統計力学演習　第8回　ボルツマン因子の導出

2012年6月12日

問題1 [2準位系]

最も単純な2準位系を考えることによって、小正準分布から正準分布が導かれること、つまり、等重率の原理とボルツマンの公式からボルツマン因子が導かれることを示す。

温度 T で熱平衡状態にある N 粒子の系を考え、個々の粒子は状態1または状態2をとるとし、それぞれのエネルギーを e_1, e_2 とする。

(1-1) N 個の粒子のうち、n_1 個が状態1にあり、n_2 個が状態2にあるような微視的状態数 W を求めよ。また、そのときのエネルギー E を求めよ。

(1-2) ボルツマンの公式 $S = k_B \log W$ により、エントロピー S を求めよ。
ただし、スターリングの公式 $\log N! = N \log N - N$ を用いること。

(1-3) 熱力学の関係式 $\dfrac{1}{T} = \dfrac{\partial S}{\partial E}$ を使うことによって、$\dfrac{n_2}{n_1} = \dfrac{e^{-\beta e_2}}{e^{-\beta e_1}}$ を示せ。
ただし、β は逆温度 $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$ である。

(1-4) N 個の粒子の中から無作為に一つの粒子を選んだ時、それが状態1にある確率を p_1, 状態2にある確率を p_2 とすると、$p_1 = \dfrac{e^{-\beta e_1}}{z}, p_2 = \dfrac{e^{-\beta e_2}}{z}$ となることを示せ。
ただし、z は一粒子の分配関数 $z = e^{-\beta e_1} + e^{-\beta e_2}$ である。

(1-5) N 個の粒子の中から無作為に M 個の粒子を選んで、これを部分系とみなす。このとき、部分系のエネルギーが E であるような確率 $p(E)$ は、$p(E) = W(E)\dfrac{e^{-\beta E}}{Z}$ となることを示せ。ただし、$W(E)$ はエネルギーが E となるような部分系の微視的状態数であり、Z は部分系の分配関数 $Z = z^M$ である。

(1-6) 上で述べた確率 $p(E)$ は、部分系のヘルムホルツの自由エネルギー F を使うと、
$p(F) = \dfrac{e^{-\beta F}}{Z}$ と書けることを示せ。

問題 2 [エントロピー最大の原理]

情報論的エントロピー最大の原理から、小正準分布および正準分布が導かれることを示す。確率の規格化条件 $\displaystyle\sum_n p_n = 1$ を満たす任意の確率分布 p_n に対し、情報論的エントロピー $\overline{S}$ を、$\displaystyle\overline{S} = -\sum_n p_n \log p_n$ で定義する。

♣ 熱力学エントロピーと情報論的エントロピーの関係

(2-1) 正準分布 $\displaystyle p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$ $\displaystyle(Z = \sum_n e^{-\beta E_n})$ を仮定すると、熱力学エントロピー S は情報論的エントロピー $\overline{S}$ に比例し、$S = k_B\overline{S}$ となることを示せ。

♣ 情報論的エントロピー最大の原理から、小正準分布を導く。

(2-2) エネルギーが E となるような微視的状態数を W とし、それらの実現確率を $p_1, p_2, \cdots, p_W$ とする。束縛条件 $\displaystyle\sum_{n=1}^{W} p_n = 1$ のもとで、$\displaystyle\overline{S}(p_1, p_2, \cdots, p_W) = -\sum_n p_n \log p_n$ を最大にする条件から、等重率の原理 $p_1 = p_2 = \cdots = p_W = 1/W$ を導け。

(2-3) 熱力学エントロピーとの関係式 $S = k_B\overline{S}$ を仮定すると、ボルツマンの公式 $S = k_B \log W$ が導かれることを示せ。

♣ 情報論的エントロピー最大の原理から、正準分布を導く。

(2-4) 系の取りうる全ての微視的状態に通し番号 $1, 2, \cdots$ をつけ、そのエネルギーを $e_1, e_2, \cdots$ とし、それらの実現確率を $p_1, p_2, \cdots$ とする。束縛条件 $\displaystyle\sum_n p_n = 1$ および $\displaystyle\sum_n e_n p_n = E$ のもとで、$\displaystyle\overline{S}(p_1, p_2, \cdots) = -\sum_n p_n \log p_n$ を最大にする条件から、正準分布 $\displaystyle p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$ $\displaystyle(Z = \sum_n e^{-\beta E_n})$ を導け。