

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

フロンティア材料研究所 伊澤誠一郎

第3回 古典統計力学の基礎

- ほとんど独立な粒子の集団
 - 1次元調和振動子
 - ハミルトニアン
- 位相空間
 - μ 空間
 - Γ 空間
- エルゴード仮説
 - 小正準集団
 - 一般座標と一般運動量
 - エルゴード仮説
- 最大確率の分布
 - 配置数
 - スターリングの公式
 - 最大確率の分布
- マクスウェル・ボルツマン分布
 - 位相空間における分布関数との関係
 - 分配関数
 - 一粒子のエネルギーの平均値と分配関数
- ボルツマンの原理

Boltzmann分布

熱平衡状態にある多粒子系の統計分布関数

- ・ 粒子間に相互作用は無いが、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

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

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

§ 4.6 分配関数は便利

分配関数 $Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)$

$Z_{tot} = Z^N$ (分配関数の乗法公式は後述)

$$\frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = N \frac{dZ_{tot}}{Z_{tot}d\beta} = -N \frac{\sum_i e_i \exp(-\beta e_i)}{\sum_i \exp(-\beta e_i)} = -N\langle e \rangle \quad (4.38)$$

$$U = N\langle e \rangle = - \frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d(\ln Z_{tot})}{dT} \quad (\text{内部エネルギー } U = N\langle e \rangle)$$

$$\Rightarrow d(-k_B \ln Z_{tot}) = -N\langle e \rangle \frac{dT}{T^2} \Rightarrow d(-k_B \ln Z_{tot}) = -U \frac{dT}{T^2}$$

熱力学のGibbs-Helmholtzの式: $d\left(\frac{F}{T}\right) = -U \frac{dT}{T^2}$

$$F = -k_B T \ln Z \quad (4.41)$$

$$S = -\frac{F-U}{T} = k_B \ln Z + \frac{U}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$$

分配関数が計算できれば U, F, S が即座にわかる

§ 4.7 Boltzmannの原理

$$\ln W = \ln \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_i!} \approx N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (4.12, 13, 44)$$

$$n_i = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \ln W &= N \ln N - \sum_i n_i \left(\ln N - \ln Z - \frac{e_i}{k_B T} \right) = N \ln Z + \frac{\sum_i n_i e_i}{k_B T} = -\frac{F}{k_B T} + \frac{\langle E \rangle}{k_B T} \\ \Rightarrow k_B T \ln W &= U - F \end{aligned}$$

熱力学の式 $F = U - TS$ との対応から

$$S = k_B \ln W \quad (4.45)$$

ボルツマンの原理

エントロピーの統計力学的定義を与える

エントロピー増大の法則 = 配置数 W が増大する巨視的状态が現れる

分配関数の乗法原理: N 粒子系の分配関数 $Z_{tot} = Z^N$

- 「相互作用のない」 N 粒子系
- 各粒子が微視的状态 $1, 2, \dots, N$ をとれる
- 粒子 p が微視的状态 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 $\{s_p\}$ すべてで和をとる

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

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

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

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

分配関数の乗法原理: N 粒子系の分配関数 $Z_{tot} = Z^N$

系の全分配関数:

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

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

$$\underline{Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right) = \prod_p \sum_{p \text{ の状態}} \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right) = \prod_p Z_p}$$

$$\times \quad \mathbf{Z_{tot} = \prod_p Z_p}$$

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

N 粒子系: それぞれの原子には区別はないので、 $Z_k = \sum_i \exp\left(-\beta e_k^{(i)}\right)$ は全て Z に等しい

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

分配関数の乗法原理: 2粒子系の例

- ・「相互作用のない」2粒子系
- ・各粒子 p は状態 $s = 1, 2$ をとり、状態 s のエネルギーを $e_p^{(s)}$ とする
- ・粒子1, 2 がそれぞれ、状態 s_1, s_2 にあるとする

$$\text{系の全エネルギー } E_{s_1, s_2} = e_1^{(s_1)} + e_2^{(s_2)}$$

$$\text{全分配関数 } Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \exp(-\beta E_{s_p}) = \sum_{\{s_p\}} \exp(-\beta \sum_p e_p^{(s_p)}) = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp(-\beta e_p^{(s_p)}) = \prod_p \sum_s \exp(-\beta e_p^{(s)})$$

$$s, p \text{ が2つずつの場合: } \{p, s_p\} \text{ のすべての組み合わせは } \{1, 1\}, \{1, 2\}, \{2, 1\}, \{2, 2\}: \sum_{\{s_p\}} = \sum_{s_1=1,2} \sum_{s_2=1,2}$$

