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5回第1部　大正準分布

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

$\Rightarrow \frac{d\ln W_A(E_A)}{dE_A}$ 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: $\left(\frac{\partial \ln W_B(E_B)}{\partial E_B}\right)_{V,N} = \frac{1}{k_B}\left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B}\right)_{V,N} = \frac{1}{k_B T}$

$$\Rightarrow \ln W_{\mathrm{B}}(E - E_{\mathrm{A}}) \cong W_{\mathrm{B}}(E) - \left(\frac{\partial \ln WB}{\partial E_B}\right)_E E_A = W_{\mathrm{B}}(E) - \frac{E_A}{k_B T}$$

$$\Rightarrow W_{\mathrm{B}}(E - E_{\mathrm{A}}) \cong W_{\mathrm{B}}(E)\exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

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

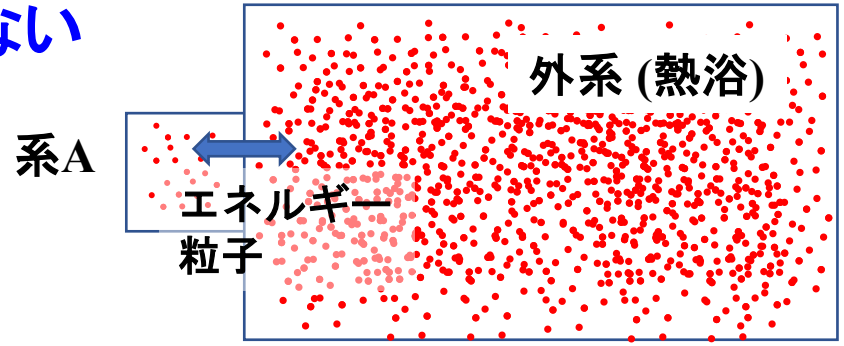
小正準集団でないと等確率の原理が使えないので

大正準集団を集めて小正準集団をつくる

大正準集団: E, Nは変動, V, T, μ 一定

系A: 外系(熱浴)とエネルギーや粒子のやり取りがある

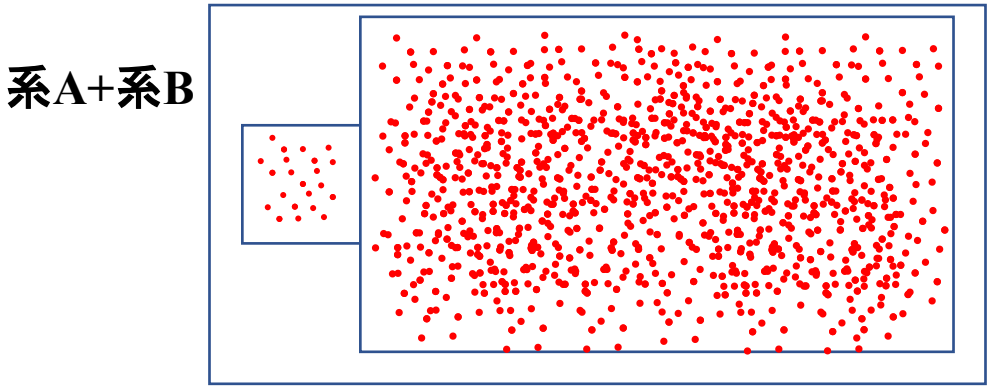
等確率の原理が使えない



系Aは温度、化学ポテンシャルがほぼ一定の大きな熱・粒子浴 (外系) に接し、
エネルギーと粒子のやりとりをするi

系A+系B で小正準集団にする: N, V, E 一定 (温度は一定ではない)

等確率の原理が使える



大正準統計の導出1

大正準集団: E, N は変動, V, T, μ 一定
(外系とエネルギー・粒子のやり取りがある)

大正準集団 A (E_A, N_A) と
熱・粒子浴B ($E_B = E - E_A$, $N_B = N - N_A$) からなる 小正準集団 A+B を考える。

