

2. カノニカル分布の取扱いで，平均場近似での分配関数を求めよ．また，その“自由エネルギー”を， J, z, m, T, k_B を用いて表せ．但し，温度は T ，ボルツマン定数を k_B とした．
3. スピンの平均値 m の満たすべき方程式を導け．また，その方程式は，自由エネルギーが m の関数として極値を持つ条件と同じであることを示せ．
4. その方程式について，高温では $m = 0$ の解しかなく，低温では複数の解が存在することを説明せよ．また，その境界の温度 (転移温度) を求めよ．
5. 絶対零度近傍での， m の温度依存性を求めよ．
6. 転移温度近傍での m の温度依存性を求めよ．
7. 磁化率の温度依存性を求めて，グラフを描け．
8. エネルギー，比熱の温度依存性を求めよ．
9. エントロピーの温度依存性を求めよ．

問題 2-8 磁場中イジングモデル：

前問のイジング模型に，一様な磁場 H を導入した場合のエネルギーは，

$$E = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (J > 0)$$

である．

1. 前問と同様に，平均場近似で取扱い，スピンの平均値 m の決定方程式を求めよ．
2. 平均値 m の関数として，“自由エネルギー”の概略を示し，磁場 H を正から負に変化させたときに，その自由エネルギーを最小にする m がどのように変化するかを定性的に説明せよ．
3. 1. の決定方程式を数値的に解け．

問題 2-9 一次元格子上的イジングモデル：⁴

一次元の格子上にあるイジングモデルは正確に解ける問題である．ここでは転送行列の方法を用いて，解いてみる．エネルギーは，

$$E = -J \sum_i S_i S_{i+1} - H \sum_i S_i \quad (J > 0)$$

で与えられている．イジングスピン $S_i = \pm 1$ であり， i は一次元の格子点を表す指標である．一次元であることから，格子点 i のスピン S_i は格子点 $i-1$ と $i+1$ のみと相互作用している．全スピン数は N として，周期的境界条件を課することにする．つまり， $S_1 = S_{N+1}$ とする．以下の問いに答えよ．

⁴ちょっと難しいかも

1. この問題の分配関数は,

$$\begin{aligned} Z(T) &= \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} \exp(-\beta E(S_1, S_2, \dots, S_N)) \\ &= \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} W(S_1, S_2) W(S_2, S_3) \cdots W(S_N, S_1), \quad (3.7) \end{aligned}$$

ただし,

$$W(S, S') = \exp\left(\beta J S S' + \frac{\beta H}{2}(S + S')\right) \quad (3.8)$$

で表されることを示せ.

2. $W(S, S')$ を 2 行 2 列の行列 $\mathbf{W}$

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \exp(\beta J + \beta H) & \exp(-\beta J) \\ \exp(-\beta J) & \exp(\beta J - \beta H) \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

とみなすと, 分配関数が,

$$Z(T) = \text{Tr} \mathbf{W}^N \quad (3.10)$$

となることを示せ.

3. 行列 $\mathbf{W}$ の固有値を $\lambda_+, \lambda_- (\lambda_+ > \lambda_-)$ とすると, N が十分大きいときには, 分配関数は,

$$Z(T) = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\right)^N\right) \simeq \lambda_+^N \quad (3.11)$$

となることを示し, その固有値を求めよ.

4. 自由エネルギーを求めて, エネルギー, 磁化の期待値を求めよ.

5. 線形帯磁率 $\left.\frac{\partial M}{\partial H}\right|_{H=0}$ を求めよ. この問題は相転移しないことを議論せよ.

問題 2-10 全連結型イジングモデル: ⁵

一次元格子上のイジング模型は上でみたように, 相転移を示さない. そこで, この問題では, 自分以外の全てのスピンと相互作用する問題を考える. エネルギー関数は,

$$E = -\frac{J}{N} \left(\sum_i S_i\right)^2 - H \sum_i S_i \quad (J > 0)$$

とする.

1. この模型が全連結であることを示し, 相互作用が J/N であることによって, エネルギーが示量的であることを議論せよ.

⁵ ちょっと難しい?

2. 次の公式を示せ．

$$\exp(\tilde{N}A^2) = \frac{\tilde{N}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dm \exp(-\tilde{N}m^2 + 2m\tilde{N}A)$$

3. 上の式を用いて，分配関数 $Z(T)$ が次の形になることを示し，関数 $f(m)$ を求めよ．

$$Z(T) = \left(\frac{N\beta J}{2\pi} \right)^{1/2} \int dm \exp(-Nf(m))$$

4. N が十分大きいときに，上の積分は $f(m)$ の最小値で置き換えて良い． $f(m)$ の最小値を与える条件式を導け．

5. 前問の条件式は，平均場近似での自己無撞着方程式と同じ性質を持っている．温度が低温で相転移することを説明せよ．

問題 2-11 グランドカノニカル分布：

温度 T ，体積 V ，化学ポテンシャル μ のグランドカノニカル分布を考える．

1. あるミクロな状態 j (エネルギー E_j ，粒子数 N_j) が実現する確率 P_j は，

$$P_j = \frac{1}{\Xi} \exp\left(-\frac{E_j - \mu N_j}{k_B T}\right)$$

となることを説明せよ．ここで， k_B はボルツマン定数であり，規格化因子 Ξ は大分配関数である．

2. グランドポテンシャル $A = -k_B T \log \Xi$ が示量的，すなわち， $A(T, \alpha V, \mu) = \alpha A(T, V, \mu)$ であることを用いて，圧力 P について $PV = -A$ が成り立つことを示せ．

