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3回第2部　分配関数の乗法原理

単原子分子 理想気体

統計分布関数から物理量を求める方法

1. E_i を計算
2. Z を計算
3. 自由エネルギーを計算

   Helmholtzエネルギー $F = -Nk_BT \ln Z$ (4.41)

4. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

   体積弾性率 B_V: $F = F_0 + (1/2)B_V(V/V_0)^2 \Rightarrow B_V = \dfrac{d^2F}{d(V/V_0)^2}$

5. 分配関数の微分として物理量を導出

   平均エネルギー $E = -N\dfrac{d \ln Z}{d(1/k_BT)}$ (4.34)

   (平均) 粒子数 $\langle N \rangle$ $\dfrac{dZ}{dE_i} = -\dfrac{1}{k_BT}\sum \exp(-E_i/k_BT) = -\dfrac{1}{k_BT}\langle N \rangle$

独立N粒子系の扱い

- 「相互作用のない」N粒子系
- 粒子 p が微視的状態 s_p (エネルギー $e_p^{(s_p)}$) をとる

系の全エネルギー: $E_{\{s_p\}} = \sum_p e_p^{(s_p)}$

系の分配関数 Z_{tot}: s_p の組み合わせ $\{s_1, s_2, \cdots\}$ すべてで和をとる

例: $\{1,1,1,1,1, \ldots\}$: すべての粒子が状態1

$\{1,2,2,2,2, \ldots\}$: 1番目の粒子が状態1, その他はすべて状態2

$$Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \exp\left(-\beta E_{\{s_p\}}\right) = \sum_{\{s_p\}} \exp\left(-\beta \sum_p e_p^{(s_p)}\right) = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right)$$

$\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和を $\sum_{\{s_p\}}$ $= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3 \ldots}$ と書いた

N個の単原子分子理想気体: 分配関数を計算する

- 各分子が取れる微視的状態を s_p で区別する

  1分子の分配関数: $\boldsymbol{Z_{1,i} = \sum_{s_p} \exp\left(-\beta e_i^{(s_p)}\right)}$

- 各分子が$\{s_1, s_2, \cdots\}$の状態をとっているときの全エネルギー $E_{tot}^{\{s_p\}}$

  $\boldsymbol{E_{tot}^{\{s_p\}} = \sum_{p=1}^{N} e_p^{(s_p)}}$

系の全分配関数:

$$Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \exp\left(-\beta E_{tot}^{\{s_p\}}\right) = \sum_{\{s_p\}} \exp\left(-\beta \sum_{p=1}^{N} e_p^{(s_p)}\right) = \sum_{\{s_p\}} \prod_i \exp\left(-\beta e_i^{(s_p)}\right)$$

数学の定理: $\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和を取る場合、和と積の順序は交換できる

$$Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \prod_i \exp\left(-\beta \sum_{p=1}^{N} e_i^{(s_p)}\right) = \prod_i \sum_{s_p} \exp\left(-\beta e_i^{(s_p)}\right) = \prod_i Z_{p,i}$$

分配関数の乗法原理の例: 独立な自由度の分配関数

分配関数の乗法原理:

独立な自由度の全分配関数は、各自由度の分配関数の積で表される

(独立: 全エネルギーが各自由度のエネルギーの和で表される)

例: 粒子が独立な2つの自由度 $i = t, v$ を持つ: $E_{tot} = E_t + E_v$ (独立の条件)

t, vが2つずつの準位を持つ場合の、すべての状態の組み合わせ:

$$E_{t1,v1} = E_{t1} + E_{v1}$$
$$E_{t1,v2} = E_{t1} + E_{v2}$$
$$E_{t2,v1} = E_{t2} + E_{v1}$$
$$E_{t2,v2} = E_{t2} + E_{v2}$$

$$Z_{tot} = \sum_{\text{全ての状態}} \exp(-\beta E_{tot})$$
$$= \exp(-\beta(E_{t1} + E_{v1})) + \exp(-\beta(E_{t1} + E_{v2})) + \exp(-\beta(E_{t2} + E_{v1})) + \exp(-\beta(E_{t2} + E_{v2}))$$
$$= [\exp(-\beta E_{t1}) + \exp(-\beta E_{t2})][\exp(-\beta E_{v1}) + \exp(-\beta E_{v2})]$$
$$= Z_t Z_v$$

分配関数の計算プログラム: state_sum.py

目的: 全ての組み合わせの和で計算状態和と、各粒子の状態和の積を比較する

state_sum.pyのキーポイント: **itertools.product(list1, list2, …)** を使うと、list1, list2, … のすべての組み合わせ $\{s_p\}$ をリストで返す

```
# ns個の状態番号のリストを粒子数分つくり、各粒子に _isを割り当てる全ての組み合わせを生成
n = [range(ns)] * np
combinations = list(itertools.product(*n))
```

Usage: python state_sum.py np ns

np: 粒子数　　ns: 状態数

使用例: python state_sum.py 3 5

3粒子、5状態系の分配関数を計算する

```
# 各粒子が取る状態のエネルギーのリスト
  particle 0: [0.677787, 0.442239, 0.39662, 0.36564, 0.62479]
  particle 1: [0.765881, 0.296011, 0.30318, 0.31418, 0.91698]
  particle 2: [0.553120, 0.331702, 0.20680, 0.37914, 0.00978]
```

Calculate Z using all combinations of states

```
  combination 0: (0, 0, 0)   Etot=   1.99679  Ztot(partial)=   0.13577
  combination 1: (0, 0, 1)   Etot=   1.77537  Ztot(partial)=  0.305191
  combination 2: (0, 0, 2)   Etot=   1.65047  Ztot(partial)=   0.49715
-cut--
combination 124: (4, 4, 4)   Etot=   1.55156  Ztot(partial)=   35.5085
Ztot= 35.50854302855401
```

Calculate Z using the product of Zp

```
  particle 0 Zp= 3.0520351548187965
  particle 1 Zp= 3.0772739095559247
  particle 2 Zp= 3.78074308441748
Ztot= 35.50854302855399
```

N個の単原子分子理想気体: 分配関数を計算する

数学の定理: $\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和を取る場合、和と積の順序は交換できる

$$Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \prod_i \exp\left(-\beta e_i^{(s_p)}\right) = \prod_i \sum_{s_p} \exp\left(-\beta e_i^{(s_p)}\right) = \prod_i Z_{p,i}$$

分配関数の乗法原理: 全分配関数は独立な自由度の分配関数の積に等しい

独立な単成分 N 粒子系:

それぞれの原子には区別はないので、

$Z_{p,i} = \sum_{s_p} \exp\left(-\beta e_i^{(s_p)}\right)$ は全て Z_1 に等しい

$Z_{tot} = {Z_1}^N$: 1つの粒子について Z_1 を計算すればいい