Bは十分大きく、温度 T_B, 化学ポテンシャル μ_B は一定 (熱浴) とみなす。

$W_A(E_A, N_A)$: 系AがE_A, N_Aの状態をとる微視的状態の配置数

系AがE_A, N_Aの巨視的状態を取る確率: $p(E_A, N_A) = \frac{W_A(E_A,N_A)W_B(E-E_A,N-N_A)}{W(E,N)}$

P. 127, 154

大正準統計の導出1

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

系AがE_A, N_Aの巨視的状態を取る確率: $p(E_A, N_A) = \frac{W_A(E_A,N_A)W_B(E-E_A,N-N_A)}{W(E,N)}$

$\log W_B(E - E_A, N - N_A)$ を E_A, N_Aの一次まで展開:

$$\log W_B(E - E_A, N - N_A) \cong \log W_B(E, N) - \left(\frac{\partial \log W_B}{\partial E_B}\right)_{V,N} E_A - \left(\frac{\partial \log W_B}{\partial N_B}\right)_{V,E} N_A$$

$$= \log W_B(E, N) - \frac{1}{k_B T} E_A + \frac{\mu}{k_B T} N_A$$

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

E_A, N_A の微視的状態 X の出現確率:

$$p(X) = \frac{1}{Z_{G,A}} \exp\left(-\frac{E_A - \mu N_A}{k_B T}\right)$$: 大正準分布

参考: 活量と化学ポテンシャル

大分配関数: $\boldsymbol{Z_G = \sum_{N,i} \exp\left(-\frac{N\mu_{N,i} - E_{N,i}}{k_B T}\right) = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$ $\lambda = \exp\left(\frac{\mu_{N,i}}{k_B T}\right)$

$d(\ln Z_G) = \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} - \langle E \rangle d\beta$ (6.28)

ギブス—デュエムの関係式 $d\left(\frac{pV}{T}\right) = N d\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{U}{T^2} dT + \frac{p}{T} dV$ (2.53)

体積一定の時 $d\left(\frac{pV}{k_B T}\right) = N d\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) + \frac{U}{k_B T^2} dT$ (6.29)

$\beta = \frac{1}{k_B T} \Rightarrow d\beta = -\frac{1}{k_B T^2} dT$ から: $d(\ln Z_G) = \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} - \langle E \rangle d\beta = \langle N \rangle d(\ln \lambda) + \frac{\langle E \rangle}{k_B T^2} dT$ (6.30)

(6.29)と(6.30)を比較: $\ln \lambda = \frac{\mu}{k_B T} \Rightarrow \lambda = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$ 活量 (溶液)、フガシティ (気体) (6.31)

$\frac{pV}{T} = k_B \ln Z_G \quad \Rightarrow \quad pV = k_B T \ln Z_G$ (6.32)

$\boldsymbol{\Omega(V,T,\mu) = -k_B T \ln Z_G}$: **グランドポテンシャル**

$pV = k_B T \ln Z_G$ から

$pV = k_B T[-\beta \Omega(V,T,\mu)] \quad \Rightarrow \quad \Omega = -pV$ (6.43)

$d\Omega = -p dV - V dp$ (6.44)

ギブス－デュエムの関係 $N d\mu + S dT - V dp = 0$ から

$d\Omega(V,T,\mu) = -p dV - N d\mu - S dT \Rightarrow N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}, p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}$ (6.47)

参考: グランドポテンシャルとHelmholtzエネルギー

N'粒子系のHelmholtzエネルギー: $F_{N'}(T,V) = -k_B T \ln Z_{N'}(T,V)$

大分配関数: $\boldsymbol{Z_G(T,V,\mu) = \sum_{N'} e^{\beta\mu N'} Z_{N'}(T,V) = \sum_{N'} e^{-\beta[F_{N'}-\mu N']}}$

右辺の和は、$F_{N'} - \mu N'$ を最小にする$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$ を満たす粒子数 N の近傍が支配する:

Nの揺らぎが無視できる場合:

$Z_G(T,V,\mu) \cong e^{-\beta[F-\mu N]}$

グランドポテンシャル: $\boldsymbol{\Omega = -k_B T \ln Z_G(T,V,\mu) \cong F - \mu N}$

電子など、粒子数が変わらない系: $F = \Omega + \mu N$

フォノンなど、粒子数が保存されないため $\mu = 0$とおける系:

$$\boldsymbol{\Omega_{ph}(T,V) = F_{ph}(T,V) = \sum_{q\nu}\left[\frac{1}{2}\hbar\omega_{q\nu} + k_B T \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_{q\nu}}\right)\right]}$$

から物性を計算できる

大正準分布まとめ

大正準分布　温度T一定、エネルギーと粒子数が変化する系の平衡分布

系が粒子数N、エネルギー$E_{N,i}$の状態 1つ を占める確率

- $p(E_{N,i},N)=\frac{1}{Z_G}\exp\left(-\frac{E_{N,i}-\mu N}{k_BT}\right)=\frac{1}{Z_G}\lambda^N\exp(-\beta E_{N,i})$　　$\lambda=\exp\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)$
- **大分配関数:** $Z_G=\sum_{N,i}\lambda^N\exp(-\beta E_{N,i})=\sum_{N,i}\exp\left(-\frac{E_{N,i}-\mu N}{k_BT}\right)$

参考まで: グランドポテンシャル: $\Omega(V,T,\mu)=-k_BT\ln Z_G=-pV$

$$d\Omega(V,T,\mu)=-pdV-Nd\mu-SdT$$

$$N=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V},\ p=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu},\ S=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

大正準集団は任意の系に使えるが・・・

大正準集団 (Grand canonical ensemble):

外系と平衡にあり (平衡状態を μ、T で代表できる)、系のE, Nが変わる状態を扱える。つまり、大きな系において、任意の部分系を切り取り、大正準統計を適用できる。
一般の特定の系の問題を解く際には、大正準集団として扱えるということ。

大分配関数から計算することも多い: 状態の平均占有率 $f_i = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G$ など

正準集団 (Canonical ensemble):

粒子の出入りを許さず N を固定して扱うなら正準集団を使う。
分配関数から計算することも多い: $F = -k_B T \ln Z$ など

小正準集団 (Microcanonical ensemble):

エネルギーも固定された孤立系なら小正準集団を使う。
各状態の出現確率が一定 $P = 1/W$ になり、「エネルギー E で一定の状態は等確率で出現する」という等確率の原理に収束する。
Boltzmannの関係式 $S = k_B \ln W$ を使って問題を解く。

小正準集団、正準集団、大正準集団

小正準集団 (Microcanonical ensemble):

N, E が同じ (微視的状態が異なる) 粒子系の集まり

- 等確率の原理が適用できる
- $p_i = 1/W$ (if E_i in $[E, E + \Delta E]$)　　: 出現確率は一定
- $S = k_B \ln W$

正準集団 (Canonical ensemble):

Nが同じだが、E が異なる粒子系の集まり

- $p(E_i) = \exp(-E_i/k_B T)\,/Z$　　: 出現確率は E の関数
- $\boldsymbol{F = -k_B T \ln Z}$

大正準集団 (Grand canonical ensemble):

N, E が異なる粒子系の集まり

- $p(E_{i,N}, N) = \exp\left(\left[N\mu_{i,N} - E_{i,N}\right]/k_B T\right)/Z_G$　　: 出現確率は N, E の関数
- $\boldsymbol{\Omega(V, T, \mu) = -k_B T \ln Z_G}$

