

講義資料

<http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/?page=statistics>

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター

神谷利夫

物質理工学院材料系

久保田 雄太

第2回第1部 統計力学 予告編

時間平均から測定値を計算できるか

測定値: 全ての粒子の運動から求まる $A(\{r_i(t), p_i(t)\})$ の時間平均

$r_i(t), p_i(t)$ を求めるために: 全ての粒子に関する運動方程式を解く

分子動力学法: 数百万原子程度は実行可能

問題: $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を
正確に解くことはできない

時間平均から統計平均へ

解決方法: 系の時間変化は調べない

個々の粒子の運動を理解することはあきらめ、統計的に取り扱う

- 異なる微視的状态 X の系を集めた統計集団「アンサンブル」の確率分布を求める: **統計分布関数** $f(X)$

物性 P の統計平均値 (期待値) $\langle P \rangle = \frac{\sum_X P(X)f(X)}{\sum_X f(X)}$

が実験で観測されとする

目的: 統計分布関数 $f(X)$ を求める

統計力学で一番大事な式

エネルギー e をもつ一粒子が状態の出現確率は

$$p(e) \propto \exp\left(-\frac{e}{k_B T}\right)$$

物理化学や化学反応論で「Boltzmann分布」として出てきた

この講義で明らかにすること:

- なぜ指数関数になるのか
- 他の分布関数は必要ないのか
- この式をどのように研究に活かすのか

ランダムにお金が変わると正規分布になる (総額が一定でない時)

Pythonプログラム: randommoney.py

使い方: 引数無しで `python randommoney.py` を実行すると、Usageを表示

`python randommoney.py npersons value(average) vtrade n(maxiteration) n(plotinterval) n(distribution func)`