3. 系の平均粒子数を $\langle N \rangle$ ，その平均粒子密度を $\rho (= \frac{\langle N \rangle}{V})$ とすると，

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \frac{\langle N \rangle k_B T}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T$$

が成り立つことを示せ．

4. マクロな系では，粒子数のゆらぎが小さいことを上の関係式を用いて説明せよ．

問題 2-12 理想気体のグランドカノニカル分布の取扱い：

体積 V の容器に入った N 個の古典的理想気体を考える．温度 T および化学ポテンシャル μ の熱浴と粒子浴が接しているとする．

1. 大分配関数を Ξ を求めよ．

2. グランドポテンシャル A を求めよ．

3. 粒子数 $\langle N \rangle$ と化学ポテンシャルの関係を求めよ．
4. 状態方程式を求めよ．
5. エントロピーを求めよ．

問題 2-13 二準位系のグランドカノニカル分布での取扱い：

それぞれの粒子が、 $\pm\epsilon$ の 2 つのエネルギー状態しかとりえない系を考える．この系をグランドカノニカル分布による取扱いをし、平均エネルギー、平均粒子数、エントロピーを求めよ．

問題 2-14 重力中の理想気体のグランドカノニカル分布での取扱い：

質量 m の理想気体が重力ポテンシャル (重力加速度 g) 中に温度 T の平衡状態にある．この問題は以前にカノニカル分布による取扱いで考察した．ここでは、グランドカノニカル分布を用いて考察してみる．高さ z と $z + dz$ の間の体積 V の箱を考える．その中では、重力ポテンシャルは mgz の一定値と考えてよい．平衡状態ではそれぞれの高さ (のうすかわ) で化学ポテンシャルがつりあっていると考える．以下の問に答えよ．

1. 高さ z にある N 個の理想気体について、その分配関数を求めよ．
2. そこでの化学ポテンシャルを求めよ．
3. 平衡条件から、圧力の高さ z 依存性を求めよ．

問題 2-15 表面吸着の問題：

気体分子 1 個が吸着される吸着点を N 個持つ表面がある．吸着された分子は自由な状態と比べてエネルギーが ϵ だけ低い．この吸着面が温度 T 、化学ポテンシャル μ の理想気体と接触しているとする．被覆率=吸着分子の数/ N を求めよ．

2 統計力学の基礎的思考方

問題 2-1 Kittel の Zipper 問題：

この問題のエネルギーは，

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

であり，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 $e^{-\beta E}$ を足しあわせばよい．温度が低くなると，エネルギーが低い状態，すなわち zipper は閉じている状態の確率が大きくなる．一方で，高温になると，他の状態の相対確率が大きくなるので，zipper は開いてくる．その様子を調べてみることにしよう．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，

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\epsilon_i=0,\epsilon} \exp(-\beta E) \quad (\text{但し，ジッパーの実現しうる状態だけ}) \\ &= \sum_{n=0}^N e^{-\beta \epsilon n}, \quad (\text{ここで } n \text{ は開いているジッパーの数}) \\ &= \frac{1 - (e^{-\beta \epsilon})^{N+1}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \end{aligned} \quad (5.1)$$

である．

平均連結数

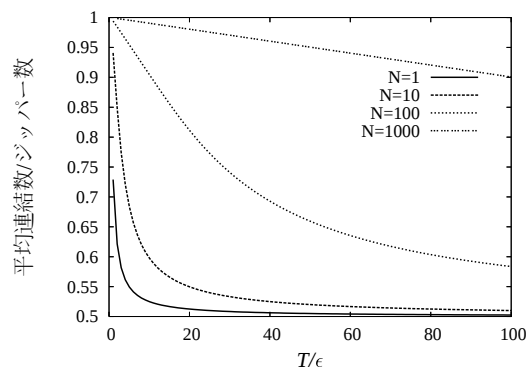
$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{\sum_{m=0}^N (N-m) e^{-\beta \epsilon m}}{Z} = N - \frac{1}{Z} \sum_m m e^{-\beta \epsilon m} \\ &= \dots = N - \left[\frac{(N+1) e^{-\beta \epsilon (N+1)}}{1 - e^{-\beta \epsilon (N+1)}} - \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \right] \end{aligned} \quad (5.2)$$