一様系では $\Omega(V, T, \mu) = -pV$

大正準分布: もう一つの導出法

２通りの導出方法があります

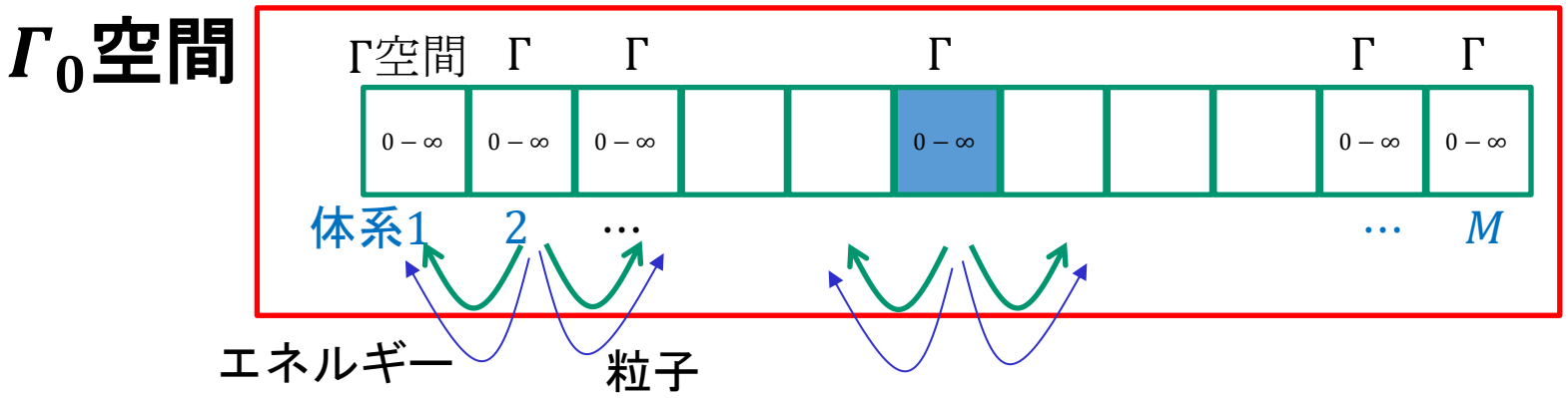
1. 小正準集団を大正準集団A, Bに分け、Wを最大化する
2. 小正準集団を多くの大正準集団に分け、Wを最大化する

参考: 大正準集団の統計

小正準集団 : N, E 一定 ＝＞ 等確率の原理

正準集団 : N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

大正準集団 : μ, T 一定 (外系とエネルギー、粒子のやり取りがある)