使用例: `python randommoney.py 200 1000 1 10000 100 21`

200人が、最初に1000ドルずつもっていて(この金額が大きくなないと正規分布にならない)、

[-vtrade, vtrade]の乱数の金額を与える／奪う行動を10000回行う。

100サイクルごとにグラフを更新。

分布関数の横軸は、value(average)の10倍の範囲を21分割する。

実行例: `python randommoney.py 200 1000 1 10000 100 21`

上段: それぞれの保有金額

中段: 保有金額順に並べ替えた結果

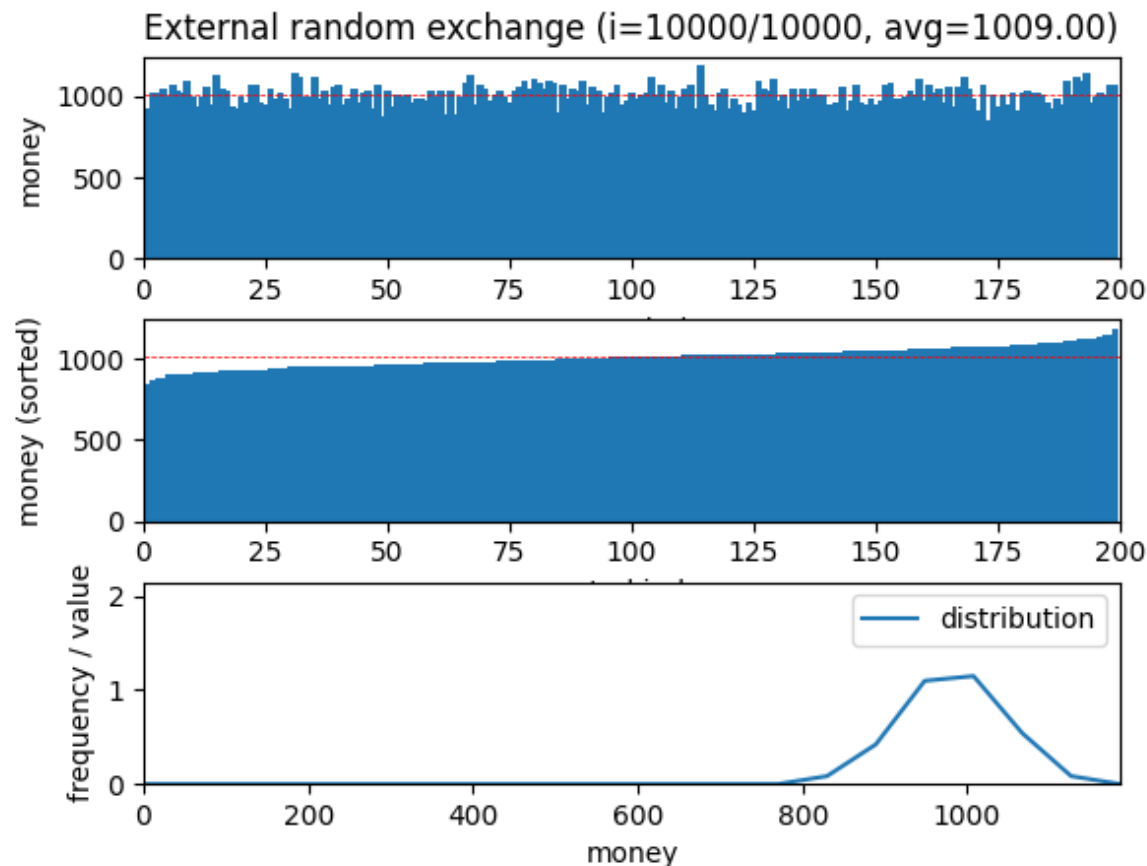
下段: 青線 金額に関する分布関数。

右図は、10000回の交換サイクル終了時の結果

ランダムウォークなので、1D拡散方程式に従う。

分散は時間 t に比例して広がるので、

放っておくと貧富の差は広がり、破産者も出る。



経済物理学: Boltzmannマネーゲーム: 総額が一定の時

お金をランダムな相手と交換し続けると貧富の差が生まれる

Pythonプログラム: randomtrade.py

使い方: 引数無しで `python randomtrade.py` を実行すると、Usageを表示

`python randomtrade.py npersons value(average) vtrade n(maxiteration) n(plotinterval) n(distribution func)`