高温極限では平均連結率 $\langle n \rangle / N$ の値は $1/2$ になることがわかる¹⁴．一方で，低温極限では，

$$\frac{\langle n \rangle}{N} \simeq 1 - \left(1 + \frac{1}{N}\right) e^{-\beta \epsilon (N+1)} + \frac{1}{N} e^{-\beta \epsilon} \simeq 1 - e^{-\beta \epsilon (N+1)}$$

である．この様子を下図に示した．

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．



¹⁴ どの状態も同じ確率で実現する．結局，zipper は半開きになる． β が小さいとして，実際に示せ．

問題 2-2 重力中の理想気体：

理想気体のときは力学的エネルギーは位置に全く依存していなかった．そのために位置の積分はただ体積が出てきただけであった．一様な重力があると，そうはいかない．重力の効果はどこに表せるだろうか？

(1) 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:

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{h^N N!} \int \cdots \int dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \int \cdots \int dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N} \\
 &\quad \exp \left(-\beta \sum_i^N \left(\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + mgz_i \right) \right) \\
 &= \frac{1}{h^N N!} \left[A \int_0^\infty dz e^{-\beta mgz} \int d^3 p e^{-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}} \right]^N = \frac{1}{h^N N!} \left[A \frac{k_B T}{mg} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right]^N \\
 &= \frac{1}{N!} \left[\frac{A}{mgh} (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \right]^N \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

(2) ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = -k_B T \log Z = -N k_B T \log \frac{1}{N!} \left(\frac{A (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{mgh} \right) \quad (5.4)$$

(3) 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．

$$\langle z \rangle = \frac{\int_0^\infty dz z e^{-\beta mgz}}{\int_0^\infty dz e^{-\beta mgz}} = \frac{-\frac{k_B T}{mg} z e^{-\beta mgz} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty dz \frac{k_B T}{mg} e^{-\beta mgz}}{-\frac{k_B T}{mg} e^{-\beta mgz} \Big|_0^\infty} = \frac{\left(\frac{k_B T}{mg} \right)^2}{\frac{k_B T}{mg}} = \frac{k_B T}{mg} \quad (5.5)$$

温度に比例して，高くなっていることがわかる．

(4) 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．

(5) エネルギー

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = N \frac{\partial}{\partial \beta} \log \beta^{5/2} = \frac{5}{2} N k_B T \quad (5.6)$$

比熱は

$$C = \frac{\partial}{\partial T} E = \frac{5}{2} N k_B \quad (5.7)$$

である

(6) また，粒子当たりの位置エネルギーは， $\langle mgz \rangle = k_B T$ となる．理想気体のエネルギー期待値が $3k_B T/2$ であったことを思い出すと，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．

問題 2-3 古典的調和振動子系：

計算の前に系の性質を概観してみる．カノニカル分布の取扱いでは，あるエネルギーが E_i であるミクロな状態 i が温度 T で実現する確率は， $\exp(-E_i/T)$ となる．温度が低くなれば，エネルギーの低い状態の実現する確率が顕著に大きくなる．この調和振動子系のエネルギーの低い状態は， $(\{x_i = 0, p_i = 0\})$ である．つまり，絶対零度では全ての振動子は釣り合いの位置にじっと止まっているというわけである．絶対零度から温度をあげると，振動子は励起¹⁵され，そのエネルギーを各振動子に分配する．その定量的な予言を見るのがここでの問題である．

(1) まず，分配関数は，

$$\begin{aligned} Z(T) &= \frac{1}{h^N} \int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N \exp[-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})] \\ &= \left[\frac{1}{h} \int dx_1 \int dp_1 \exp \left[-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m^2} + \frac{m\omega^2}{2} x_1^2 \right) \right] \right]^N \\ &= \left[\frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \right]^N = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N \end{aligned}$$

となる¹⁶．ここで， $\hbar = h/2\pi$ である．

(2) 内部エネルギー $\langle E \rangle$ は，

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega} \right)^N = N k_B T \quad (5.8)$$

であり，比熱は

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = N k_B \quad (5.9)$$

である．最初の議論のとおり絶対零度の極限でエネルギーは0になり，そこから温度に比例してエネルギーは大きくなる．温度に比例することから，比熱は一定である．これはエネルギー等分配則に他ならない．次の問題でもう少し詳しく調べる．

また，エントロピー S は，

$$S = -\frac{\partial}{\partial T} F = -\frac{\partial}{\partial T} \left(-k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N \right) = N k_B \left(\ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + 1 \right) \quad (5.10)$$

¹⁵ 釣り合いの位置からずれたり，運動エネルギーを獲得したりして，エネルギーは上がる．

¹⁶ この問題では分配関数を $N!$ で割る必要はない．理想気体の場合には，粒子の不可分性から粒子の入れ換えに対する数えすぎを無くすために $N!$ で割っていた．それは一方でヘルムホルツ自由エネルギーの示量性を獲得するために必要な措置でもあった．しかし，ここでは，問題設定があいまいだったかもしれないが，一次元上に続いた一方向にしか振動しない N 個の振動子を考えている．端から順番に振動子に名前をつけると，完全に識別可能である．ここではその規格化は必要ない．それは自由エネルギーの示量性に関しても同じである．

