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4回第1部　Boltzmann分布の復習

外部ポテンシャル $U(r)$がある場合の統計分布関数

Maxwellの速度分布関数

- 相互作用のない理想気体分子
- 外部ポテンシャルは一様 ($U(r)=0$とできる)

$$E_{tot} = \sum_i \frac{1}{2} m_i {v_i}^2$$

- 分布関数は 速度 v だけの関数
- 空間の等方性と速度成分の独立性だけから導出される

- **今回: 一様でない外部ポテンシャル $U(r)$ に拡張**

$$E_{tot} = \sum_i e_i$$

- 分布関数は 各粒子の位置 r_i と 運動量 p_i の関数
- 実際には、各粒子のエネルギー e_i の関数になる
- 微視的状態の配置数を最大化することで導出される
  等確率の原理、全粒子数・全エネルギーの制約条件

Maxwell-Boltzmann分布 (Boltzmann分布)

仮説2: 等確率 (等重率) の原理

条件2: 等確率 (等重率) の原理: 微視的状態と出現確率を結び付ける

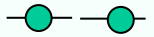
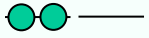
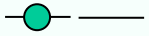
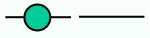
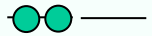
孤立した平衡状態の系について、位相空間で
一定のエネルギー幅 ΔE で同じ体積を占める微小状態はどれも等しい確率で現れる

(リウビルの定理 (位相空間の体積は時間変化で保存される) が一つの根拠)

位相空間で同じ体積を占める同じエネルギーをもつ

微視的状態が現れる確率は等しい

最大配置数の原理

系の状態	状態1 $E = 5$	状態2 $E = 5$	状態3 $E = 5$
1粒子状態5 ($e = 3$)			
1粒子状態3, 4 ($e = 2$)			
1粒子状態1, 2 ($e = 1$)			
微視的状態の数	$W = \frac{3!}{1!0!1!1!0!} = 6$	$\frac{3!}{1!0!2!0!0!} = 3$	$\frac{3!}{2!0!0!0!1!} = 3$

状態 i に n_i 個の粒子を
割り振る場合の数

等確率の原理から、微視的状態1がもっとも出現しやすい

粒子数が非常に多くなると、

配置数 (状態数) が最大の状態が実際に観測される

↑の妥当性は、実験結果を説明できるかどうかで検証します

N個の粒子の配置数 (微視的状態数)

配置数 (微視的状態の数) W:

N個の粒子が, 1番目の状態にn_1個、2番目の状態にn_2個, ⋯, s番目の状態にn_s個入る場合の微視的状態の数　$W = \frac{N!}{n_1!n_2!...n_s!}$

等確率の原理: 出現する確率は W に比例する

=> Wが最大になる $\{n_i\}$ の組を求める。$\ln W$を最大化することと同じ

$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \quad (i = 1, 2, \cdots, s)$

制約条件: $\sum_i n_i - N = 0, \sum_i e_i n_i - E = 0$

ラグランジュの未定乗数法:

$$L = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1) - \alpha(\sum_i n_i - N) - \beta(\sum_i e_i n_i - E)$$

を最大化: $\boldsymbol{n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i)}$

重要: $\boldsymbol{\exp(-\beta e_i)}$ の依存性は全エネルギー制約による

【重要】 Boltzmann分布まとめ

熱平衡状態にある多粒子系の統計分布関数

・粒子間の相互作用は無視できるが、エネルギーのやり取りはある

・外部ポテンシャル $U(r)$

・系の全エネルギー、全粒子数は一定

状態 $\{r_i, p_i\}$ の粒子が出現する確率: e_i だけの関数

$$f(e_i) = \frac{1}{Z}\exp(-\beta e_i)$$

$$Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)\text{: 分配関数 (状態和)}$$

【重要】分配関数とBoltzmannの原理

分配関数 $Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)$ (すべての微視的状態の和)

<E>を計算 : $U = -\frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d(\ln Z_{tot})}{dT}$

Gibbs-Duhemの式 : $F = -k_B T \ln Z$

$$S = k_B \frac{\partial}{\partial T}(T \ln Z)$$

$\ln W$ にBoltzmann分布を代入:

Boltzmannの原理 $S = k_B \ln W$