

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

正準理論

- 正準集団
 - 任意の相互作用の系に適用できる統計分布関数
 - Γ_0 空間と Γ 空間
 - 分配関数

(粒子の) 統計分布関数のまとめ

分布関数: $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = Z^{-1} \exp(-\beta e)$

$\exp(-\beta e)$: Boltzmann因子 (Gibbs因子)

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

1. Maxwellの速度分布関数: 速度 $\mathbf{v}$ を持つ粒子の数分布

- ・ 理想気体。粒子間の相互作用、分子間でのエネルギーのやり取りはない。
- ・ 空間の等方性から分布関数が得られる
- ・ $E_i = \frac{1}{2} m v_i^2$ の場合について正当化

2. Boltzmann分布: i 番目の細胞の状態 $(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)$ を持つ粒子の数分布 n_i

- ・ 理想気体。**分子間の相互作用はない**が、分子間でのエネルギーのやり取りはある。
- ・ 任意の外場 $U_{ex}(\mathbf{r}_i)$ を考える。空間は等方的とは限らない。
- ・ 粒子1つずつの**位相空間** (μ 空間) で最大確率状態を考えて分布関数が得られる
 - ・ 等確率の原理
 - ・ 全粒子数の制約条件 : $\sum_i n_i = N$
 - ・ 全エネルギーの制約条件: $\sum_i e_i n_i = E$
- ・ $E_i = \frac{1}{2m} p_i^2 + U_{ex}(\mathbf{r}_i)$ の場合について正当化

完璧な理論 – 正準理論へ (系の統計分布)

一般的な全エネルギー (ハミルトニアン):

$$E = \underbrace{\sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_i U_{ex}(r_i)}_{\text{個々の粒子のエネルギー}} + \underbrace{\sum_{i,j} U_{ij}(r_j - r_i)}_{\text{粒子間の相互作用エネルギー}}$$

個々の粒子のエネルギー

粒子間の相互作用エネルギー

全エネルギーを各粒子のエネルギーの和で表せない

Boltzmann分布:

$U_{ij}(r_j - r_i) = 0$ とし、 E は個々の粒子のエネルギーの和で表されるとした

- ・ N 粒子系全体を大きな小正準集団と考え、等確率の原理を適用した。
微視的状态の数 (配置数) は 各粒子の状态を表す μ 空間で数えた。

正準理論:

粒子間の相互作用を含めた一般的な系について、
近似のない正確な統計分布 (正準分布) を求める

正準理論を展開する際の問題

粒子間の相互作用を含めた一般的な場合を扱う

問題: 粒子間に相互作用があると、1粒子毎の微視的変数でエネルギーで表せない

=> μ 空間では相互作用を表せられない

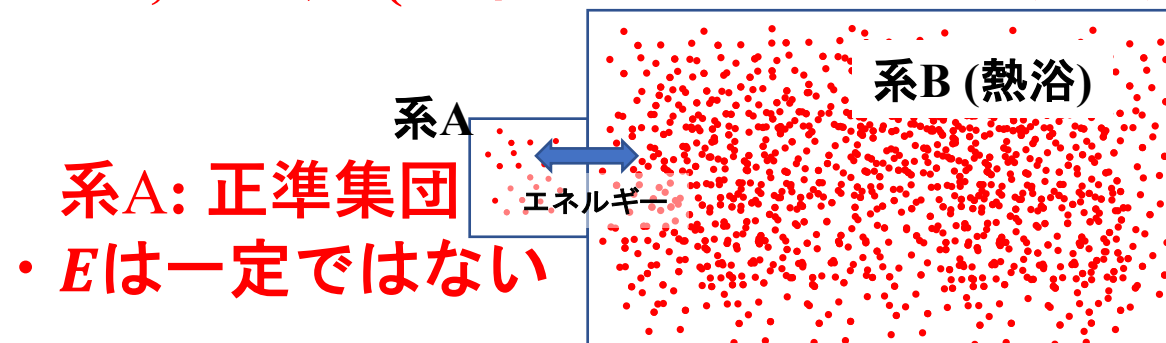
解決方法:

粒子を個別に扱うことはやめて、 **N 粒子系全体だけ考える**

次の問題: この N 粒子系は小正準集団にならないため、**等確率の原理が使えない**

小正準集団でないとも等確率の原理が使えないので 正準集団を集めて小正準集団をつくる

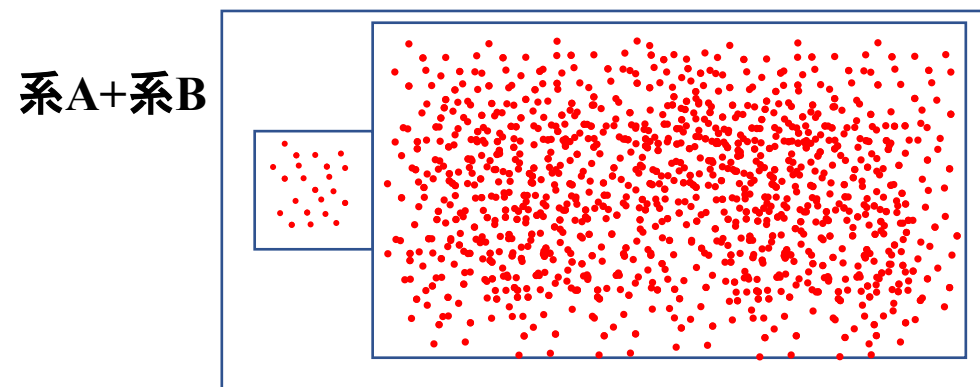
正準集団: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)



- ・ 系Aは大きな熱浴Bに接触し、エネルギーのやりとりをする
- ・ 体系 + 熱浴の全エネルギーは保存: 全系 (系A + 系B) は小正準集団
- ・ エネルギーのやり取りは全体のエネルギーに比べごくわずか



小正準集団: 全エネルギー一定、等確率の原理が使える



正準集団を集めて大きな小正準手段を作る

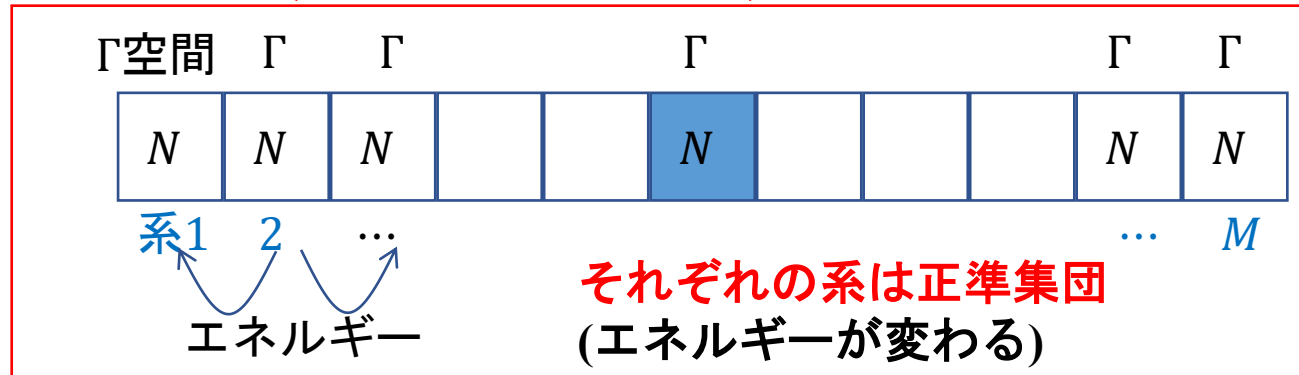
N 粒子系全体のエネルギー E だけ考える

この N 粒子系は小正準集団にならないため、等確率の原理が使えない

- ・ M 個の N 粒子系 (Γ 空間) が集まった小正準集団 (Γ_0 空間) を考える
 - ・ N 粒子系同志には相互作用はないが、エネルギーのやりとりができる