となる．エントロピーは $T \rightarrow 0$ の極限で負に発散している．これは熱力学第3法則¹⁷とは相容れない．

これらのグラフを図4に示す． $\hbar\omega$ が特徴的なエネルギー¹⁸になっているので，横軸は $\hbar\omega$ でスケールして無次元量にしてある．

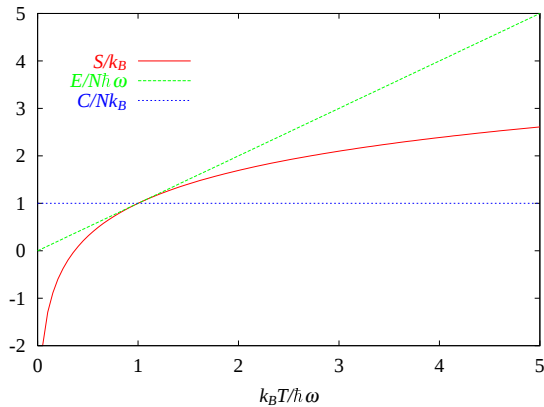


図 4: 横軸を $\frac{k_B T}{\hbar\omega}$ として，エネルギー $\langle E \rangle / N\hbar\omega$ ，比熱 C / Nk_B とエントロピー S / Nk_B を描いてみる．

(3) 各振動子の独立性から注目する振動子だけの計算でよいことがわかる．単純にある i 番目の振動子の運動エネルギーを期待値として求めてみる．

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle &= \frac{1}{Z} \frac{1}{h^N} \int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N \left(\frac{p_i^2}{2m} \right) e^{-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})} \\
 &= \frac{\int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N \left(\frac{p_i^2}{2m} \right) e^{-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})}}{\int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N e^{-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})}} \\
 &= \frac{\int dp_i \left(\frac{p_i^2}{2m} \right) \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right)}{\int dp_i \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \\
 &= \frac{1}{2} k_B T
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

また，同様に位置エネルギーの期待値を計算して，

$$\left\langle \frac{m\omega^2 x_i^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \tag{5.12}$$

が得られる．前問で調べたように，全体のエネルギーが $Nk_B T$ であったことから，そのエネルギーは各振動子に等分配されていることがわかる．古典統計力学では一般的に一自由度あたりに $k_B T/2$ のエネルギーが分配されるが，そのからくりはこの計算でわかる．このエネルギー等分配則から，計算せずに自由度だけの勘定からエネルギーや比熱 (自由度 $\times k_B/2$) がわかる．これが実験と整合するのは高温だけである．例えば，固体の比熱では低温で顕著な温度依存性を示す．このエネルギー等分配則は破れることは低温

¹⁷ 「エントロピーは絶対零度で 0 である．」

¹⁸ 位相空間を分割するスケールがここで登場するのは思わせぶりである．

で古典統計力学に問題点があるからである．同様の問題はエントロピーが負に発散してしまうことである．これらの解決には量子論の導入が必要である．量子調和振動子の考察は練習問題 3-5 で行う．

(4) ここでは調和振動子に非線型のポテンシャル

$$V(\{x_i\}) = \sum_i (C_1 x_i^3 + C_2 x_i^4)$$

を導入したときに，この等分配則はどのようなになるかを見てみようということである．まず，ある振動子についての分配関数だけを考える．

$$\begin{aligned} Z_1(T) &= \frac{1}{h} \int dx dp \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right] \\ &= \frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \int dx \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] \exp \left[-\beta (C_1 x^3 + C_2 x^4) \right] \\ &\downarrow C_1, C_2 \text{ は小さいとして展開する．} \\ &\downarrow e^{-\beta(C_1 x^3 + C_2 x^4)} \simeq 1 - \beta(C_1 x^3 + C_2 x^4) + \frac{1}{2} \beta^2 (C_1 x^3 + C_2 x^4)^2 + \dots \\ &\downarrow \text{ガウス積分の中で奇数次の項は奇関数のためにゼロになることから．} \\ &\simeq \frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \int dx e^{-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right)} \left(1 - \beta C_2 x^4 + \frac{1}{2} \beta^2 C_1^2 x^6 + \dots \right) \\ &\downarrow \left(\int dx x^4 e^{-ax^2} = \frac{d}{da} \int dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{3}{4} a^{-5/2} \sqrt{\pi} \right) \\ &\downarrow \left(\int dx x^6 e^{-ax^2} = \frac{15}{8} a^{-7/2} \sqrt{\pi} \right) \\ &= \frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left(\left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} - \beta C_2 \frac{3}{4} \left(\frac{\beta m \omega^2}{2} \right)^{-5/2} \pi^{1/2} + \frac{\beta^2 C_1^2}{2} \frac{15}{8} \left(\frac{\beta m \omega^2}{2} \right)^{-7/2} \pi^{1/2} \right) \\ &= \frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \left(1 - \beta C_2 \frac{3}{4} \left(\frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^2 + \frac{\beta^2 C_1^2}{2} \frac{15}{8} \left(\frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^3 \right) \\ &= \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \left(1 - 6 C_2 \frac{k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} C_1^2 \frac{k_B T}{m^3 \omega^6} \right) \\ &= \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) (1 + A k_B T) \end{aligned}$$

