統計力学演習　第 9 回　大正準分布

2012 年 6 月 19 日

問題 1 [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 $\sum_n p_n = 1$ 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、$\overline{S} = -\sum_n p_n \log p_n$ 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

(1-1) 正準分布 $p_n = \dfrac{e^{-\beta E_n}}{Z}$ $(Z = \sum_n e^{-\beta E_n})$ 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。

(1-2) 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 $\sum_{n=1}^{W} p_n = 1$ のもとで、$\overline{S}(p_1, p_2, \cdots, p_W) = -\sum_n p_n \log p_n$ 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。

(1-3) 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。

(1-4) エネルギーが揺らいでいる系を考える。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 $\sum_n p_n = 1$ および $\sum_n E_n p_n = E$ のもとで、$\overline{S}(p_1, p_2, \cdots) = -\sum_n p_n \log p_n$ を最大にする条件を考える。$g_1 = \sum_n p_n - 1$, $g_2 = \sum_n E_n p_n - E$ とし、$h = \overline{S} - \alpha g_1 - \beta g_2$ とする。h が極値をとる条件 $\dfrac{\partial h}{\partial p_n} = 0$ より、正準分布 $p_n = \dfrac{e^{-\beta E_n}}{Z}$ $(Z = \sum_n e^{-\beta E_n})$ を導け。

問題 2 [熱力学の復習]

(2-1) ギブスの自由エネルギー G を、$G = E - ST + pV$ で定義する。$\mathrm{d}E = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N$ より、$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N$ を示せ。

(2-2) ギブスの自由エネルギー G は、圧力 p、温度 T、粒子数 N の関数 $G = G(p, T, N)$ となる。圧力と温度を一定に保ったまま系を x 倍すると、$xG(p, T, N) = G(p, T, xN)$ となる。この両辺を x で微分して $x = 1$ とおくことにより、$G = \mu N$ を示せ。

(2-3) ギブス・デュエムの関係式 $V\mathrm{d}p = S\mathrm{d}T + N\mathrm{d}\mu$ を示せ。

(2-4) 関係式 $\mathrm{d}\left(\frac{pV}{T}\right) = N\mathrm{d}\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{E}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{p}{V}\mathrm{d}V$ を示せ。

問題 3 [大正準分布]

温度 T の熱浴と接して熱平衡にある、同種粒子からなる系を考える。系は熱浴とエネルギーおよび粒子の交換を行い、系のエネルギーおよび粒子数は微視的に揺らいでいるとする。この系の化学ポテンシャルを μ とする。

系の取りうる全ての微視的状態に $n = 1, 2, 3, \cdots$ と通し番号をつけ、そのときの系のエネルギーを $E_1, E_2, E_3, \cdots,$ 系の粒子数を $N_1, N_2, N_3, \cdots$ とし、それらの実現確率を $p_1, p_2, p_3, \cdots$ とする。

束縛条件 $\sum_n p_n = 1, \sum_n E_n p_n = E, \sum_n N_n p_n = N$ のもとで、$\overline{S}(p_1, p_2, \cdots) = -\sum_n p_n \log p_n$ を最大にする条件から、大正準分布 $p_n = \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{Z_G}$ $(Z_G = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)})$ を導く。

(3-1) $g_1 = \sum_n p_n - 1,\ g_2 = \sum_n E_n p_n - E,\ g_3 = \sum_n N_n p_n - N$ とし、$h = \overline{S} - \alpha g_1 - \beta g_2 - \gamma g_3$ とする。h が極値をとる条件 $\frac{\partial h}{\partial p_n} = 0$ より、$p_n = \frac{e^{-\beta E_n} e^{-\gamma N_n}}{Z_G}$ $(Z_G = \sum_n e^{-\beta E_n} e^{-\gamma N_n})$ を示せ。

(3-2) エネルギーと粒子の期待値 E, N が大分配関数 Z_G の対数微分によって $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_G$, $N = -\frac{\partial}{\partial \gamma} \log Z_G$ と表されることを示せ。

(3-3) このことから、$\mathrm{d}(\log Z_G) = -E\mathrm{d}\beta - N\mathrm{d}\gamma$ がわかる。体積一定の場合 $(\mathrm{d}V = 0)$ の問題 (2-4) の式と比較することにより、$k_B T \log Z_G = pV$ および $\gamma = -\beta\mu$ を示せ。

(3-4) $p_n = \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{Z_G}$ $(Z_G = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)})$ を示せ。