使用例: `python randomtrade.py 200 50 1 10000 100 21`

200人が、最初に50ドルずつもっていて、1ドルずつ交換を10000回行う。

100サイクルごとにグラフを更新。

分布関数の横軸は、value(average)の10倍の範囲を21分割する。

実行例: `python randomtrade.py 2000 50 1 100000 100 21`

上段: それぞれの保有金額

中段: 保有金額順に並べ替えた結果

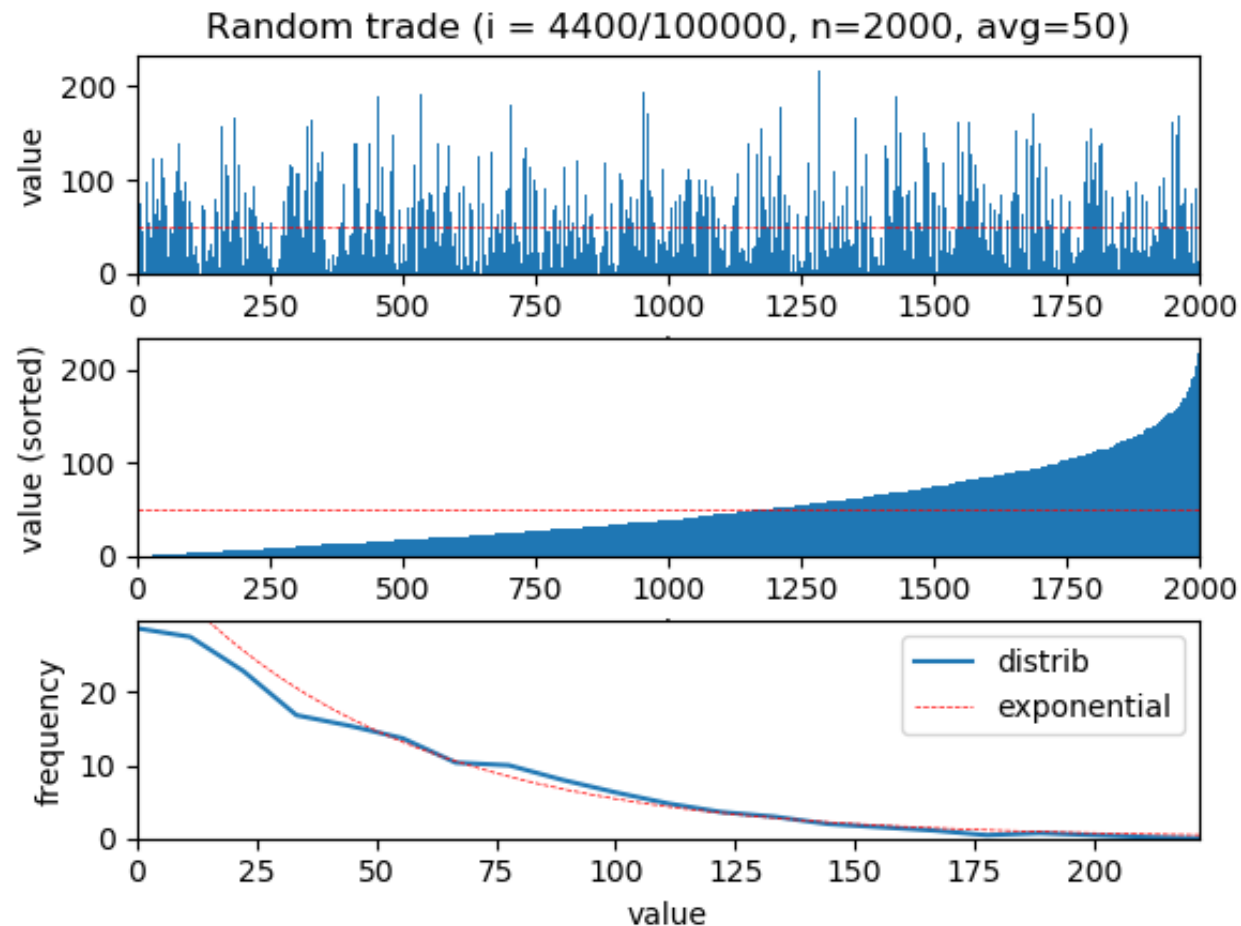
下段: 青線 金額に関する分布関数。

赤線 総数がnpersons、
平均所有額 m が value(average)になる
指数関数分布曲線 $f(m) = A \exp(-bm)$

$$b = 1 / \langle m \rangle$$

$$A = Nb$$

右図は、4400回の交換サイクル終了時の結果



経済物理学: Boltzmannマネーゲーム: 総額が一定の時 お金をランダムな相手と交換し続けると貧富の差が生まれる

大富豪が出る確率も、等確率の原理から他の状態と同じ機会がある。
ただしその機会が実現すると、貧乏人がたくさん出る

等確率なのは「機会」であって、
等確率なのは「結果」ではない。

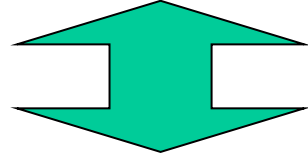
エネルギーの大きい状態も、等確率の原理のもとでは排除されていない。
ただし、その状態を許すために、多数の低エネルギー状態が同時に成立する
必要がある。

物質中の粒子も同じ: Boltzmann分布

「 N 人が全財産 M_{tot} を分け合います。

それぞれが出会うたびに小さな金額 Δm を交換していくと、
最後にはどのような財産分布になるでしょうか？」

$$P(m) \propto \exp\left(-\frac{m}{\langle m \rangle}\right)$$
$$\langle m \rangle = M_{\text{tot}}/N$$