ここで， $A = -\frac{6C_2}{m^2 \omega^4} + \frac{15C_1^2}{2m^3 \omega^6}$ とおいた．一つの振動子の内部エネルギーの寄与は，

$$E_1 \simeq k_B T + A (k_B T)^2$$

となるので，比熱は，

$$C_1 = k_B + 2A k_B^2 T \quad (5.13)$$

となる．第一項は調和振動子からくる項で，第二項が非調和項の効果である¹⁹．温度に比例する項からくるのが特徴的であり，もはやエネルギー等分配則は成り立っていない²⁰．

(5) 非調和項がないときは，位置の期待値 $\langle x \rangle$ はゼロである．つまり，粒子は平均的には平衡位置にいるわけである．しかし，非調和項の影響から， $\langle x \rangle$ がもはやゼロにはならない．そこから，膨張の議論ができる．

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \frac{1}{Z_1(T)} \frac{1}{h} \int dx dp_i x \exp \left[-\beta \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right] \\
 &\downarrow \text{運動量の項はキャンセルするので,} \\
 &= \frac{\int dx x \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right]}{\int dx \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right]} \\
 &\downarrow C_1, C_2 \text{ が小さいとして,} \\
 &\simeq \frac{\int dx x \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] (1 - \beta(C_1 x^3 + C_2 x^4))}{\int dx \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] (1 - \beta(C_1 x^3 + C_2 x^4))} \\
 &\downarrow C_1, C_2 \text{ の 1 次の項は,} \\
 &\simeq \frac{\int dx \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] (-\beta C_1 x^4)}{\int dx \exp \left[-\beta \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right]} = -\beta C_1 \frac{3}{4} \left(\frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^2 = -\frac{3C_1}{\beta m^2 \omega^4} \quad (5.14)
 \end{aligned}$$

当然 $C_1 = 0$ とした調和振動子では $\langle x \rangle = 0$ であり，期待値は平衡値に等しいが，非調和項により平衡点からずれることが示された．さらに，そのずれは温度に比例している．これは熱により，温度に比例して膨張する最も簡単な例である．

問題 2-4 3 状態模型 + α :

この問題は二順位系の簡単な拡張になっている．

(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，

$$Z_N(T) = (1 + 2 \cosh \beta \mu H)^N \quad (5.15)$$

となる．そこで，内部エネルギーは，

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -N \mu H \frac{2 \sinh \beta \mu H}{1 + 2 \cosh \beta \mu H} \quad (5.16)$$

¹⁹ 確かに非調和項の係数 C_1, C_2 をゼロにすると，係数 A はゼロになる．

²⁰ 運動エネルギーは非線形項の影響を受けない．

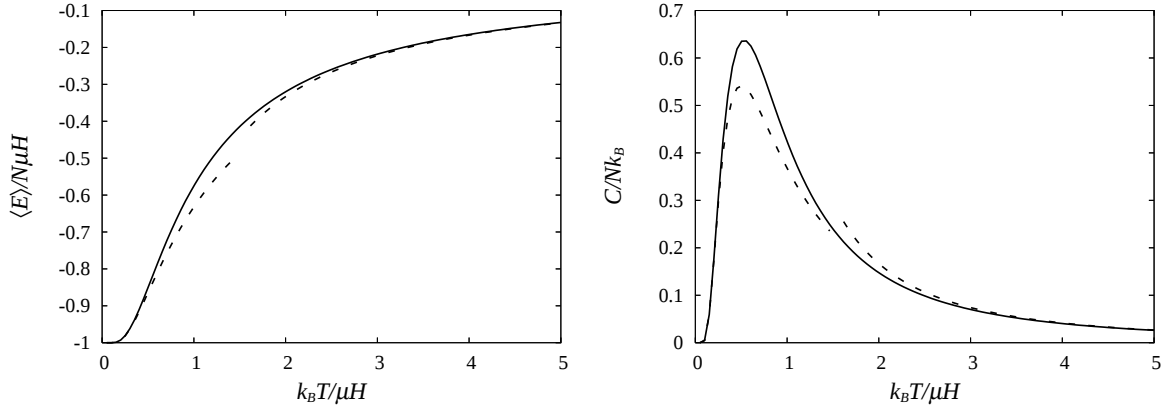


図 5: エネルギーと比熱の温度依存性．点線はそれぞれ高温と低温からの展開の式．

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，

$$\langle E \rangle(T) = \begin{cases} -N\mu H(1 - \exp(-\beta\mu H)), & \beta \gg \mu H \\ -N\frac{2\mu^2 H^2}{3k_B T}, & \beta \ll \mu H \end{cases} \quad (5.17)$$

