

講義資料

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?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3部 古典統計力学の基礎: 位相空間

アンサンブルの変数は何を取るべきか

異なる微視的状态 X の系を集めた統計母集団「アンサンブル」が現れる確率分布 $f(X)$ (統計分布関数) を求める

系の状態を記述する微視的な変数 X は何か

経験的に、それぞれの**粒子の座標、運動量** r_i, P_i

ほとんど独立な粒子の集団

Maxwellの速度分布の前提:

- ・ 分子間でエネルギーをやり取りしない (各分子の速度は不変)
- ・ 均一なポテンシャル中の理想気体

=> より一般的な N 粒子系へ拡張

- ・ 分子間の相互作用は無視するが、粒子間でエネルギーをやり取りする
系の全エネルギー: 個々の分子のエネルギーの和になる

$$E = e^{(1)} + e^{(2)} + \dots + e^{(N)} \quad (4.1)$$

- ・ ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ 中の理想気体

$$\text{個々の分子のエネルギー: } e = \frac{mv^2}{2} + U(r)$$

- ・ 変数を v から p (運動量) に替える

$$p = mv \quad \Rightarrow \quad e = \frac{p^2}{2m} + U(r) \quad (4.2)$$

系の微視的状态は $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元であらわせる

なぜ位置と運動量 r_i, P_i なのか: 1つの説明

$$\text{運動方程式: } m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i$$

2次微分方程式なので、一般解 $r_i(t)$ のそれぞれの成分 $x_i(t), y_i(t), z_i(t)$ は、それぞれ 2つずつの積分定数を決めれば、運動は一意的に決まる

(1粒子当たり6つの積分定数)

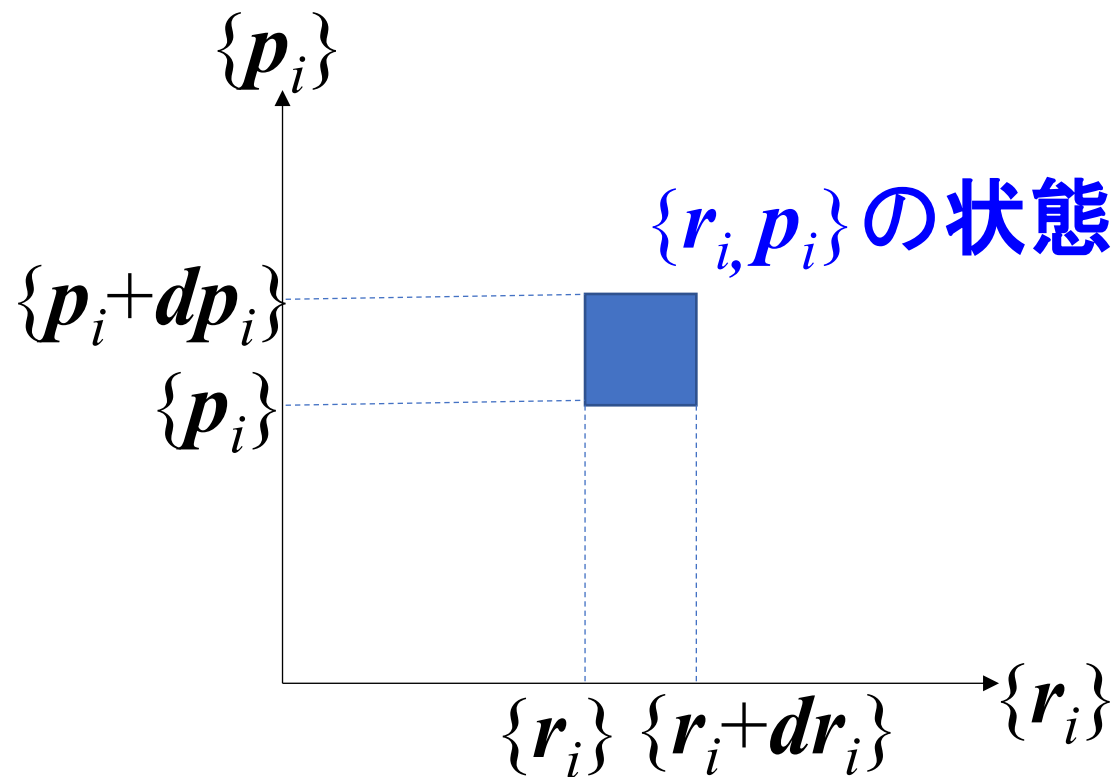
つまり:

- N 粒子系の運動は、ある時刻の $6N$ 個の変数の値が指定されれば、一意に決まる
- たとえば r_i, v_i ですべての状態を記述できる
 r_i, p_i でもよい: $\{r_i, P_i\}$ を独立変数とする空間「位相空間」を考える
- 加速度を加えて r_i, v_i, a_i とすると、このうち $3N$ 個の変数は独立ではない

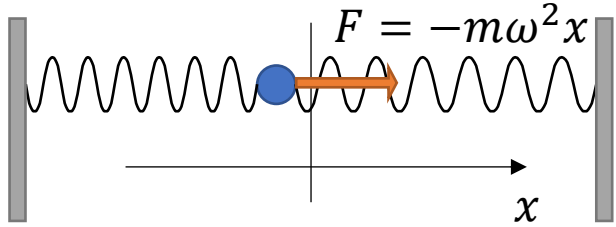
位相空間: $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元空間

$\{r_i, p_i\}$ を独立変数とする空間「位相空間」を考えると、

- ・ 系の微視的状态は位相空間の1点に対応する
- ・ 位相空間全体がすべての状态を網羅する



位相空間の例: 1次元調和振動子



ハミルトニアン

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (4.5)$$

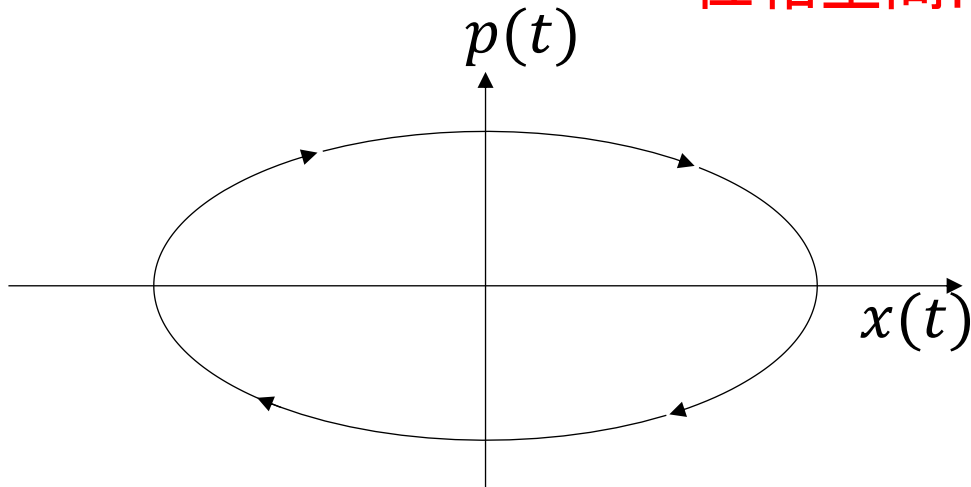
運動方程式

$$m\ddot{x} = -m\omega^2 x \quad (4.3)$$

$$\Rightarrow x(t) = A \sin(\omega t + \alpha) \quad (4.4)$$

$$p(t) = m\dot{x} = mA\omega \cos(\omega t + \alpha) \quad A: \text{振幅}, \alpha: \text{初期位相}$$

位相空間内の軌跡 $\frac{p(t)^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x(t)^2}{2} = E$ (一定): 楕円



初期値が決まると、
時間経過とともに位相空間内の交わらない軌跡を描く

初期値が異なる軌跡の集合は位相空間を埋め尽くす

μ 空間 (粒子1つの位相空間)

一粒子の位置と運動量を座標とする空間(位相空間)

x, y, z, p_x, p_y, p_z の6次元

1次元調和振動子の場合は x, p の2次元

- 個々の粒子が独立の場合 (e が一定)