Γ_0 空間全体の系を小正準集団 (エネルギー一定) にとると、等確率の原理が使える

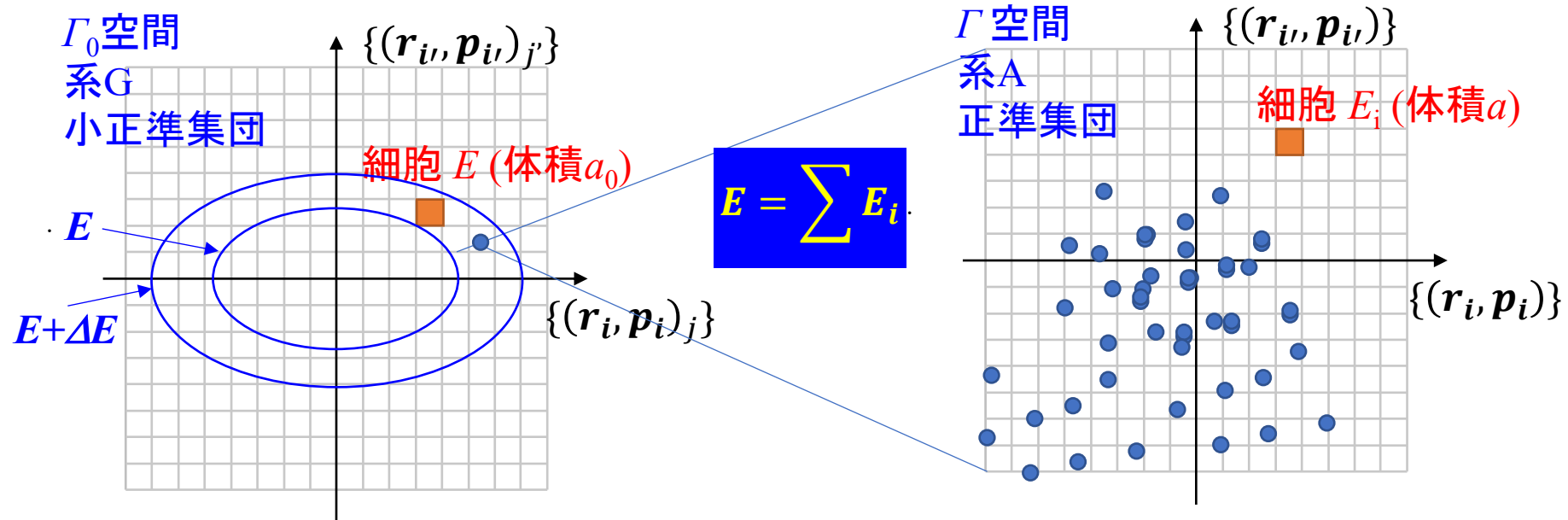
Γ_0 空間



N 粒子系を M 個集めて 小正準集団 Γ_0 をつくり、
個々の N 粒子系の状態を Γ 空間の細胞に割り振り、
等確率の原理を適用

正準集団を集めて大きな小正準手段を作る

Γ_0 空間: M 個の状態の異なる系Aを集めて小正準集団とする



・ M 個の系の状態は Γ_0 空間の1点で指定でき, Γ 空間中の M 個の点に対応する
⇒ Γ 空間を一定の体積 v_Γ で分割する: 細胞 i はエネルギー E_i の系 M_i 個
 Γ_0 空間中での体積 $a_0 = v_\Gamma^M$

⇒ M 個の体系を各細胞にそれぞれ $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i, \dots$ 個に分ける配置数

$$W = \frac{M!}{M_1! M_2! \dots M_i! \dots} \quad (6.1)$$

Γ_0 空間での最大確率の分布

- 二つの条件のもと、配置数 W を最大化

- 系の数一定 $\quad \quad \quad : \sum_i M_i = M \quad (6.2)$

- 全エネルギー一定 $: \sum_i E_i M_i = E_0 \quad (6.3)$

最大化 $\quad \quad \quad : \ln W = M \ln M - \sum_i M_i \ln M_i$

以降の数学的な導出はBoltzmann分布と同じ

- **正準分布** (Boltzmann分布と同じ数式):

E_i は各 N 粒子系の (粒子毎である必要はない) **全エネルギー**

$$\frac{M_i}{M} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (6.4)$$

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad \text{分配関数 (状態和)} \quad (6.5)$$