また，比熱は，

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-N\mu H \frac{2 \sinh \beta\mu H}{1 + 2 \cosh \beta\mu H} \right) \\ &= \frac{N\mu H}{k_B T^2} \frac{2\mu H \cosh \beta\mu H (1 + 2 \cosh \beta\mu H) - 2 \sinh \beta\mu H (2\mu H \sinh \beta\mu H)}{(1 + 2 \cosh \beta\mu H)^2} \\ &= \frac{N\mu^2 H^2}{k_B T^2} \frac{2 \cosh \beta\mu H + 4}{(1 + 2 \cosh \beta\mu H)^2} \end{aligned} \quad (5.18)$$

これも極限での振るまいを調べておくと，

$$\frac{C}{Nk_B} \simeq \begin{cases} (\beta\mu H)^2 \exp(-\beta\mu H), & \beta \gg \mu H \\ \frac{2}{3} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right)^2 + \dots, & \beta \ll \mu H \end{cases} \quad (5.19)$$

ここでもやはりショットキー型の比熱が得られる²¹．これらをグラフ図 5 に描いておく．

(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．

$$M = \mu \left\langle \sum_i m_i \right\rangle = \frac{-\mu}{\mu H} \langle -\mu H \sum_i m_i \rangle = -\frac{\langle E \rangle}{H} = N\mu \frac{2 \sinh \beta\mu H}{1 + 2 \cosh \beta\mu H} \quad (5.20)$$

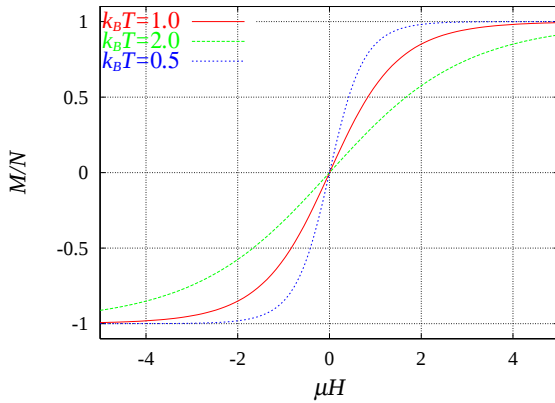


図 6: 平均磁化の磁場依存性を 3 つの温度で示した。磁場を大きくすれば、磁気モーメントは磁場の方向に揃うので、最大値 N に向かっている。反対に負に大きくすれば $-N$ に向かう。それらをつなぐ曲線は温度に依存しており、それは温度が低いほど急峻である。特に、 $H = 0$ 近傍は線形になっており、その傾きが次の課題である線形帯磁率である。

(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帯磁率という。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。

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} = \left(N \beta \mu^2 \frac{2 \cosh \beta \mu H + 4}{(1 + 2 \cosh \beta \mu H)^2} \right)_{H=0} = \frac{2}{3} \frac{N \mu^2}{k_B T} \quad (5.21)$$

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。
(おまけ) 三準位系のエントロピーを求めておく。

$$\begin{aligned} S(T) &= \beta(E - F) = -N \beta \mu H \frac{2 \sinh \beta \mu H}{1 + 2 \cosh \beta \mu H} + N \log(1 + 2 \cosh \beta \mu H) \\ &= N \left[\log(1 + 2 \cosh \beta \mu H) - \beta \mu H \frac{2 \sinh \beta \mu H}{1 + 2 \cosh \beta \mu H} \right] \end{aligned} \quad (5.22)$$

高温と低温の極限を見ておこう。低温極限 ($\beta \rightarrow \infty$) では、 $\cosh \beta \mu H \simeq \sinh \beta \mu H \simeq \frac{e^{\beta \mu H}}{2}$ とすれば、

$$\frac{S}{N} \simeq \log(1 + e^{\beta \mu H}) - \beta \mu H \frac{e^{\beta \mu H}}{1 + e^{\beta \mu H}} = 0 \quad (5.23)$$

である。これは二準位系と全く同じである。低温極限では三準位のうちの最低エネルギー状態 ($-\mu H$) に全ての粒子が落ち着く。そのミクロ状態は 1 つしかないので、エントロピーはゼロになる。一方で高温極限では、 $\cosh x \simeq 1 + \frac{x^2}{2}$, $\sinh x \simeq x$ を使うと、

$$\begin{aligned} \frac{S}{N} &\simeq \log(3 + (\beta \mu H)^2) - \beta \mu H \frac{2 \beta \mu H}{1 + 2 + (\beta \mu H)^2} \\ &= \log 3 + \frac{1}{3}(\beta \mu H)^2 - \frac{2}{3}(\beta \mu H)^2 + O((\beta \mu H)^3) \\ &\simeq \log 3 - \frac{1}{3}(\beta \mu H)^2. \end{aligned} \quad (5.24)$$

