統計力学A/2019年度試験 /担当 佐々

2020/01/28 10:30-11:50 実施 教科書・ノート持ち込み不可

以下の問題 I, II, III に答えよ。問題全体に渡って、k_{B} をボルツマン定数とする。また、$\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$ によって β と T は常に関係しているとする。N は十分に大きな数とする。

問題 I. 外部から完全に孤立化された体積 $V = L^3$ の立方体の容器の中に N 組の「分子」が入っている。i 番目の分子は二つの粒子がばね定数 k のばねで結ばれて束縛されているとする。つまり、i 番目の分子の二つの粒子の位置を $\boldsymbol{r}_i^{(1)}$, $\boldsymbol{r}_i^{(2)}$ と記すとき、それらの粒子の相互作用ポテンシャルを

$$V_{\mathrm{int}}(\boldsymbol{r}_i^{(1)}, \boldsymbol{r}_i^{(2)}) = \frac{k}{2}(|\boldsymbol{r}_i^{(1)} - \boldsymbol{r}_i^{(2)}| - a)^2 \tag{1}$$

と表わす。a は自然長である。対応する運動量を $(\boldsymbol{p}_i^{(1)}, \boldsymbol{p}_i^{(2)})$ と記す。容器の領域 D に粒子を閉じ込めるポテンシャル $V_{\mathrm{wall}}(\boldsymbol{r})$ を仮定する。具体的には、$\boldsymbol{r} \in D$ に対して、$V_{\mathrm{wall}}(\boldsymbol{r}) = 0$、$\boldsymbol{r} \notin D$ に対して、$V_{\mathrm{wall}}(\boldsymbol{r}) = \infty$ とする。ミクロな力学状態を $\Gamma = (\boldsymbol{r}_1^{(1)}, \boldsymbol{r}_1^{(2)}, \cdots, \boldsymbol{r}_N^{(1)}, \boldsymbol{r}_N^{(2)}, , \boldsymbol{p}_1^{(1)}, \boldsymbol{p}_1^{(2)}, \cdots, \boldsymbol{p}_N^{(1)}, \boldsymbol{p}_N^{(2)})$ と記し、ハミルトニアンを

$$H(\Gamma; V, N) = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{|\boldsymbol{p}_i^{(1)}|^2 + |\boldsymbol{p}_i^{(2)}|^2}{2m} + V_{\mathrm{int}}(\boldsymbol{r}_i^{(1)}, \boldsymbol{r}_i^{(2)}) + V_{\mathrm{wall}}(\boldsymbol{r}_i^{(1)}) + V_{\mathrm{wall}}(\boldsymbol{r}_i^{(2)})\right] \tag{2}$$

とする。つまり、V_{int} 以外の粒子間の相互作用は無視できるとした。重力の影響も無視する。以下の問に答えよ。ただし、空欄がある場合には、空欄の記号と答えの組み合わせが分かるように解答を作成すること。

(i) $H(\Gamma; V, N)$ の値を E に決める。系が平衡状態にあると考えられるときの力学状態 Γ は、「ある確率分布」にしたがってサンプルしたと考えてよい。その確率分布を $\rho^{\mathrm{mc}}_{E,V,N}(\Gamma)$ と記すと、$\rho^{\mathrm{mc}}_{E,V,N}(\Gamma) = \boxed{\text{(a)}}$ と書ける。これは $\boxed{\text{(b)}}$ の原理とよばれる。ここで、必要に応じて、

$$\Sigma(E, V, N) \equiv \int d\Gamma \delta(E - H(\Gamma; V, N)) \tag{3}$$

を使ってもよい。

(ii) この系の熱力学的性質を特徴づけるエントロピー $S(E, V, N)$ を $\Sigma(E, V, N)$ を使って表わせ。結果（公式）だけでよい。

(iii) 上記の公式および与えられたハミルトニアンを使って、任意の正の定数 λ に対して、

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = S(E, V, N) + o(N) \tag{4}$$

を示せ。ここで、$o(N)$ は熱力学極限において N に比べて無視できることを表す。

(iv) 統計力学の結果として、圧力 p, 温度 T に対して、熱力学の基本関係式 $dS = \boxed{\text{(c)}}\,\mathrm{dE} + \boxed{\text{(d)}}\,\mathrm{dV}$ を導出することができる。

