講義資料

http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html

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

講義予定　MAT.C203 火･金 15:25~17:05

授業　10月 2日(月) ～ 11月27日(月)　 10月31日(火)　金曜の授業を行う。
10月27日(金), 28日(土), 30日(月)　工大祭(準備･片付け含む)のため授業休み　 11月22日(水)、11月28日(火) ～ 12月45日(月)　期末試験･補講

第01回 10/4　熱力学の復習 (神谷)
第02回 10/8　熱力学の復習、気体分子運動論 Maxwell分布 (神谷)
第03回 10/11　Maxwell分布、古典統計力学の基礎 I (位相空間、等確率の原理) (神谷)
休講 10/15
第04回 10/18 古典統計力学の基礎 II (微視的状態の数、Boltzmann分布) (神谷)
第05回 10/22 古典統計力学の応用、古典統計力学の問題 (神谷)
第06回 10/25 ~~(Zoom)~~ 大正準理論、量子統計力学の等確率の原理 (神谷)
第07回 10/29 量子統計分布関数 (神谷)
第08回 11/1　統計分布の復習 (伊澤)
授業休み　11/5 (工大祭準備)
第09回 11/8　固体の比熱 (伊澤)
第10回 11/12 理想Bose気体、光子と熱輻射 (伊澤)
第11回 11/15 理想Fermi期待、金属中の電子 (伊澤)
休講 11/19
第12回 11/22 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング (伊澤)
第13回 11/26 相転移+復習 (伊澤)
第14回 12/3　試験

課題 2023/10/10

課題: Lagrangeの未定乗数法について調べ、数行以内で説明せよ。
厳密な証明はしなくてもよい

問題: 2変数 (x, y) について、
$g(x, y) = 0$ の制約条件のもとで
$F(x, y)$ を最大あるいは最小にする (x, y) を求めよ

Lagrangeの未定乗数法:
λ を未知の定数 (未定乗数) とし、
$L(x, y) = F(x, y) - \lambda g(x, y)$ について、
$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$$
を解けばよい

課題 2023/10/10

簡単な例: 最小化/最大化する関数: $F(x,y) = x + y$

制約条件 : $g(x,y) = x^2 + 2y^2 - 1 = 0$

$F(x,y) = x + y = \pm\sqrt{1 - 2y^2} + y$ を最小化/最大化してもいいが･･･

Lagrangeの未定乗数法: $L(x,y) = x + y - \lambda(x^2 + 2y^2 - 1)$ を最小化/最大化

=> $\dfrac{\partial L}{\partial x} = 1 - 2\lambda x = 0$ $\dfrac{\partial L}{\partial y} = 1 - 4\lambda y = 0$ $\dfrac{\partial L}{\partial \lambda} = x^2 + 2y^2 - 1 = 0$

=> $x = \dfrac{1}{2}\lambda^{-1}$ $y = \dfrac{1}{4}\lambda^{-1}$

=> 制約条件 $x^2 + 2y^2 - 1 = \lambda^{-2}\left[\left(\dfrac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\dfrac{1}{4}\right)^2\right] - 1 = \lambda^{-2}\dfrac{3}{8} - 1 = 0$

$\lambda^{-1} = \pm 2\sqrt{\dfrac{2}{3}}$ => $x = \pm\sqrt{\dfrac{2}{3}}$ $y = \pm\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{2}{3}}$

制約条件のある最大化／最小化問題を簡単に解ける

Lagrangeの未定乗数法の図解説明

問題: 2変数 (x, y) について、$g(x, y) = 0$ の束縛条件のもとで
$F(x, y)$ を最大あるいは最小にする (x, y) を求めよ

Lagrangeの未定乗数法:

・λ を未知の定数 (未定乗数) とし、$L(x, y) = F(x, y) - \lambda g(x, y)$ について、$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$ を解けばよい