ちゃんと $\log 3$ がでてきた。

²¹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。

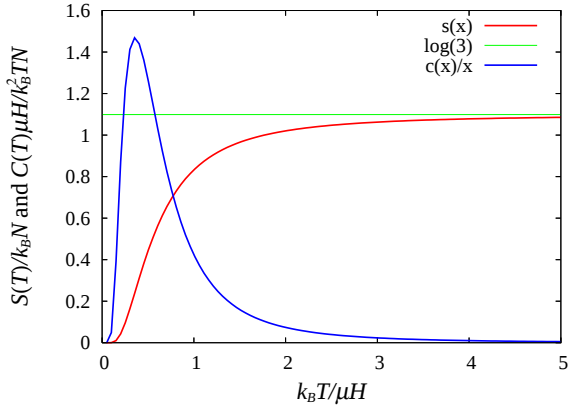


図 7: エントロピーと比熱/温度の温度依存性．縦軸は， Nk_B でスケールし，横軸は $k_B T/\mu H$ をとっている．

(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，

$$\chi_0 = \left(\frac{M}{H} \right)_{H=0} = \frac{N\mu^2}{3k_B T} J(J+1) \quad (5.25)$$

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．

問題 2-5 量子力学的調和振動子：

この問題では，調和振動子を量子力学的に扱ったときの統計力学的性質を議論する．

(1) 分配関数は以下のとおりである．

$$\begin{aligned} Z(T) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta E} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2}\hbar\omega)} \right)^N \\ &\quad \downarrow \text{等比級数の和をとると,} \\ &= \left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^N = \left(2 \sinh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \right)^N \end{aligned} \quad (5.26)$$

(2) エネルギーの期待値は，

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\cosh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)}{\sinh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)} = N \frac{\hbar\omega}{2} \left(\tanh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \right)^{-1} \\ &= N \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) = N \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (5.27)$$

とまとめることができる．簡単な極限を考えておく．まずは，高温極限 ($\beta\hbar\omega \ll 1$) では $x = \beta\hbar\omega$ とおくと，

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \sim \frac{1}{x + \frac{x^2}{2} + O(x^3)} \sim \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + O(x^2) \right) \sim \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + O(x)$$

となり，

$$\langle E \rangle \sim N\hbar\omega \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} + O(\beta\hbar\omega) \right) \sim Nk_B T \quad (5.28)$$

これはエネルギー等分配に他ならない．エネルギー＝(振動子数)×(運動エネルギー＋位置エネルギー)というわけである．これは古典系でも同様の結果であり，固体の比熱では Dulong-Petit 則に対応する．一方で，低温 ($\beta\hbar\omega \gg 1$) では，

$$\langle E \rangle \sim N\hbar\omega \left(e^{-\beta\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.29)$$

であり，ゼロ点振動のエネルギーへの落ちこみ方が指数関数的であり，その時のエネルギーギャップはエネルギー量子 $\hbar\omega$ に等しい．

(3) ヘルムホルツの自由エネルギーは，

$$F = -k_B T \log \left(2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)^N = Nk_B T \log \left(2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \quad (5.30)$$

で，エントロピーは，

$$S = -\frac{\partial}{\partial T} F = -Nk_B \left(\log \left(2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) - \frac{\beta\hbar\omega}{2} \left(\tanh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)^{-1} \right) \quad (5.31)$$

となる．このエントロピーの低温極限を考えると，

$$\frac{S}{Nk_B} \sim \frac{\beta\hbar\omega}{2} (1 + 2e^{-\beta\hbar\omega}) - \frac{\beta\hbar\omega}{2} = \beta\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega} \quad (5.32)$$

となり，絶対零度極限で 0 になることがわかる．これは古典系とは異なり，熱力学第三法則と整合がとれている．

(4) 比熱は，

$$C = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)} \quad (5.33)$$

である．グラフを以下に示す．

問題 2-6 2 原子分子の理想気体：

この問題は，理想気体が単原子分子ではなくて，二原子分子であることを考慮した理想気体を統計力学的に調べる問題である．

まず，理想気体はお互いに相互作用をしないので， N 粒子系の分配関数 Z_N は 1 粒子系の分配関数 Z_1 とは， $Z_N = Z_1^N$ の関係があることがわかる．ここでは Z_1 を求めることを考える．二原子分子一個のエネルギーは，重心の運動エネルギーとその回りの回転の得エネルギーの和