$$\sum_{\{s_p\}} \exp(-\beta E_s) = \exp(-\beta [e_1^{(1)} + e_2^{(1)}]) + \exp(-\beta [e_1^{(1)} + e_2^{(2)}]) + \exp(-\beta [e_1^{(2)} + e_2^{(1)}]) + \exp(-\beta [e_1^{(2)} + e_2^{(2)}])$$

$$\begin{aligned} \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp(-\beta e_p^{(s)}) &= \exp(-\beta e_1^{(1)}) \exp(-\beta e_2^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(1)}) \exp(-\beta e_2^{(2)}) \\ &\quad + \exp(-\beta e_1^{(2)}) \exp(-\beta e_2^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(2)}) \exp(-\beta e_2^{(2)}) \end{aligned} \quad \# \text{ 積を先に計算}$$

$$\prod_p \sum_s \exp(-\beta e_p^{(s)}) = [\exp(-\beta e_1^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(2)})] [\exp(-\beta e_2^{(1)}) + \exp(-\beta e_2^{(2)})] \quad \# \text{ 和を先に計算}$$

分配関数の乗法原理: 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

単原子分子理想気体の分配関数

1粒子の運動エネルギー : $e_i = \frac{p_i^2}{2m}$

1粒子の分配関数 : $Z_1 = \sum_i \exp(-\beta e_i)$

e_i は連続関数なので和を積分に変換する必要があるが、

和 (要素の数) を積分 (体積) に変換するには位相空間の細胞の体積 v_μ が必要

$$\int dx dy dz dp_x dp_y dp_z \equiv v_\mu \sum_i$$

問題: v_μ の取り方を決める規則は無い。

それでは分配関数の絶対値が決まらない

連続変数の分配関数: 細胞の体積 v_μ の問題

古典統計力学:

Σ_i は $\frac{1}{v_\mu} \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ で置き換える

問題: v_μ がわからない

=> 古典統計力学では決められないので、
問題がない範囲で議論を進めます

参考: 量子統計力学で解決する

量子統計: Σ_i は量子状態毎の和。

1つの状態は位相空間の体積 h^3 を占める

Σ_i は $\frac{1}{h^3} \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ で置き換える

単原子分子理想気体の分配関数

1粒子の運動エネルギー: $e = \frac{p^2}{2m}$

1粒子の分配関数 : Z_1

$$Z_1 = \sum_i \exp(-\beta e_i) = \frac{1}{v_\mu} \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (\text{古典統計})$$

$$= \frac{1}{h^3} \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (\text{量子統計})$$

$$= \frac{1}{v_\mu} \int dx dy dz \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z$$

$$Z_1 = \frac{V}{v_\mu} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

$$N\text{粒子系の全分配関数: } Z_{tot} = Z_1^N = \frac{V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2}}{v_\mu^N}$$

単原子分子理想気体のHelmholtzエネルギー

N 粒子系の全分配関数: $Z_{tot} = Z_1^N = \left(\frac{V(2\pi mk_B T)^{3/2}}{v_\mu} \right)^N$

Helmholtzエネルギー: n モルの場合 ($N = nN_A, k_B N = nR$)

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z_1^N = -nRT \ln \left(\frac{V(2\pi mk_B T)^{3/2}}{v_\mu} \right) \\ &= -nRT \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk_B T}{v_\mu^{2/3}} \right) \right] \\ &\Rightarrow p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = nRT \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{nRT}{V} \quad (\text{状態方程式}) \end{aligned}$$

注: 細胞の体積 v_μ は p などの値には影響しない

単原子分子理想気体 1分子のエネルギー期待値

$$Z_1 = \int \exp(-\beta e) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{v_\mu} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^{2/3}} \right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= \frac{\int e \exp(-\beta e) d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{\int \exp(-\beta e) d\mathbf{r} d\mathbf{p}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right] = \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2\beta} \end{aligned}$$

$$\times \langle e \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

1自由度あたりの運動エネルギーの平均値

$$\langle e \rangle = \left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad \text{エネルギーの等分配則}$$

第3回 古典統計力学の基礎

ボルツマン分布の問題:

- エントロピーが示量性量になっていない
- 「同種の粒子を区別してはいけない」
- 修正ボルツマン分布

単原子分子理想気体: Gibbsのパラドックス

$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_i!}\dots$ とすると、理想気体の

Helmholtzエネルギー: $F = -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln \left(V \frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right) \right]$

エントロピー: $\frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right]$

が示量性量にならなくなる。

ある粒子 $N/2$ 個ずつが体積 $V/2$ の部屋に入れられ、仕切りがある場合を考える。

各粒子が占める体積は $V/2$ なので

$$S = 2 \left[\frac{3}{2} \frac{N}{2} k_B + \frac{N}{2} k_B \ln \left\{ \frac{V}{2} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