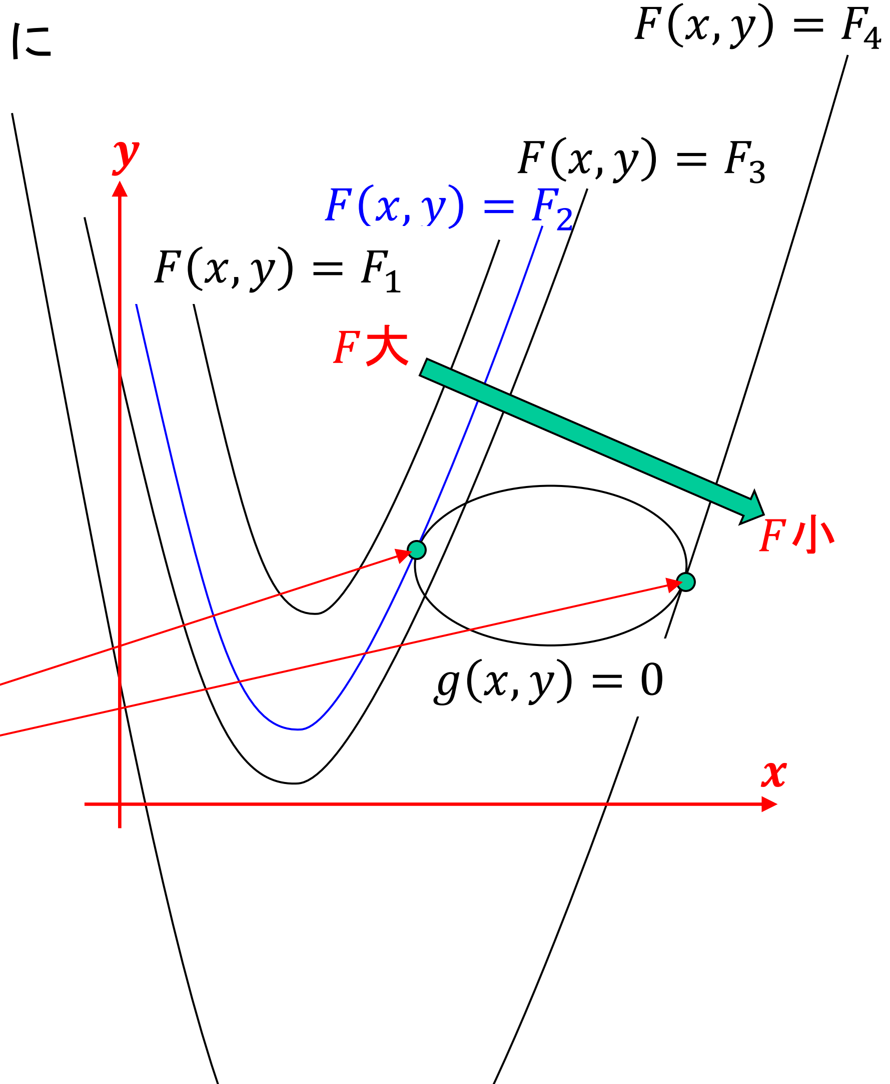
簡単な幾何学的証明:

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial F}{\partial y} - \lambda \frac{\partial g}{\partial y} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial x} \\ \frac{\partial F}{\partial y} \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \frac{\partial g}{\partial x} \\ \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix}$$

: 接線の法線が平行

$F(x, y)$と$\lambda g(x, y)$が接線を共有して
接した点(x, y) において
$F(x, y)$ が極値を取る



Lagrangeの未定乗数法: 証明

$\{x_i\}$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ の n個の変数を持つ関数 $f(x_i)$ の極大、極小点を求める時、$f(x_i)$ の微小変化 δf は

$$\delta f = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) \delta x_i \tag{1}$$

と書ける。$\{x_i\}$ が独立ならば全ての x_i について $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$ の連立方程式を求めればよい。

$\{x_i\}$ 間に束縛条件 $g(\{x_i\}) = 0$ がある場合、独立な変数の数は $n - 1$ であり、$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$ の独立な方程式 $n - 1$ 個と $g(\{x_i\}) = 0$の連立方程式を解けばよい。

Lagrangeの未定乗数法では、束縛条件に組み合わせて未知変数 λ を導入することで、$\{x_i\}$ のすべてが独立変数であるかのように扱うことができる。

束縛条件から

$$\delta g = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) \delta x_i = 0 \tag{2}$$

が得られるので、式 (1)にこの式の λ倍したものを加えると、

$$\sum_{i=1}^{n} \left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)\right\} \delta x_i = 0 \tag{3}$$