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right)$$

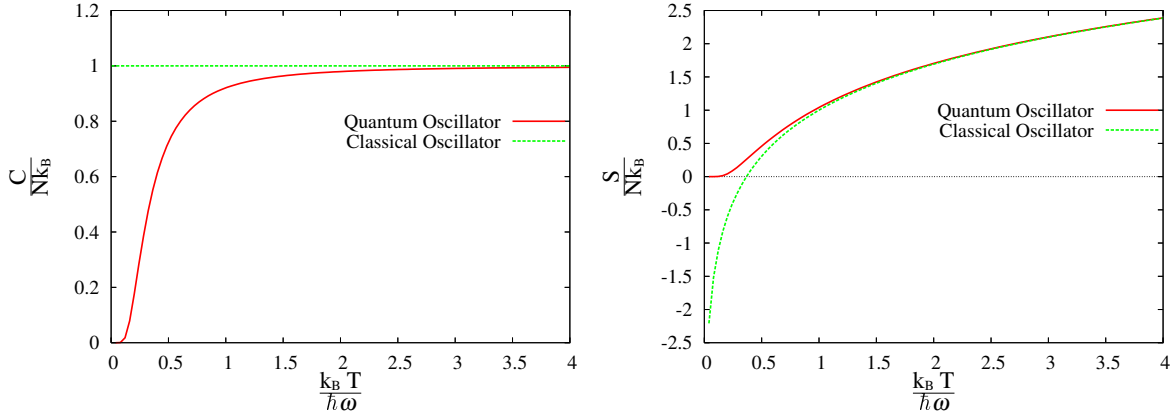


図 8: 比熱 (左) とエントロピー (右) の温度依存性 . どちらも縦軸は , Nk_B でスケールし , 横軸は $k_B T / \hbar \omega$ をとっている . 高温では量子系の結果は古典系と同じであり , $k_B T / \hbar \omega \sim 1$ 程度から顕著な違いが現れている .

で表される²² . ここで重心運動の変数 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) と回転運動の変数 $(\theta, \phi, p_\theta, p_\phi)$ が分離していることから , その全分配関数 Z_1 は

$$\begin{aligned} Z_1(T) &= \frac{1}{h^3} \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z \exp(-\beta E_{\text{trans}}) \frac{1}{h^2} \int d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \exp(-\beta E_{\text{rot}}) \\ &= Z_{\text{trans}} \cdot Z_{\text{rot}} \end{aligned} \quad (5.34)$$

のように表すことが出来る²³ . また , 重心運動の分配関数は理想気体のときと同じなので , 体積を V として ,

$$Z_{\text{trans}} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5.35)$$

である . 回転運動の分配関数は ,

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot}} &= \frac{1}{h^2} \int d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \exp \left(-\frac{\beta}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) \right) \\ &= \frac{2\pi}{h^2} \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \int_0^\pi d\theta \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \sin^2 \theta = \frac{4\pi^2 I}{\beta h^2} 2 = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \end{aligned} \quad (5.36)$$

である . まとめると ,

$$Z_N = Z_1^N = \left(V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \right)^N \quad (5.37)$$

となる .

²² これを示すには解析力学の知識が必要である . ここではその詳細には立ち入らないで , このエネルギー関数からわかることを議論することにする .

²³ ここで回転運動に関しても , 重心運動と同様に位相空間のメッシュを (回転座標 $\times$ 回転運動量) = h で与えた .

自由エネルギーは，

$$-\beta F = \log Z_N = N \log \left(V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \right)$$

である．エネルギーは，

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{3}{2} \log \beta - \log \beta \right] = \frac{5}{2} k_B T \quad (5.38)$$

であり，比熱は，

$$C = \frac{5}{2} k_B \quad (5.39)$$

である．比熱は理想気体から $k_B T$ だけ増えているが，これは回転運動から来ていることに他ならないことは，計算の過程からわかる．また，等分配則の観点からは，回転に2つの自由度があるので，それぞれに $k_B T/2$ のエネルギーが割り当てられていることになる．もしも，回転運動が剛体のようでなくて，軸方向に伸縮できるのであればさらに $k_B T/2$ 加わることになる．

問題 2-7 イジング模型の平均場近似：

(1) 平均値を m として，スピン変数 S_i を平均値とそれからのずれとして， $S_i = m + (S_i - m)$ と表すことにする．ここで，ずれを $\delta S_i \equiv m - S_i$ とおいて，エネルギー関数を書く直すことにする．

$$\begin{aligned} E &= -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j = -J \sum_{\langle ij \rangle} (m - \delta S_i)(m - \delta S_j) = -J \sum_{\langle ij \rangle} (m^2 - m(\delta S_i + \delta S_j) + \delta S_i \delta S_j) \\ &\downarrow \text{ここで最後の項はずれの二乗なので，小さいとして無視する．} \\ &\downarrow \text{また，} \sum_{\langle ij \rangle} 1 = \frac{Nz}{2} \text{であるから，} \\ &\simeq -\frac{NJzm^2}{2} + Jmz \sum_i \delta S_i = \frac{NJzm^2}{2} - Jmz \sum_i S_i \end{aligned} \quad (5.40)$$

より，与式が示された．

(2) 分配関数は，

$$Z_{\text{MFA}} = \sum_{S_i} \exp(-\beta E_{\text{MFA}}) = \exp\left(-\frac{N\beta Jzm^2}{2}\right) (2 \cosh \beta Jmz)^N \quad (5.41)$$

であり²⁴，自由エネルギーは，

$$-\beta F(m) = \log Z_{\text{MFA}} = -\frac{N\beta Jzm^2}{2} + N \log(2 \cosh \beta Jmz) \quad (5.42)$$

²⁴ここで“MFA”は，Mean-Field Approximation の略．