(v) 下線部の「V_{int} 以外の粒子間の相互作用が無視できる」のはどのようなときか。その理由とともに答えよ。

(vi) 実際に計算するときは、カノニカル分布

$$\rho^{\mathrm{c}}_{T,V,N}(\Gamma) = \frac{1}{Z(T, V, N} e^{-\boxed{\text{(e)}} H(\Gamma; V,N)} \tag{5}$$

を使う方が便利である。Z は規格化定数であり、分配関数とよばれる。このとき、分配関数 Z を使って、自由エネルギー $F(T,V,N)$ を $\boxed{\text{(f)}}$ と定義することにより、熱力学の基本関係式 $dF = \boxed{\text{(g)}}\, dT + \boxed{\text{(h)}}\, dV$ を導出することができる。 定積熱容量 $C(T,V,N)$ を $F(T,V,N)$ から決める式を書け。

(vii) 分子内の粒子間距離が系の大きさに比べて十分小さく $a \ll L$, 堅いばねで結ばれている $\beta k a^2 \gg 1$ 状況を考える。$Z(T,V,N)$ を計算し、圧力 $p(T,V,N)$ および熱容量 $C(T,V,N)$ を求めよ。（計算できない場合には、圧力と熱容量の答えを記すだけでも部分点がある。）

(viii) 前問の $C(T,V,N)$ の結果を実験結果と比べよ。一致するならば、統計力学の位置づけを述べ、一致しない場合には問題点を述べよ。

問題 II N 個のスピン σ_i, $(i = 1,2,\cdots,N)$, がある。ここで、$\sigma_i = 1$ または $\sigma = -1$ であり、$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N)$ と記す。各々のスピンに対して、外部磁場 h が作用するときのハミルトニアンを

$$H(\boldsymbol{\sigma}; h, N) = -\mu h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \tag{6}$$

と仮定する。$\mu > 0$ は磁気モーメントである。スピン配置 $\boldsymbol{\sigma}$ が温度 T のカノニカル分布に従うとする。このカノニカル分布における A の期待値を $\langle A \rangle_{T,h}$ と記す。スピン配置で決まる磁化 $M(\boldsymbol{\sigma})$ を

$$M(\boldsymbol{\sigma}) \equiv \mu \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \tag{7}$$

で定義する。以下の問に答えよ。

(i) $\langle M \rangle_{T,h}$ を計算せよ。

(ii) 等温帯磁率を

$$\chi(T) \equiv \left. \frac{\partial}{\partial h} \langle M \rangle_{T,h} \right|_{h=0} \tag{8}$$

で定義する。χ を求めよ。

(iii) 現実の磁性体では、ある温度 T_c が存在して等温帯磁率が

$$\chi(T) \simeq \frac{1}{|T - T_c|^{\gamma}} \tag{9}$$

のように発散する場合がある。このような特異性を統計力学で記述する可能性について簡潔に議論せよ。

問題 III 自然な位置からの変位 X に対して復元力 f が働くバネ（弾性体）を考える。実験により f を温度 T と変位 X の関数として測定する。この結果を $f(T,X)$ と書く。また、変位 X を固定したまま温度を変化させるのに必要な熱を測定し、熱容量 $C(T,X)$ を求めることができる。以下の問に答えよ。

(i) 観測している範囲で熱容量は $C(T,X) = C_0$ と一定の値 C_0 をとったとする。ばね定数 k を

$$k(T) \equiv - \left. \frac{\partial f(T,X)}{\partial X} \right|_{X=0} \tag{10}$$

と定義する。このとき, 熱力学の関係式より、定数 k_0, k_1 を用いて

$$k(T) = k_0 + k_1 T \tag{11}$$

となることを示せ。熱力学の安定性から $k(T) \geq 0$ である。

(ii) k_0, k_1 を内部エネルギー $U(T,X)$ やエントロピー $S(T,X)$ と関係づけて議論せよ。

(iii) $k_0 = 0$, $k_1 > 0$ となる統計力学模型について簡単に説明せよ。

(iv) 2019 年 12 月に公開された論文”https://arxiv.org/abs/1912.13191” によると、$k_0 < 0$, $k_1 > 0$ という物質があるようである。統計力学にもとづいて、その可能性を考えよ。