が得られる。この式から、$\left(\frac{\partial g}{\partial x_j}\right) \neq 0$ のx_jを選ぶことで λ には

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_j}\right) = 0 \quad => \quad \lambda = -\left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right) / \left(\frac{\partial g}{\partial x_j}\right) \tag{4}$$

の解があることが証明できる。この関係から

$$\sum_{i \neq j}^{n} \left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)\right\} \delta x_i = 0 \tag{5}$$

と変形される。ここで、δx_jが他のδx_iで表されるとするならば、δx_j以外のδx_iは独立であるので、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) = 0 \quad (i \neq j) \tag{6}$$

を解けばいい。これに (4) の条件を入れると

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) = 0 \quad (i = 1, \ldots, n) \tag{7}$$

を解けばよいことになる。

Lagrangeの未定乗数法: まとめ

問題: 変数の組 $\{x_i\}$ について、複数の束縛条件 $g_j(x_i) = 0$ の
もとで $F(x_i)$ を最大あるいは最小にする $\{x_i\}$ を求めよ

Lagrangeの未定乗数法:

1. λ_j を未知の定数 (未定乗数) とする
2. $L\left(x_j\right) = F(x_i) - \sum_j \lambda_j g_j\,(x_j)$ をつくる
3. $\dfrac{\partial L}{\partial x_i} = \dfrac{\partial L}{\partial \lambda_j} = 0$ の連立方程式を解く

・束縛条件と同じ数の未知数を導入することで、変数すべてが独立に扱えるようにする

=> 束縛条件が複雑な場合にも、簡単に解ける場合がある

・$\{x_i\}$ に λ_j が入る形の解が容易に得られる場合が多い

=> 束縛条件や他の方程式から λ_j を決める

物理などの問題では、λ_j に物理的な意味のある量が対応することも多い

質問 2024/10/11

Q: スライドでのラグランジュ関数の作り方がよくわからない。
変数がi個あるにもかかわらず、条件式が2つだけなのはなぜか

A: i, jなどの添え字が出てきた場合、その数だけ方程式、変数があると読んでください

Q: 代表点の定義がわからない

A: 「代表点」がわからないので、説明が必要

Q: エルゴード仮説と等確率の原理の違い
Q: μ空間やΓ空間を導入するとどのような利点や意味があるのか
Q: 位相空間とμ空間の違いがよくわからない
Q: 小正準集団、エルゴード仮説など、理解があやふやなまま進んでも大丈夫か

A: 講義中に説明

課題 2024/10/18

課題1：3つのエネルギー e_1, e_2, e_3 の状態を取れるN個の粒子がある。
系の温度が T の熱平衡状態において、
e_1, e_2, e_3 を取る粒子数の平均値 N_1, N_2, N_3 を求めよ。

課題2：質問があれば書いてください

提出方法: T2SCHOLAR
ファイルは、一般的に読める形式であればよい。
(JPEGなどの画像ファイルも可)

提出期限: 10月20日(日) 23:59:59

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

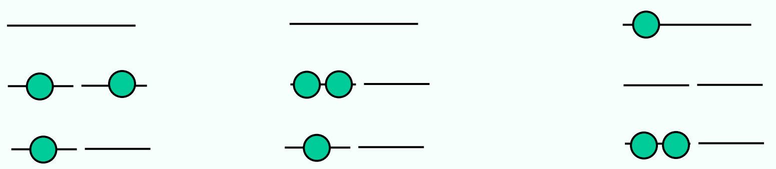
まず、位相空間を考えずにBoltzmann分布を導出する

簡略化した想定: (a) 系の微視的状態 i を区別できる
(b) それぞれの微視的状態にある粒子の数 n_i を数えられる

例として、5つの1粒子状態をもつ3粒子系を考える

系の状態	状態1	状態2	状態3
	$E = 5$	$E = 5$	$E = 5$

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 $W = \dfrac{3!}{1!0!1!1!0!} = 6$　　$\dfrac{3!}{1!0!2!0!0!} = 3$　　$\dfrac{3!}{2!0!0!0!1!} = 3$