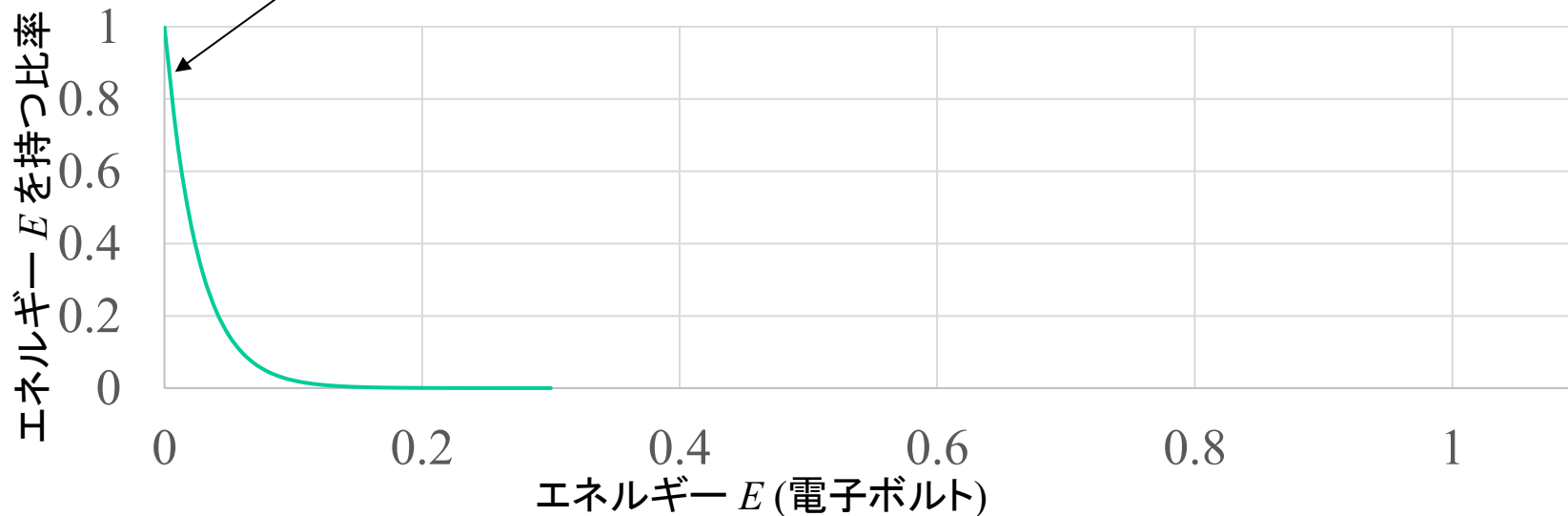
「 N 個の粒子が全エネルギー E_{tot} を分け合います。

電子が衝突するたびに小さなエネルギー Δe を交換していくと、
最後にはどのようなエネルギー分布になるでしょうか？」

$$P(e) \propto \exp\left(-\frac{e}{k_B T}\right)$$

温度 T はエネルギー平均の尺度: 単純な指数分布では $\langle e \rangle = k_B T$

「温度 T において、エネルギー e を持つ電子はどれくらいの割合いるのだろうか？」



統計分布関数の簡単な使用例: 遠心分離

遠心分離: 容器に気体を入れ、超高速で回転させ、質量の異なる分子を分離する

使う式: エネルギー e を持つ分子が出現する確率は $\exp(-e/k_B T)$ に比例する (Boltzmann分布)

中心から r にある分子を角周波数 ω で回転している系からみると:

$$\text{運動エネルギー } \frac{1}{2}mv^2, \text{ 遠心力ポテンシャル } -\frac{1}{2}m(\omega r)^2$$

$$\text{中心と位置 } R \text{ の粒子密度比: } \frac{n(R)}{n(0)} = \exp\left(\frac{m(\omega R)^2}{2k_B T}\right) = \exp\left(\frac{M(\omega R)^2}{2RT}\right) \quad (M: \text{モル質量})$$

実際の数値を代入してみる

- 温度 T : 300 K
- 指数の分母 $2RT$ の目安 ($2RT$ @ $T = 300\text{K}$): 5000 J/mol
- 遠心分離機: 半径 $R = 10$ cm、回転数 15,000 rpm
- 壁際 **の速度** v : 約 150 m/s (時速 540 km、新幹線より速い)

$$\text{酸素と窒素の分離係数: } \alpha = \exp\left(\frac{\Delta M \cdot v^2}{2R_{gas} T}\right) = \exp\left(\frac{0.004 \times 150^2}{5000}\right) = \exp(0.018) \approx 1.018$$

結論 時速 540 km で回しても、最外周の酸素／窒素の濃度比は 1.8% しか増えない。

核兵器用ウランの分離では、マッハを超える遠心分離機を多数段組み合わせる必要がある

次から、
対象系を簡単な系から、複雑・現実的な系に変えながら、
段階的に統計分布関数を導出していきます。

実際には、最後の“正準分布“を
理解して (覚えて) いれば、多くの問題に対応できます

統計分布関数を異なる考え方で順次導出していく

第1ステップ: 仮定: 空間の対称性だけ

自由理想気体、外部ポテンシャルなし (一様)

一粒子の速度が分布を決める: $e_i = \frac{1}{2}mv_i^2$

第2ステップ: 仮定: 可能な配置数が最大になる粒子状態が観測される

自由理想気体、外部ポテンシャルあり

一粒子のエネルギーが分布を決める: $e_i = \frac{1}{2}mv_i^2 + U(r_i)$

最終ステップ: 仮定: 配置数が最大になる系の状態が観測される

粒子間に相互作用がある一般の場合にも適用可能 (正準理論)