細胞i

粒子数がNの時エネルギー$E_{N,i}$

この状態を取る体系の数$M_{N,i}$

Γ_0空間中での体積 $v_{\Gamma 0}$

M個の系のうち、 N, iの状態を占める系の数が$M_{N,i}$である配置数

$$W = \frac{M!}{\prod_{N,i} M_{N,i}!} \qquad (6.21)$$

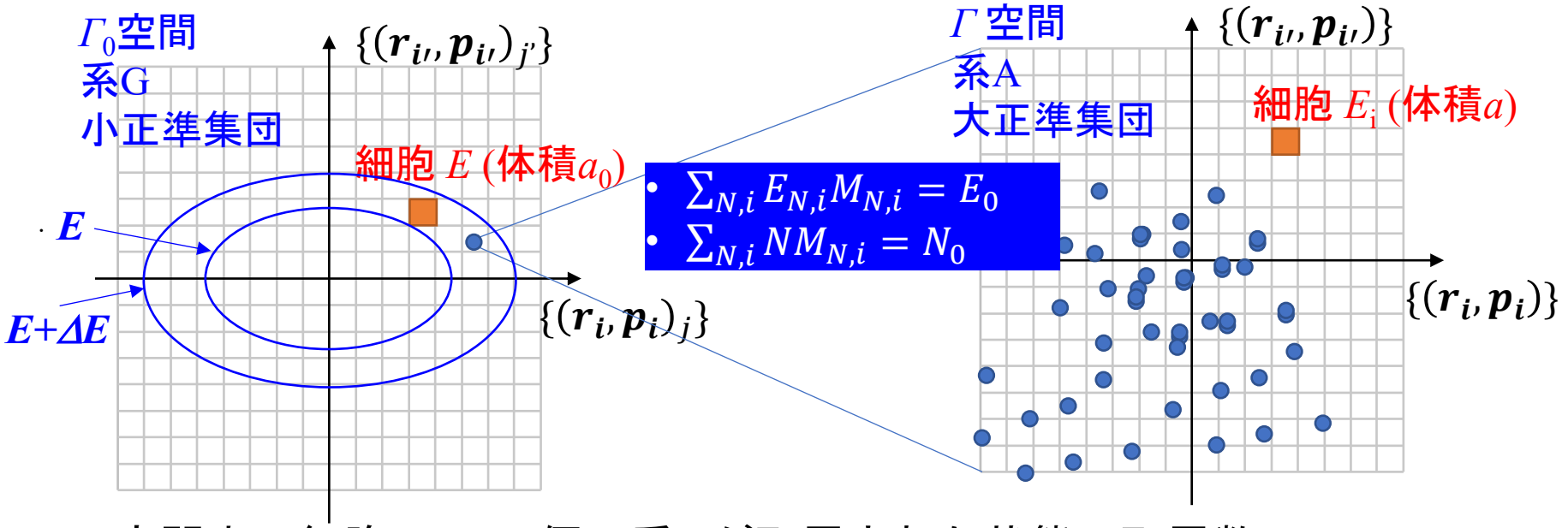
大正準集団: 大正準集団を集めて小正準集団を作る

異なるエネルギーを持つ集団の出現確率は分からない

⇒ 異なる状態の系A (エネルギーが変われる) を集めて小正準集団 系G を作る

Γ_0空間: M個の状態の異なる系A $\{(\boldsymbol{r_i}, \boldsymbol{p_i})_j, i = 1,2,\cdots N\}, j = 1,2,\cdots M$ を集める。

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**



- $\sum_{N,i} E_{N,i} M_{N,i} = E_0$
- $\sum_{N,i} N M_{N,i} = N_0$

⇒ Γ 空間中の細胞 i に M_i 個の系Aが配置された状態の配置数 W

=> Γ_0空間中の異なる点に対応する: 同じ配置(状態)の全体積は $v_{\Gamma 0} W$

等確率の原理: Γ_0空間が小正準集団であれば、出現確率は $v_{\Gamma 0} W$ に比例

=> 最大配置数の状態が観測される状態

参考: Γ_0空間での最大確率の分布

制約条件

- 系の数一定　　: $\sum_{N,i} M_{N,i} = M$　　(6.22)
- 全エネルギー一定: $\sum_{N,i} E_{N,i} M_{N,i} = E_0$　　(6.23)
- 全粒子数一定　　: $\sum_{N,i} N M_{N,i} = N_0$　　(6.24)

のもと、

$$\ln W = \ln \frac{M!}{\prod_{N,i} M_{N,i}!} = \ln M! - \ln \prod_{N,i} M_{N,i}!$$

$$= \ln M! - \sum_{N,i} \ln M_{N,i}!$$

$$= M(\ln M - 1) - \sum_{N,i} M_{N,i}\left(\ln M_{N,i} - 1\right)$$

を最大化

大正準分布の導出

ラグランジュの未定乗数法:

$$L\left(M_{1,1},\dots,M_{N,i},\dots,\alpha,\beta,\gamma\right)=M(\ln M-1)-\sum_{N,i}M_{N,i}\left(\ln\ M_{N,i}-1\right)$$
$$-\alpha\left(\sum_{N,i}M_{N,i}-M\right)-\beta\left(\sum_{N,i}E_{N,i}M_{N,i}-E_0\right)-\gamma\left(\sum_{N,i}NM_{N,i}-N_0\right)$$

$$\frac{\partial L}{\partial M_{N,i}}=-\frac{\partial}{\partial M_{N,i}}\left(M_{N,i}\ln M_{N,i}-M_{N,i}\right)-\alpha\frac{\partial}{\partial M_{N,i}}M_{N,i}-\beta\frac{\partial}{\partial M_{N,i}}E_{N,i}M_i-\gamma\frac{\partial}{\partial M_{N,i}}NM_{N,i}=0$$