状態 i に n_i 個の粒子を割り振る場合の数

右の数字は粒子の番号

状態1	状態2	状態3
{1, –, 2, 3, –}	{1, –, 2&3, –, –}	{1, –, 2&3, –, –}
{1, –, 3, 2, –}	{2, –, 1&3, –, –}	{2, –, 1&3, –, –}
{2, –, 1, 3, –}	{3, –, 1&2, –, –}	{3, –, 1&2, –, –}
{2, –, 3, 1, –}		
{3, –, 1, 2, –}		
{3, –, 2, 1, –}		

<= 等確率の原理:
エネルギーの等しい微視的状態が現れる確率は等しい

2. 等確率の原理: E, N が同じ系 (小正準集団) ではすべての微視的状態が同じ確率で出現する

微視的状態1は、微視的状態2,3の2倍の確率で観測される

3. 最大配置数: 配置数 (状態数) が最大の状態が観測される

微視的状態の数: 組み合わせの数 (Combination)

N 個から n_1 個を選ぶ組み合わせの数: ${}_N C_{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$

N 個から $n_1, n_2, n_3 = N - n_1 - n_2$個を選ぶ組み合わせの数:

$${}_N C_{n_1} \times {}_{N-n_1} C_{n_2} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \frac{N-n_1!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!}$$

N 個から $n_1, n_2, n_3, \cdots$ 個を選ぶ組み合わせの数:

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\cdots}$$

N個の粒子の配置数 (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, $\cdots$,
s番目の状態にn_s個入る場合の微視的状態の数

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots n_s!} \qquad (4.12)$$

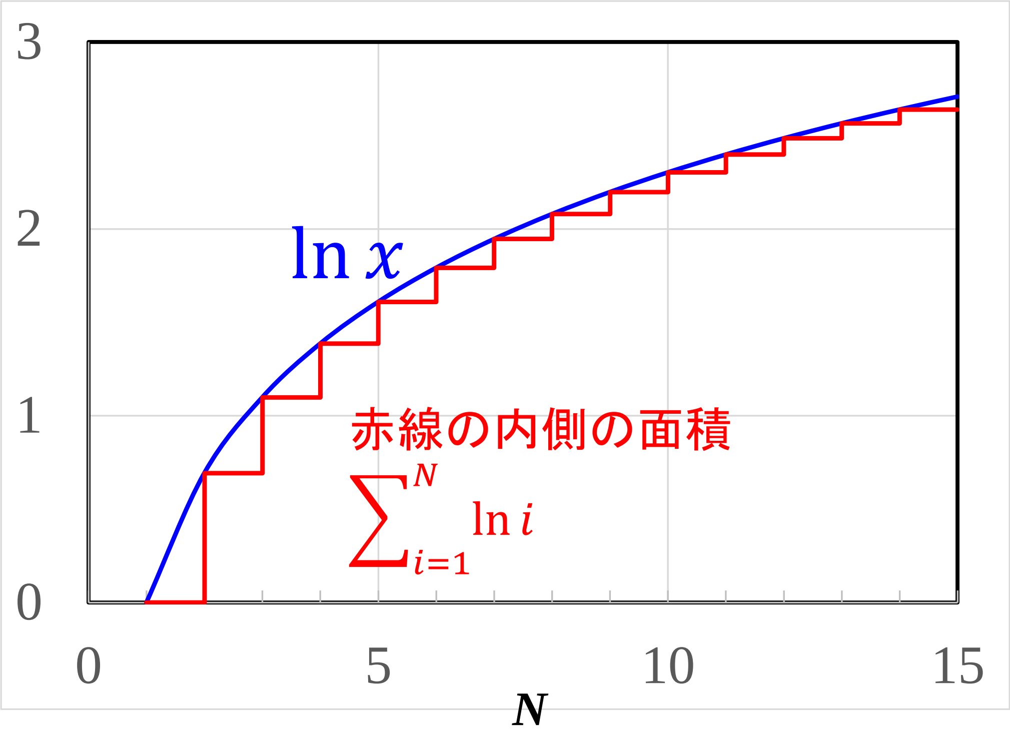
Wが最大になる $\{n_\mathrm{i}\}$ の組を求める。
$\ln W$を最大化することと同じ

