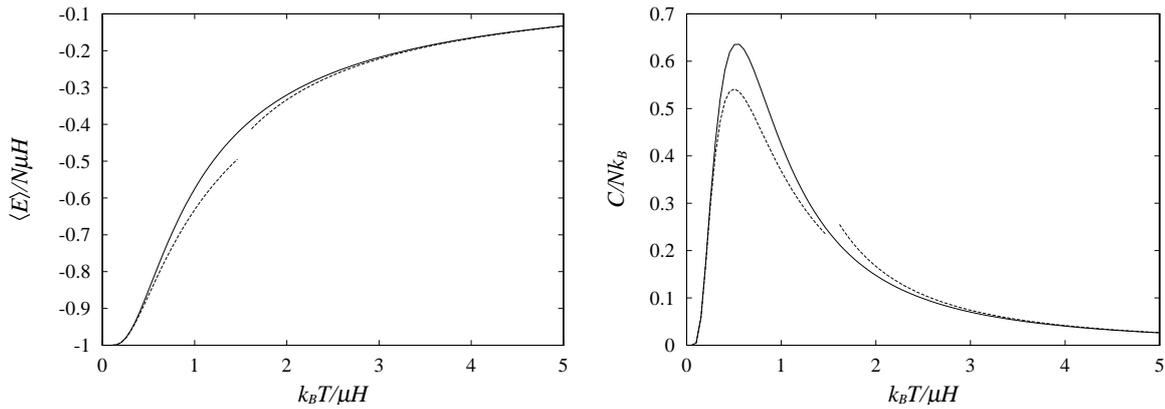


図 4: エネルギーと比熱の温度依存性．点線はそれぞれ高温と低温からの展開の式．

これも極限での振るまいを調べておくと，

$$\frac{C}{Nk_B} \simeq \begin{cases} (\beta\mu H)^2 \exp(-\beta\mu H), & \beta \gg \mu H \\ \frac{2}{3} \left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^2 + & \beta \ll \mu H \end{cases} \quad (13.5)$$

ここでもやはりショットキー型の比熱が得られる¹³．これらをグラフ図4に描いておく．

14-2

次に平均磁化を求めてみる．しかし，これはすでに求めていることになっている．

$$M = \left\langle \sum_i m_i \right\rangle = \frac{-1}{\mu H} \left\langle -\mu H \sum_i m_i \right\rangle = -\frac{\langle E \rangle}{\mu H} = N \frac{2 \sinh \beta\mu H}{1 + 2 \cosh \beta\mu H} \quad (13.6)$$

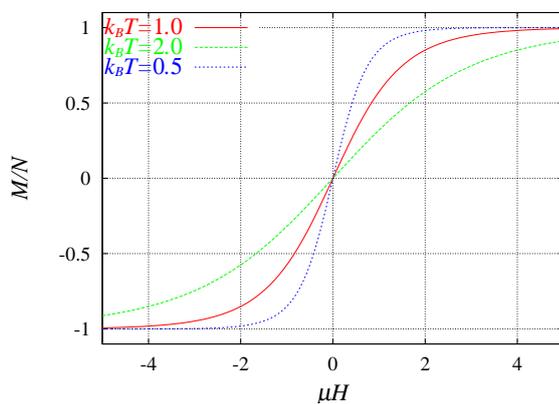


図 5: 平均磁化の磁場依存性を3つの温度で示した．磁場を大きくすれば，磁気モーメントは磁場の方向に揃うので，最大値 N に向かっている．反対に負に大きくすれば $-N$ に向かう．それらをつなぐ曲線は温度に依存しており，それは温度が低いほど急峻である．特に， $H = 0$ 近傍は線形になっており，その傾きが次の課題である線形帯磁率である．

14-3

小さい磁場を与えたときに磁化は磁場に比例するが，その時の比例係数を線形磁化率という．つまり，弱い磁場に対する磁気モーメントがどのくらいついてくるかの応答を

¹³ここで指数部分の特徴的なエネルギー（ギャップ）が μH になっていることに注意したい．2準位問題の設定では 2ϵ であった．

あらわしている．線形帯磁率 χ_0 を求めてみる．

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} = \left(N\beta\mu \frac{2 \cosh \beta\mu H + 4}{(1 + 2 \cosh \beta\mu H)^2} \right)_{H=0} = \frac{2}{3} \frac{N\mu}{k_B T} \quad (13.7)$$

これはいわゆるキュリー則であるが，2準位系と比べると，2/3倍になっている．

14-4

さらに一般化して，磁気モーメントが $-J, -J+1, \dots, J-1, J$ の値をとれるとした場合についても同様に考察できる．線形帯磁率は，

$$\chi_0 = \left(\frac{M}{H} \right)_{H=0} = \frac{N\mu^2}{3k_B T} J(J+1) \quad (13.8)$$

となる．実験で線形帯磁率を調べると，この式から各粒子の磁気モーメントがわかるわけである．事前に磁気モーメントの大きさが分っていない場合，あるいは，どのスピンの磁場に応答できるかが分からない場合にこれは便利である．実際には $H = 0$ の極限を直接実験で調べるのは難しいので，弱い磁場の状況で調べられる．