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4部　正準理論

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

２通りの導出方法があります

1. 小正準集団を正準集団A, Bに分け、Wを最大化する
2. 小正準集団を多くの正準集団に分け、Wを最大化する

講義では、簡単な １ のみ説明します。

(独立粒子の) 統計分布関数のまとめ

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

$\exp(-\beta e)$: 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 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
- $\boldsymbol{E_i = \frac{1}{2}m{v_i}^2}$ の場合について正当化

2. Boltzmann分布: i番目の細胞の状態 (r_i, 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 $\boldsymbol{U_{ex}(r_i)}$ 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: $\sum_i e_i n_i = E$
- $\boldsymbol{E_i = \frac{1}{2m}{p_i}^2 + U_{ex}(r_i)}$ 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):

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

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。**
  微視的状態の数 (配置数) は 各粒子の状態を表す μ空間で数えた。

正準理論: 正準 (ギリシャ語 kanon (物差し・基準) から由来。標準形の意味)

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
=> 正準集団を集めて小正準集団を作る

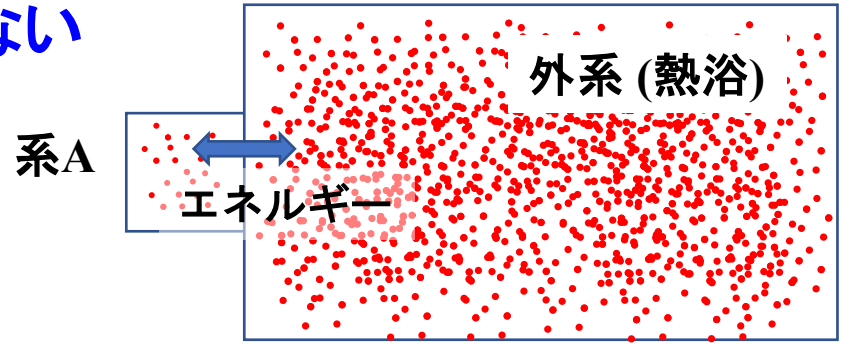
小正準集団でないと等確率の原理が使えないので

正準集団を集めて小正準集団をつくる

正準集団: N, V, T 一定 (実際の多くの測定で使われる条件)

系A: 外系(熱浴)とエネルギーのやり取りがある

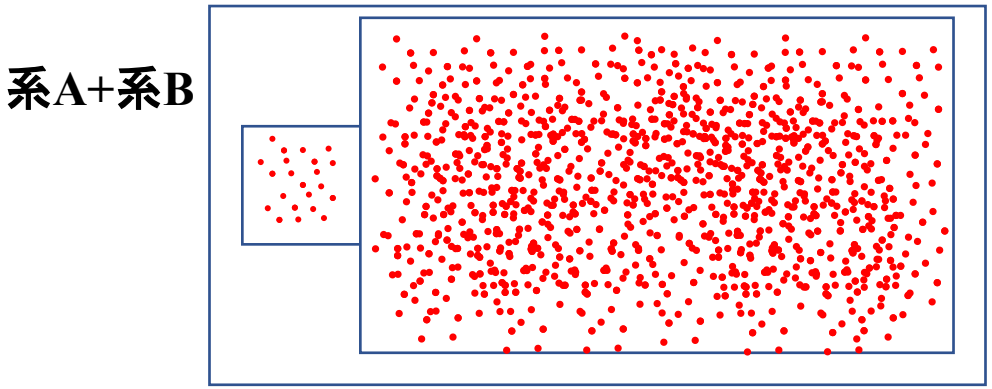
等確率の原理が使えない



系Aは一定温度とみなせる大きな熱浴 (外系) に接し、エネルギーのやりとりをするi

系A+系B で小正準集団にする: N, V, E 一定

等確率の原理が使える



P. 127, 154

正準統計の導出1

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

正準集団: N, V, 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_A), B ($E_B = E - E_A$) 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。