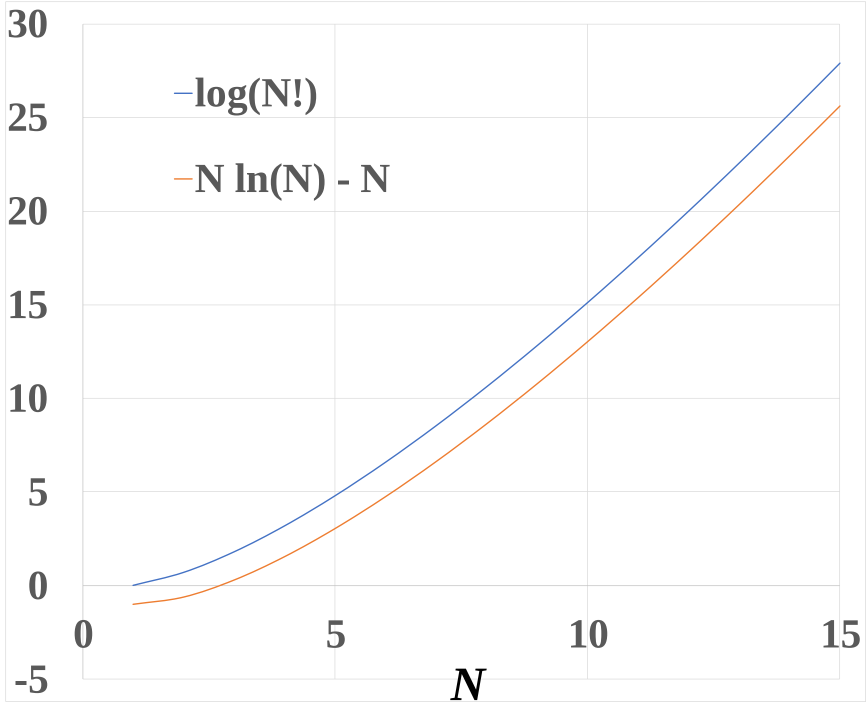
$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \qquad (4.13)$$

Stirlingの公式

$\ln N!\ (N \gg 1)$ の近似式

$$\ln N! = \sum_{i=1}^{N} \ln i \sim \int_1^N \ln x\, dx = (x \ln x - x)\Big|_1^N = \boldsymbol{N \ln N - N} + 1$$





最大確率の分布

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \qquad (4.13)$$

にスターリングの公式

$$\ln N! \cong N(\ln N - 1) \qquad (4.14)$$

を適用

$$\ln W \cong N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1)$$

$$= N \ln N - N + \sum_i n_i - \sum_i n_i \ln n_i$$ （$\sum_i n_i = N$ (4.16)を使う）

$$= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \qquad (4.15)$$

最大確率の分布

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \qquad (4.15)$$

Wが最大になる条件: $n_i \rightarrow n_i + \delta n_i$のときの $\ln W$の変化が 0

$$\delta(\ln W) = -\sum_i (1 + \ln n_i)\, \delta n_i = 0 \qquad (4.17)$$

全ての n_i が独立であれば、δn_iで微分して

$1 + \ln n_i = 0$ $(i = 1, 2, \cdots, N)$ が必要条件になるが・・・

($n_i = e^{-1}$: 一様分布)

実際には n_i のすべてが独立なわけではない。

「N, Eは一定」の拘束条件 $\sum_i n_i = N$、$\sum_i e_i n_i = E$ が必要

(この条件のため、分布が指数関数になる)

$$\sum_i \delta n_i = 0 \qquad (4.18)$$

$$\sum_i e_i \delta n_i = 0$$

制約条件下での最大化: Lagrangeの未定乗数法

関数 $f(n_1, n_2, \ldots, n_i) = \ln W = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1)$に関して、2つの制約条件

$$g(n_1, n_2, \ldots, n_i) = \sum_i n_i - N = 0$$
$$h(n_1, n_2, \ldots, n_i) = \sum_i e_i n_i - E = 0$$

のもと、極値をとる条件を求める。

制約条件のある最大化: ラグランジュの未定乗数法によって簡単に解ける。

未知の定数, α, β (未定乗数) を使い、

$$L(n_1, n_2, \ldots, n_i, \alpha, \beta) = f(n_1, n_2, \ldots, n_i) - \alpha g(n_1, n_2, \ldots, n_i) - \beta h(n_1, n_2, \ldots, n_i)$$

をn_iで偏微分して極値となる時のn_iを求めれば良い。

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

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad -\ln n_i - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{n_i = \exp\left(-\alpha - \beta e_i\right)} \qquad (4.22)$$