$N/2$	$N/2$
$V/2$	$V/2$

仕切りを取ると、 N 個の粒子が V の体積をとるので、

$$S = \left[\frac{3}{2} Nk_B + Nk_B \ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

N, V

となる。部屋にあった粒子が同じ種類であれば全エントロピーは変わらないはずだが、このSの式を使うと $Nk_B \ln 2$ だけエントロピーが変化し、矛盾する。

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Boltzmann分布)

直観的な考え方: 同じにつくられたボールも別々の個体として区別できる
同じ種類の原子でも、別々の個体として区別するべきだろう

Gibbsのパラドックスを修正するために:

同じ種類の原子は区別できないとして配置数を数える必要がある

今までのBoltzmann分布の導出の問題点:

同種の粒子を区別できるとして微視的状态を扱っている

例: 2粒子 $(r_1, p_1), (r_2, p_2)$ の位相空間 (r_1, p_1, r_2, p_2) を考える

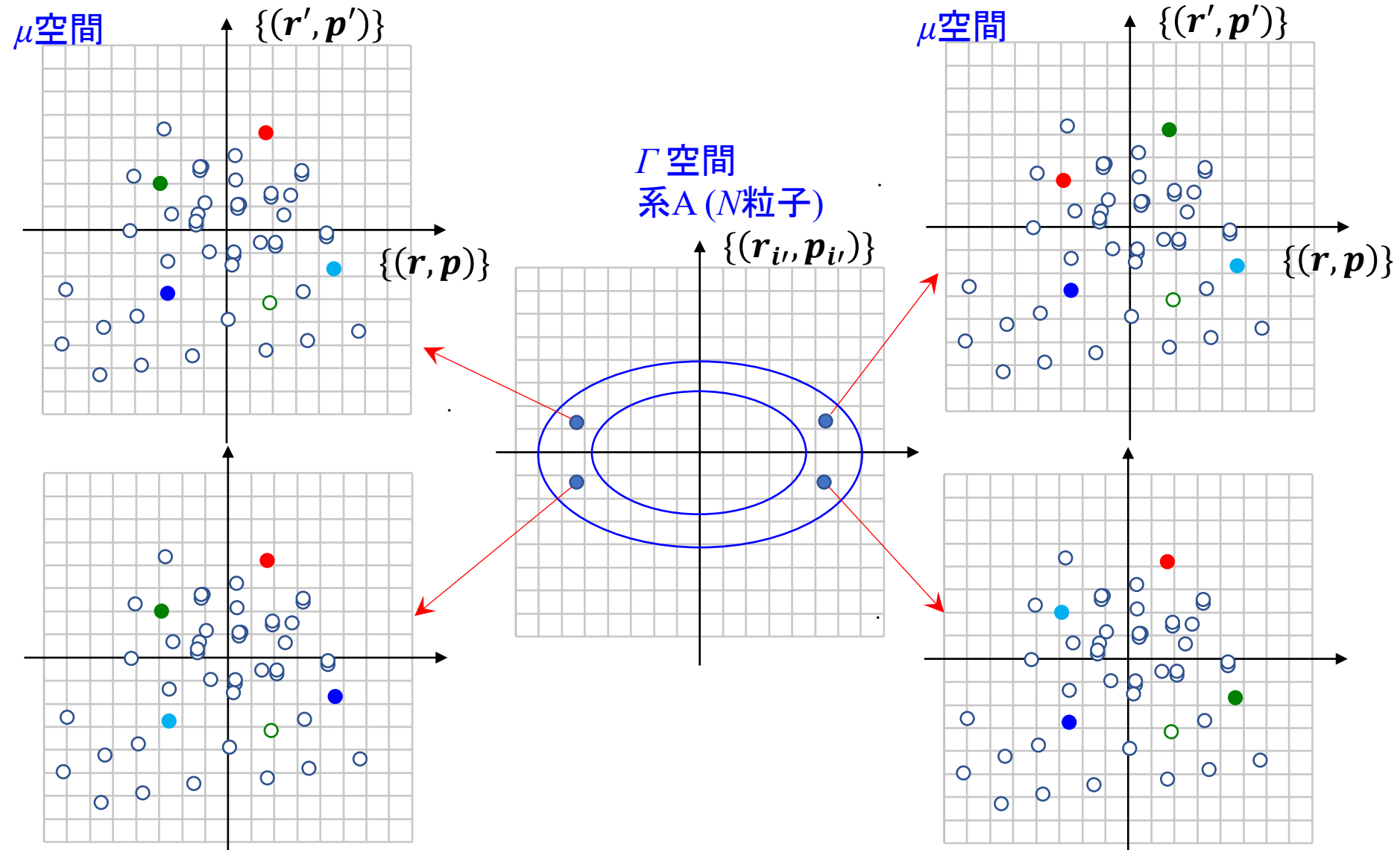
$(r_1, p_1, r_2, p_2) = (r_a, p_a, r_b, p_b)$ と (r_b, p_b, r_a, p_a) を