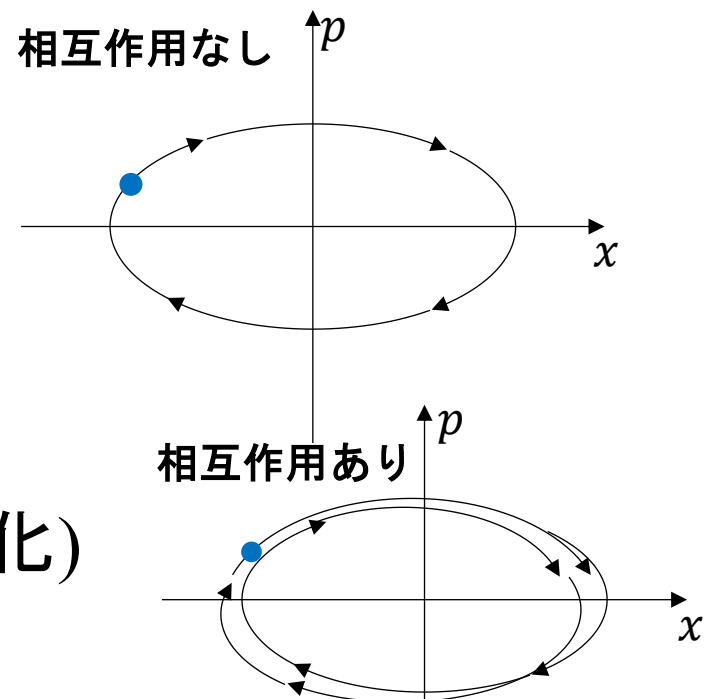
各振動子は一定の楕円(等エネルギー面)上を描く

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \text{一定}$$

- 他の粒子と相互作用がある場合 (e が変化)