定数の決定と分配関数 (状態和)

$$n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i) = \frac{N}{Z}\exp(-\beta e_i) \qquad (4.22, 24)$$

Boltzmann分布

***i*番目の状態 $\{r_i, p_i\}$ にある粒子の数 n_i**

$\boldsymbol{e = \frac{m}{2}v^2}$ **の場合にMaxwell分布に一致しないといけないので、**

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

$\sum_i n_i = N$ から

$Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)$: 分配関数 (状態和) $\qquad (4.25)$

$$E = N\langle e_i \rangle = \frac{N}{Z}\sum_i e_i \exp(-\beta e_i) \qquad (4.26)$$

厳密に考える: 微視的状態をどう区別するか

ここまでは、次の「簡略化した想定」をしたため、Wの導出は簡単だった

1. 簡略化した想定: (a) 系の微視的状態 i を区別できる
   (b) それぞれの微視的状態にある粒子の数 n_i を数えられる
2. 等確率の原理: E, N が同じ系 (小正準集団) ではすべての微視的状態が同じ確率で現れる
3. 最大配置数: 配置数 (状態数) が最大の状態が観測される

しかし、連続変数、連続関数の微視的状態を、どのように区別し、状態数を数えられるか

1. 自由気体: 全エネルギーは連続関数。あるエネルギー E に等しい状態の割合は 0
   E に幅を取る => $E \sim E + \Delta E$ のエネルギーをもつ系で小正準集団を構成する
2. 自由気体: $\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{p}_i$ は連続変数なので、区切りが無い
   $\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{p}_i$に幅を取る => 位相空間で有限の体積 a 内にある状態の数を数える
3. 等確率の原理:「小正準集団では、
   位相空間で同じ体積を占める微視的状態は同じ確率で出現する」
   (出現する確率 aW **に比例** する)