β の物理的な意味: 相互作用が無い場合のBoltzmann分布への漸近から導出

正準分布: E_i は i 番目の N 粒子系 (粒子毎である必要はない) 全エネルギー

$$\frac{M_i}{M} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (6.4)$$

Boltzmann分布: e_i は i 番目の粒子のエネルギー

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right)$$

粒子間に相互作用が無い系の正準分布は、
各粒子を別々の系と考えてもよいので、Boltzmann分布に一致しないといけない

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

β の物理的な意味: 正準分布から導出

$$\ln W = M \ln M - \sum_i M_i \ln M_i$$

$M_i \rightarrow M_i + \delta M_i$ の変分を取る

$$d(\ln W) = -\sum_i \{1 + \ln M_i\} \delta M_i \cong -\sum_i \ln M_i \delta M_i$$

$$M_i = e^{-\alpha - \beta E_i} \Rightarrow \ln M_i = -\alpha - \beta E_i$$

$$d(\ln W) = \sum_i \{\alpha + \beta E_i\} dM_i = \alpha dM + \beta dE \quad E: M\text{個の正準集団の全エネルギー}$$

$$\times \quad dE = \frac{1}{\beta} d(\ln W) - \frac{\alpha}{\beta} dM$$

熱力学第一法則 $dU = -pdV + TdS + \mu dN$

M 個の正準集団で $V = \text{一定}$ の場合、 $dE = MTdS + M\mu dN$

正準集団1つあたりのエントロピーを比較

$$S = \frac{1}{\beta T} \frac{1}{M} \ln W = \frac{1}{\beta T} \ln W' \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}, \alpha = -\beta M \mu$$

W : Γ_0 集団全体の配置数, $W' = W^{1/M}$: 正準集団1つ当たりの配置数

正準統計の導出: エネルギーから

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

正準集団: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

正準集団A (エネルギー E_1), B ($E_2 = E - E_1$) からなる小正準集団を考える。

Bは十分大きく、温度 T_B は一定である (熱浴) とみなす。

$W_1(E_1)$: 系Aが E_1 の状態をとる配置数

系Aが E_1 の状態を取る確率: $p(E_1) = W_1(E_1)W_2(E - E_1) / W(E)$

正準統計の導出: エネルギーから

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

系Aが E_1 の状態を取る確率: $p(E_1) = W_1(E_1)W_2(E - E_1) / W(E)$

$p(E_1)$ が最大になる 条件: $\frac{dp(E_1)}{dE_1} = 0$, $W(E)$ は定数

$$\frac{dp(E_1)}{dE_1} = \left\{ \frac{dW_1(E_1)}{dE_1} W_2(E - E_1) - W_1(E_1) \frac{dW_2(E - E_1)}{dE_1} \right\} / W = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dW_1(E_1)}{dE_1} / W_1(E_1) - \frac{dW_2(E - E_1)}{dE_1} / W_2(E - E_1) = 0$$

$$d \ln W_1(E_1) / dE_1 = d \ln W_2(E_2) / dE_2$$

正準統計の導出: エネルギーから

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

$$d\ln W_1(E_1)/dE_1 = d\ln W_2(E_2)/dE_2$$

※ $\frac{d\ln W_1(E_1)}{dE_1} = \frac{d\ln W_2(E_2)}{dE_2}$ の左辺、右辺は各正準集団の性質だけで決まる関数

$\Rightarrow \frac{d\ln W_1(E_1)}{dE_1}$ は全ての正準集団に共通の変数で説明される関数 f でなければならない:

f の変数は平衡を規定する T, P, μ 等のみが許される

$$W_1(E_1) \propto \exp(fE_1)$$

熱力学との比較から、 $f = -\frac{1}{k_B T}$

$$W_1(E_1) \propto \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right): \text{正準分布}$$

Boltzmann分布と正準分布の違い

Boltzmann分布: 相互作用のない**粒子個々**が従う分布関数

e_i は i 番目の**粒子**のエネルギー

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

正準分布: 任意の相互作用がある**系**が従う分布関数

E_i は i 番目の N 粒子**系**の 全エネルギー

$$\frac{M_i}{M} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i)$$