各振動子は楕円から崩れた軌道上を運動

一粒子の μ 空間では等エネルギー面になるとは限らない

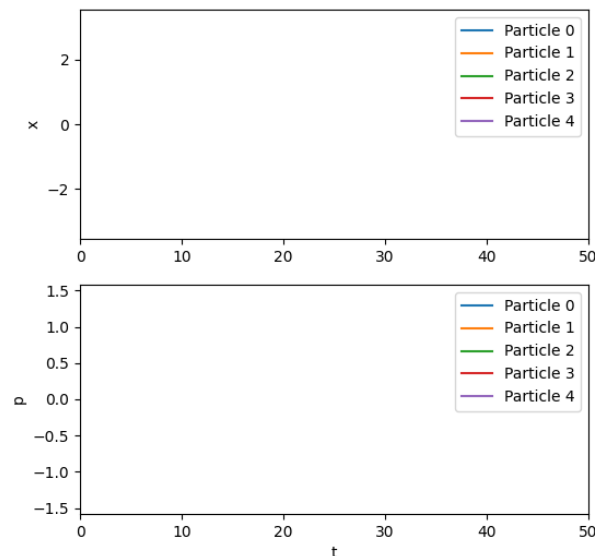


注: 軌跡が交わって見えるのは、他の粒子の運動を表示していないため

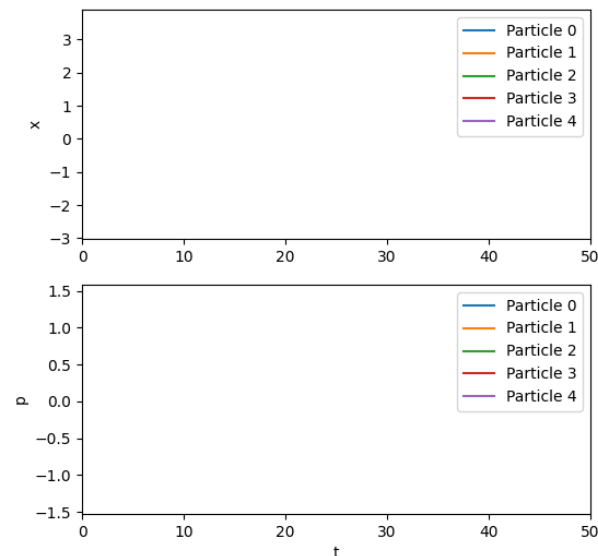
trajectories.py

相互作用のない調和振動子

`python trajectories.py --mode=md --nstep=1000`



相互作用のある調和振動子

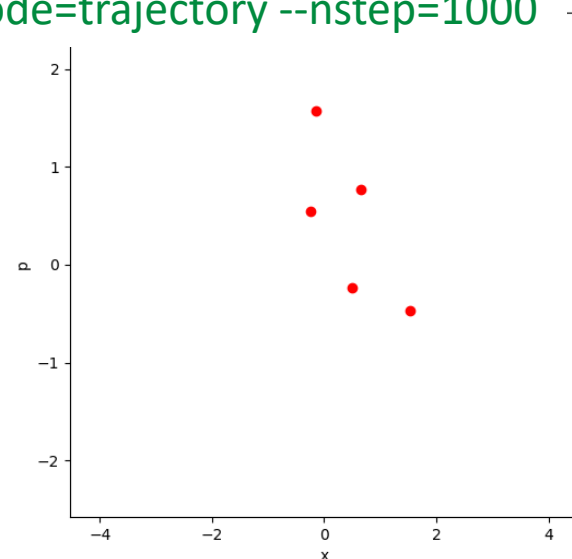


`python trajectories.py --mode=trajectory --nstep=1000`

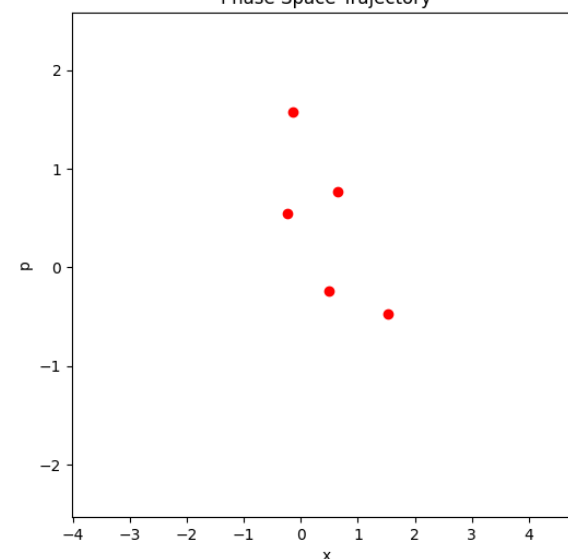
全ての軌跡は

$$\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

の楕円を描く



Phase Space Trajectory

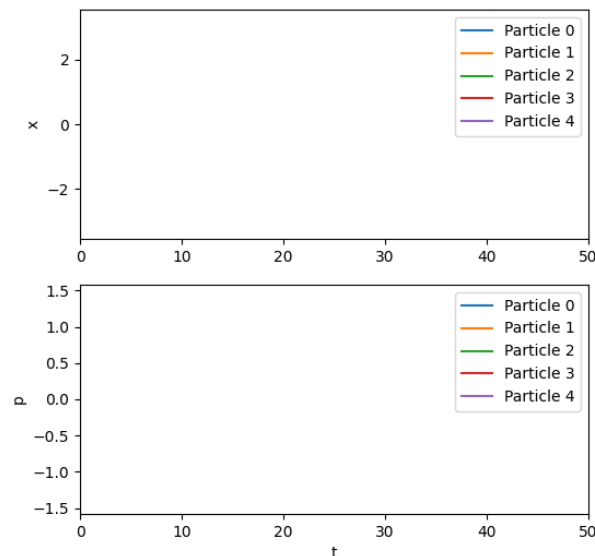