Γ空間 (N粒子) とμ空間 (1粒子) の対応

N粒子の系Aの状態は **Γ空間の1点**で指定できる

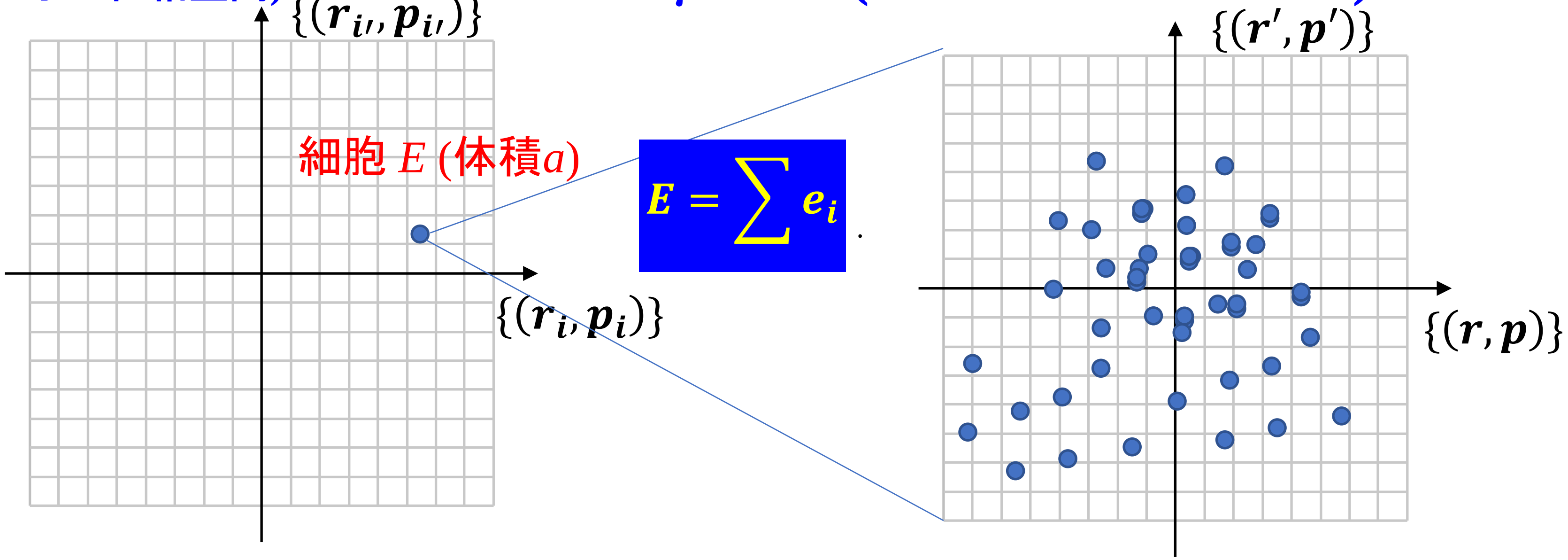
μ空間: 1個の粒子の状態 (r_i, p_i)は 1点で表される。

系A の1つの状態は、**μ空間のN点**で表される

Γ 空間 (N粒子の位相空間)

系A

μ空間 (一粒子の位相空間)



Γ 空間には多くの微視的状態がある:

・すべての粒子の速度が同じ　・速度が等間隔に分配されている　・すべての粒子の位置が同じ

・1つの粒子だけ大きなエネルギーを持っている　・その他いろいろ

どの状態が観測されるのか

質問: エルゴード仮説と等確率の原理

エルゴード仮説:

十分長い時間の運動により、位相空間における軌跡は
すべての等エネルギー状態近傍を一様の確率で通過する

系が時間発展して運動するとき、

位相空間中の取りうる状態を同じ確率で通過する

時間平均が集団平均に一致するための条件1

等確率 (等重率) の原理:

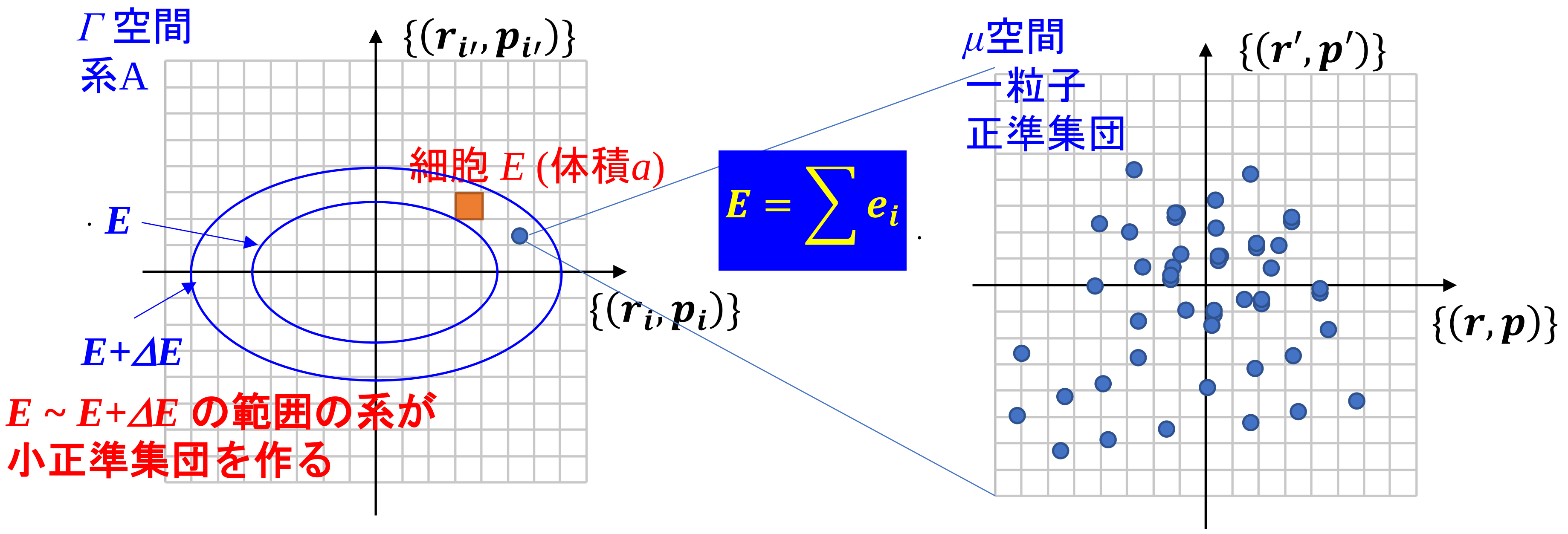
孤立した平衡状態の系について、位相空間で
一定のエネルギー幅 ΔE で同じ体積を占める微小状態はどれも等しい確率で現れる