系のエネルギーが分布を決める: $E = \sum_i \frac{1}{2}mv_i^2 + \sum_{i,j,k\cdots} U_{i,j,k\cdots}(r_1, r_2, \cdots, r_N)$

この後、粒子数が変わる系や量子統計力学に展開していく

統計分布関数の整理

多粒子微視的状態の確率 → 独立粒子近似 → 古典粒子 / 量子粒子 → Maxwell-Boltzmann

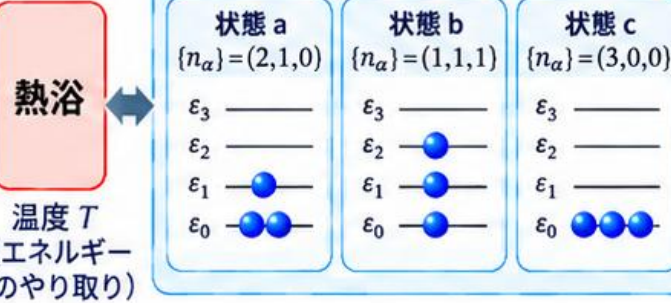
重要：
正準分布は「多粒子微視的状態の確率」、
MB / FD / BE は「粒子準位の分布・占有」

1. 正準分布 (粒子数 N 固定)

熱浴とエネルギーを交換するが、
粒子数 N は一定。

系 (N 固定)

多粒子微視的状態は $\{n_\alpha\}$ で区別される



$$P_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}$$

各「多粒子微視的状態」の出現確率

微視的状態は、1 粒子準位への粒子配置 $\{n_\alpha\}$ で区別される。

2. 独立粒子近似

一般には多粒子状態の全エネルギー E_i を厳密に求めるのは難しい。
そこで独立粒子近似を用いる。

全エネルギー = 各粒子
(各占有状態) のエネルギーの和

$$E_i \approx \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha}$$

ϵ_{α} : 1 粒子準位のエネルギー
 n_{α} : その占有数

3A. 古典粒子

粒子を区別できる古典極限では、
1 粒子エネルギー分布は Maxwell-Boltzmann 分布。

$$f(\epsilon) = \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]$$

3B. 量子粒子

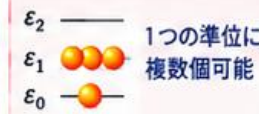
独立粒子近似をすると、1 粒子準位の
平均占有数は FD / BE 分布で与えられる。

Fermi-Dirac (フェルミ粒子)



$$\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1}$$

Bose-Einstein (ボーズ粒子)



$$\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] - 1}$$

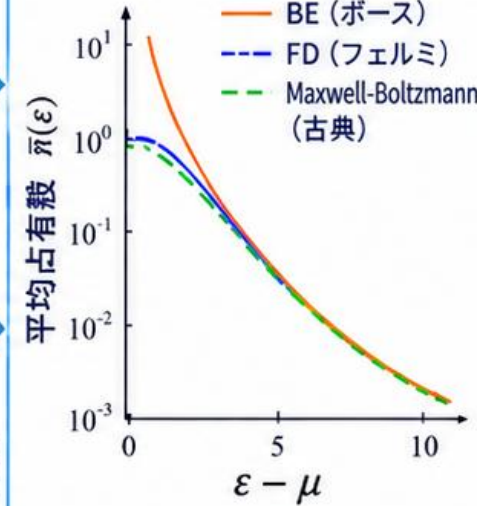
ここで扱うのは「各 1 粒子準位の平均占有数」

古典粒子
から

古典極限
(低密度・高温)
から

4. Maxwell-Boltzmann 分布

古典粒子の分布 / FD・BE の古典極限



$$\bar{n}(\epsilon) \approx \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]$$

古典極限では FD / BE は
Maxwell-Boltzmann に合流する。

多粒子微視的状態
(粒子配置 $\{n_\alpha\}$)

正準分布
 $P_i \propto \exp(-\beta E_i)$

独立粒子近似
 $E_i \approx \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha}$

古典粒子
(Maxwell-Boltzmann)

量子粒子
(FD / BE)

Maxwell-Boltzmann
(古典極限で合流)



注意： Boltzmann 因子 $\exp(-\beta E)$ は多粒子状態の確率の基礎であり、Maxwell-Boltzmann 分布は古典独立粒子の 1 粒子分布、FD / BE は量子粒子の占有統計である。
こゝらは異なる注意を混同していることに注意する。