別の状態と考えている

修正Boltzmann分布: 何を数えすぎているのか

N 個の同種の粒子の Γ 空間: 粒子に番号を付けて区別している

$\Rightarrow \Gamma$ 空間中には、粒子を入れ替えても同じ微視的状态 (下の4つの μ 空間) の点がある



§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Boltzmann分布)

配置数: $W = \frac{N!}{n_1! \cdots n_i! \cdots}$

N 粒子系の分配関数 $Z_N = \sum_i \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) = \frac{1}{v_\mu^N} \prod_i \int \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i$

微視的状态の和を取る際には、
(粒子を区別できない) 同じ状態を省いて和を取れば問題なかったはず。

しかし積分で置き換えた時点で、同種の粒子が区別できないことによる
「同一の微視的状态」を数えすぎている。

=> 粒子の入れ替え $N!$ だけ Z_N を重複して数えているので修正する

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正 Boltzmann 分布)

粒子を区別できるとする場合: 分配関数 $Z_N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3N/2}$

$$F = -k_B T \ln Z_N = -Nk_B T \left[\ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\} \right] = U - TS = \frac{3}{2} Nk_B T - TS$$

$$S = \frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B \ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\}: \text{示量性量にならない}$$

粒子を区別できないとする場合: W や Z^N を $N!$ で割る必要がある

$$\text{分配関数 } Z_N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3N/2} / N!$$

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{Z^N}{N!} \right) \cong -Nk_B T \ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\} + k_B T N \ln N - k_B T N$$

$$\cong -Nk_B T \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\}$$

$$S = \frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\}: V \Rightarrow V/N \text{ と修正され、} S \text{ は示量性量となっている (} N \text{ に比例)}$$

修正Boltzmann分布: 修正した配置数 $W' = W/N!$ は“数”ではない？

修正Boltzmann分布においては Γ 空間における配置数を

$$W' = \frac{W}{N!} = \frac{1}{n_1!n_2!\dots n_i!\dots}$$

と修正したが、 W' は自然数でない値 (1より小さい) となっている:

- 等確率の原理は「出現確率は $v_\mu W'$ に比例する」と言っているだけ
- この比例係数を求めるために便利なので「数を数えた」
- W, W' は整数である必要はない。

注: Γ 空間中には等価な点が $N!$ 個あるので、 Γ 空間全体で和を取れば、

$$\sum W' = N! W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_i!} \text{ であり、全配置数は整数}$$

修正Boltzmann分布: 同種分子と異種分子の違い

N 個の分子が体積 V の2つの箱に仕切られた状態では

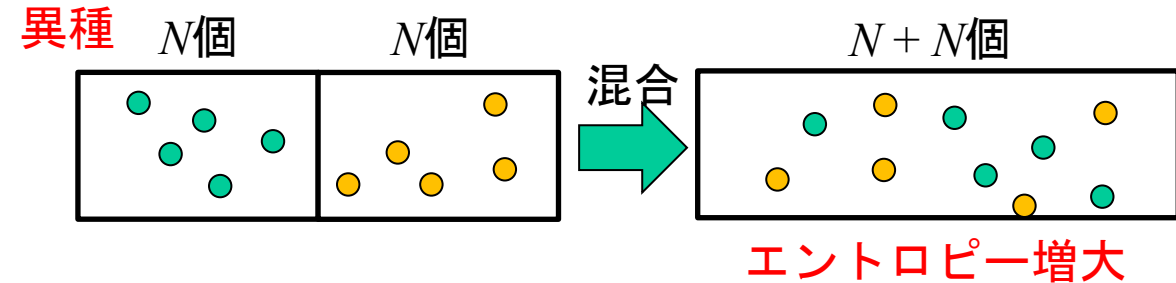
$$S = 2 \left[\frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

1. それぞれの部屋の**気体が異種類**の場合

仕切りを外すと、それぞれの N 個ずつの分子が体積 $2V$ を満たす

$$S = \left[\frac{3}{2} 2N k_B + 2N k_B \ln \left\{ \frac{2V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

となり、**エントロピーは増大**する



2. それぞれの部屋の**気体が同種類**の場合

仕切りを外すと、 $2N$ 個の分子が体積 $2V$ を満たすことになるので、

$$S = \left[\frac{3}{2} 2N k_B + 2N k_B \ln \left\{ \frac{2V}{2N} \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

と、**エントロピーは変わらない**。