$W_A(E_A)$: 系AがE_Aの状態をとる配置数

系AがE_Aの状態を取る確率: $p(E_A) = W_A(E_A)W_B(E - E_A) / W(E)$

P. 127, 154

正準統計の導出1

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: $p(E_A) = W_A(E_A)W_B(E - E_A) / W(E)$

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

$$\frac{dp(EA)}{dE_A} = \left\{\frac{dW_A(E_A)}{dE_A} W_B(E - E_A) - W_A(E_A)\frac{dW_B(E-E_A)}{dE_A}\right\} / W = 0$$

$$=> \frac{dW_A(E_A)}{dE_A} / W_A(E_A) - \frac{dW_B(E-E_A)}{dE_A} / W_B(E - E_A) = 0$$

$$\frac{d\ln W_A(E_A)}{dE_A} = \frac{d\ln W_B(E_B)}{dE_B}$$

P. 127, 154

正準統計の導出1

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

$\frac{d\ln W_A(E_A)}{dE_A} = \frac{d\ln W_B(E_B)}{dE_B}$ の左辺、右辺は各部分系の性質 E_A, E_B だけの等式

=> $\frac{d\ln W_A(E_A)}{dE_A}$ 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

熱浴Bはほぼ小正準集団とみなせる: $\left(\frac{\partial \ln W_B(E_B)}{\partial E_B}\right)_{V,N} = \frac{1}{k_B}\left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B}\right)_{V,N} = \frac{1}{k_B T}$

=> $W_B(E_B) = W_B(E - E_A) \cong W_B(E)\exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$

系AがE_Aの状態を取る確率:

$$p(E_A) \propto W_A(E_A) W_B(E - E_A) \propto W_A(E_A)\exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

各微視的状態 X の出現確率: $p(X) = \frac{1}{Z_A}\exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$: 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

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

正準理論は広い物理系にも使える

解析力学により、位相空間は (r, p) 以外にも拡張される

例: 電磁場でもOK

- 適切な座標系 (一般化座標) を選ぶと、ラグランジアンから
  一般化運動量が定義される
- 位相空間: 一般化座標と一般化運動量により記述される
- 一般化した位相空間の議論は、正準理論の導出でも成立する
- ラグランジアンをルジャンドル変換してハミルトニアンを得る
- 一般化ハミルトニアンを正準分布に適用できる
- 電磁場も、境界条件を入れると多数の振動子モードとして扱える
  => 古典統計ではエネルギーが無限大になる紫外発散が問題になる
  => 量子力学へ