粒子間に相互作用があり
エネルギーのやり取りが
ある

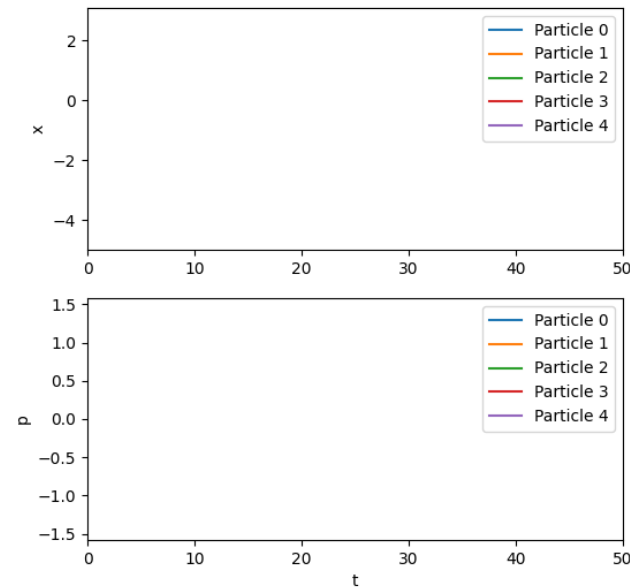
trajectories.py

相互作用のない調和振動子

python trajectories.py --mode=md --nstep=1000



$-x^2$ の復元力をふくむ調和振動子

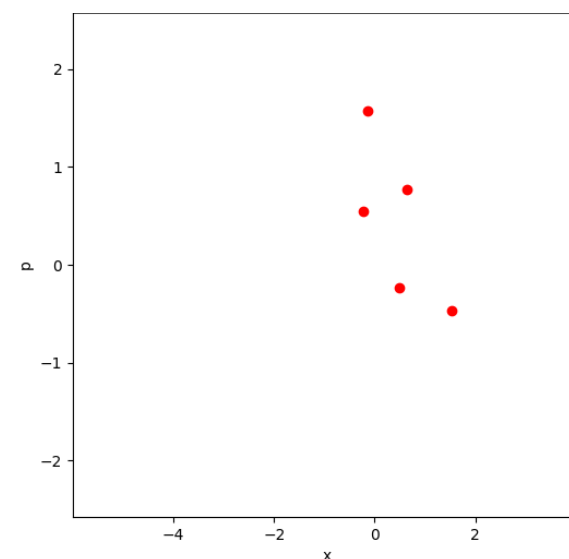
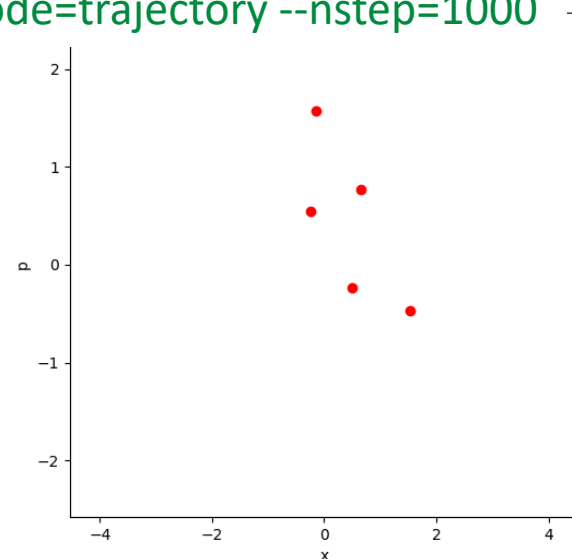


python trajectories.py --mode=trajectory --nstep=1000

全ての軌跡は

$$\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

の楕円を描く



$-x^2$ の復元力、つまり
 x^3 のエネルギー項が付加
されているので
等エネルギー軌跡が
非対称になる

trajectories.py: 作成プロンプト

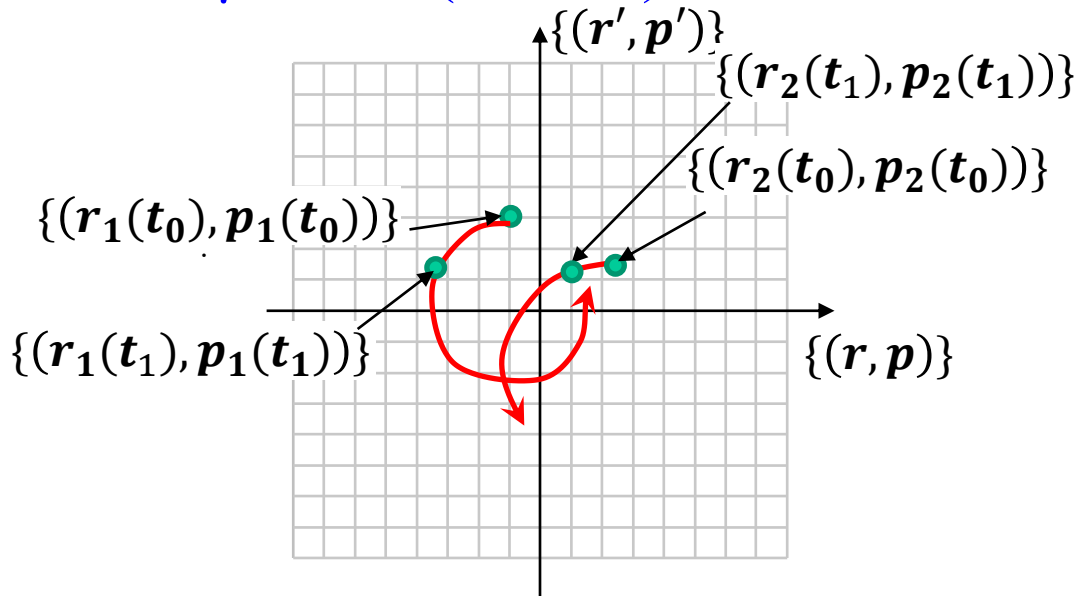
Microsoft365 Copilot:

1次元のN粒子MDシミュレータをpythonで作ってください

- ・ 基本的な制御パラメータはargparseで受け取る
- ・ modeパラメータをつくる。mode=md (デフォルト) と mode=trajectory
- ・ 運動方程式は $d^2x / dt^2 = f(x, x_list)$ とし、 $f(x, x_list)$ は関数で定義する
- ・ $f(x)$ のデフォルトは調和振動子 $\text{return } -x + f_{ij}(x, x_list)$ とし、相互作用 f_{ij} はデフォルトで0を返す
- ・ 初期値 (x_0, v_0) は乱数で与えるが、乱数のseedは設定できるようにする
- ・ 時間ステップ dt 、シミュレーションステップ数 $nstep$ もargparseで受け取る。適切な初期値を与える
- ・ 質量は1とし、運動量を計算する
- ・ mode=mdではMDシミュレーションを行い、matplotlibで横軸を t 、縦軸を x と p としてN粒子の時間変化をアニメーションで表示する
- ・ ODE solverは自作でverlet法を実装する
- ・ mode=trajectoryでは、横軸に x 、縦軸に p とし、N粒子の位相空間trajectoryをアニメーションで表示する
- ・ 各アニメーション終了時にアニメーションのgifファイルを保存

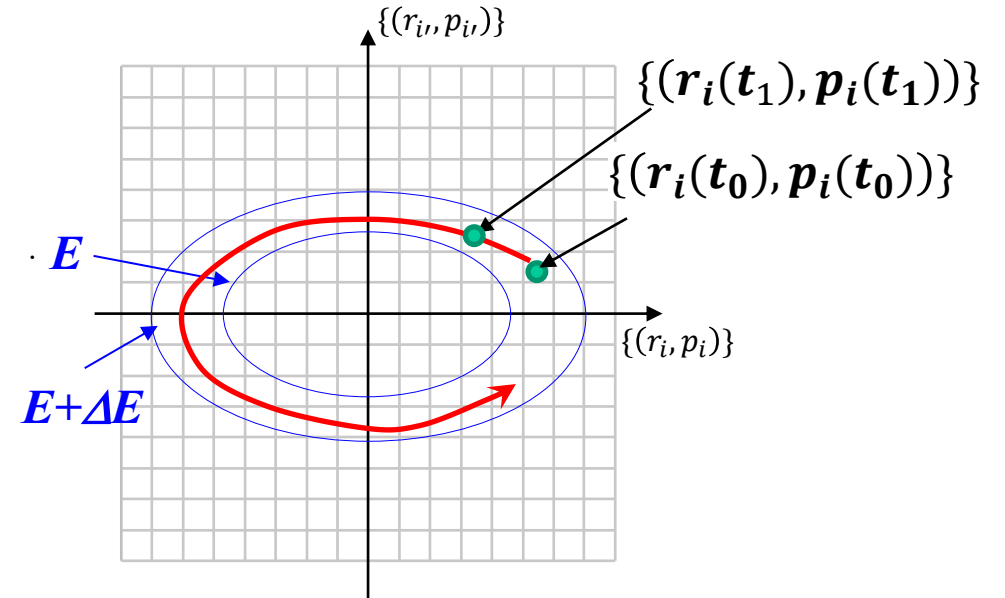
位相空間における状態の軌跡 (Trajectory)

μ 空間 (1粒子)



粒子間でエネルギーの受け渡しがあれば、 μ 空間での軌跡はエネルギー一定ではない軌跡は交わることがある

Γ 空間 (N粒子系)



時間に依存しない Hamiltonian のもとでは、各系の Γ 空間の軌跡は $E = \text{一定}$ の面上にある。
正準集団は、そのような異なるエネルギー面上の状態を重み付きで集めた集団である。
軌跡は交わらない

これからやりたいこと

1. N 粒子系の微視的状态を、
各粒子の $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元で表現する
2. 各粒子の状態 $\{r_i, p_i\}$ は **6次元**位相空間の 1点ずつで表現できる
 μ 空間
3. N 粒子の状態 $\{r_i, p_i\}$ は **$6N$ 次元**位相空間の 1点で表現できる
 Γ 空間
4. 位相空間中で「同じ微視的状态」を定義し、
その「組み合わせの数」(**配置数**)を数える
5. 等確率の原理を使い、**出現確率が最大になる微視的状态**を
求め、「**測定結果**」と対応させる