※ $-\ln M_{N,i}+1-1-\alpha-\beta E_{N,i}-\gamma N=0$

$$\Rightarrow\quad \ln M_{N,i}=-\alpha-\beta E_{N,i}-\gamma N$$

$$\boldsymbol{M_{N,i}=\exp\left(-\alpha-\beta E_{N,i}-\gamma N\right)=\exp(-\alpha)\exp(-\gamma N)\exp\left(-\beta E_{N,i}\right)}$$

$$\exp(-\alpha)=\frac{M}{Z_G}$$

$\exp(-\gamma)=\lambda$と置き、

$$M_{N,i}=\frac{M}{Z_G}\lambda^N\exp\left(-\beta E_{N,i}\right)\qquad(6.25)$$

λの意味: 化学ポテンシャル

$Z_G = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})$: 大分配関数

Boltzmann分布の導入と同様、$\beta = \frac{1}{k_B T}$

・体積一定, $\beta \to \beta + d\beta, \lambda \to \lambda + d\lambda$

$$d(\ln Z_G) = \frac{1}{Z_G} dZ_G = \frac{-\sum_{N,i} E_{N,i}\, \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) d\beta + \sum_{N,i} N \lambda^{N-1} \exp(-\beta E_{N,i}) d\lambda}{Z_G}$$

$$p_{N,i} = \frac{M_{N,i}}{M} = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})} \qquad (6.27)$$

から、エネルギーの平均値: $\langle E \rangle = \sum_{N,i} E_{N,i}\, p_{N,i} = \frac{\sum_{N,i} E_{N,i}\, \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$

粒子数の平均値: $\langle N \rangle = \sum_{N,i} N\, p_{N,i} = \frac{\sum_{N,i} N\, \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$

$$d(\ln Z_G) = -\langle E \rangle d\beta + \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} \qquad (6.28)$$

λの意味: 活量と化学ポテンシャル

$$d(\ln Z_G) = \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} - \langle E \rangle d\beta \qquad (6.28)$$

ギブス—デュエムの関係式 $d\left(\frac{pV}{T}\right) = Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{U}{T^2}dT + \frac{p}{T}dV$ (2.53)

μ: 化学ポテンシャル

体積一定の時

$$d\left(\frac{pV}{k_BT}\right) = Nd\left(\frac{\mu}{k_BT}\right) + \frac{U}{k_BT^2}dT \qquad (6.29)$$

$\beta = \frac{1}{k_BT} \Rightarrow d\beta = -\frac{1}{k_BT^2}dT$ から

$$d(\ln Z_G) = \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} - \langle E \rangle d\beta \qquad (6.28)$$

$$= \langle N \rangle d(\ln \lambda) + \frac{\langle E \rangle}{k_BT^2}dT \qquad (6.30)$$

(6.29)と(6.30)を比較

$$\ln \lambda = \frac{\mu}{k_BT} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \exp\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)$$ 活量 (溶液)、フガシティ (気体) (6.31)

$$\frac{pV}{T} = k_B \ln Z_G \quad \Rightarrow \quad pV = k_BT \ln Z_G \qquad (6.32)$$

グランドポテンシャル Ω (熱力学ポテンシャル)

$$d(\ln Z_G) = -\langle E\rangle d\beta + \langle N\rangle \frac{d\lambda}{\lambda}$$

$$Z_G = \exp[-\beta\Omega(V,T,\mu)] \qquad (6.42)$$

$\Omega(V,T,\mu) = -k_B T \ln Z_G$: グランドポテンシャル

$pV = k_B T \ln Z_G$ (6.32) に (6.42)を代入

$$pV = k_B T[-\beta\Omega(V,T,\mu)] \quad \Rightarrow \quad \Omega = -pV \qquad (6.43)$$

$$d\Omega = -pdV - Vdp \qquad (6.44)$$

ギブスーデュエムの関係 $Nd\mu + SdT - Vdp = 0$と (6.44) から

$$d\Omega = -pdV - Nd\mu - SdT$$

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} \qquad (6.45)$$

$$p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \qquad (6.46)$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \qquad (6.47)$$