正準理論: もう一つの導出法

２通りの導出方法があります

1. 小正準集団を正準集団A, Bに分け、Wを最大化する
2. 小正準集団を多くの正準集団に分け、Wを最大化する

参考: 正準統計の導出２

多くの正準集団を集めて大きな小正準手段を作る

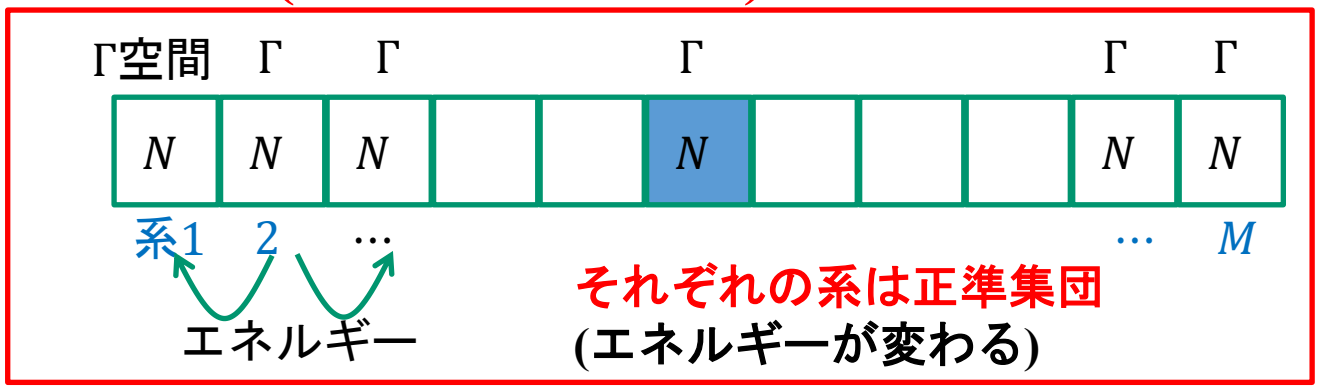
N粒子系全体のエネルギー E だけ考える

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

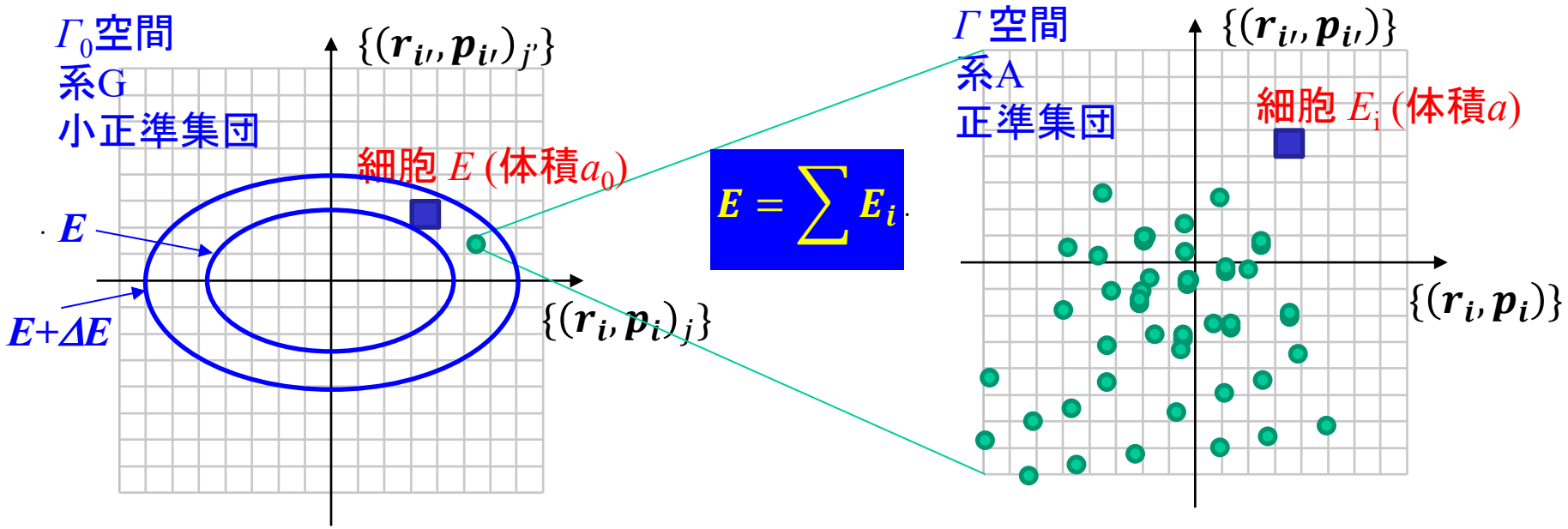
Γ_0空間



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

参考: 多くの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 $a_0 = {v_\Gamma}^M$

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

$$W = \frac{M!}{M_1!M_2!\ldots M_i!\ldots} \qquad (6.1)$$

参考: 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　　: $\sum_i M_i = M$　　(6.2)
  - 全エネルギー一定 : $\sum_i E_i M_i = E_0$　　(6.3)

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

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**

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

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

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

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

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

参考: βの物理的な意味: 正準分布から導出

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

$M_i \to M_i + \delta M_i$ の変分を取る

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

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

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

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

熱力学第一法則 $\boldsymbol{dU = -pdV + TdS + \mu dN}$

M個の正準集団でV = 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

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

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