位相空間の状態が現れる確率

集団の微視的状態を出現確率に結び付ける条件

時間平均が集団平均に一致するための条件2

どの状態が観測されるのか: 等確率の原理と小正準集団



Γ 空間には多くの微視的状態がある: **どの状態が観測されるのか**

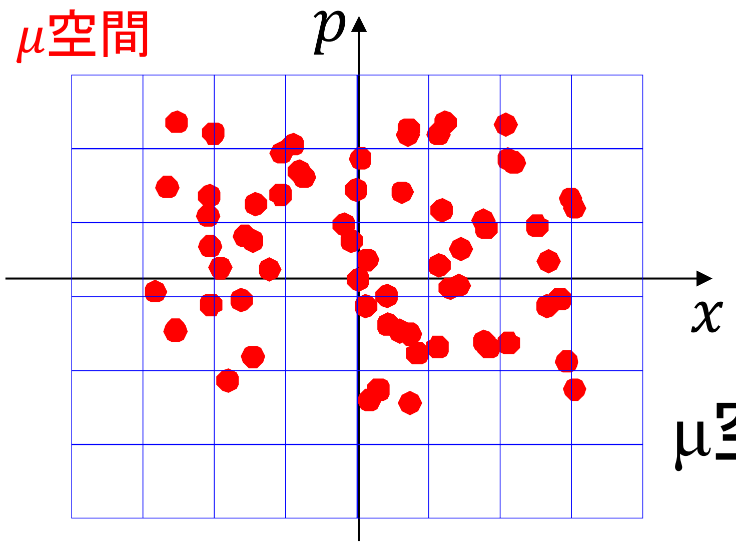
等確率の原理: Γ 空間が小正準集団であれば、出現確率は aW に比例 する

異なるエネルギーを持つ状態の出現確率は分からないが、
同じエネルギーの状態が出現する確率は等しい

=> 配置数 (微視的状態の数) W が最大になる細胞が観測される状態

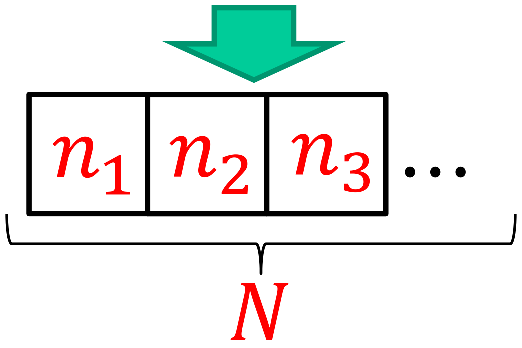
W を数える

μ空間で微視的状態の数を数える



μ空間を一定の体積 a_μ の状態 (細胞) に分割する

i番目の細胞: (r_i, p_i) 近傍の状態を持つ粒子が n_i 個存在



配置数 (微視的状態の数) W:

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots n_i!} \qquad (4.12)$$

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \qquad (4.13)$$

=> Boltzmann分布の導出へ続く

分配関数の乗法原理: N粒子系の分配関数

「相互作用のない」N粒子系 (p は粒子の番号) の微視的状態 s_N における全エネルギー

$E_{s_p} = \sum_p e_p^{(s_p)}$ (s_p は粒子 p の微視的状態の番号)

全分配関数 $Z_{tot} = \sum_{s_p} \exp(-\beta E_s) = \sum_{\{s_p\}} \exp\left(-\beta \sum_p e_p^{(s_p)}\right) = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right)$

$\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和の公式: $\sum_{\{s_p\}} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3 \ldots}$

$\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和と積を取る場合、和と積の順序は交換できる

$$Z_{tot} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3 \ldots} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right) = \prod_p \sum_{s_p} \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right) = \prod_p Z_p$$

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

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

$$Z_{tot} = Z^N$$

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 でエネルギー $e_p^{(s)}$ をもつ
- 2粒子系の微視的状態は、粒子1, 2 が状態 s_1, s_2 にあると表す

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

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

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

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

$$\sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s)}\right) = \exp\left(-\beta e_1^{(1)}\right)\exp\left(-\beta e_2^{(1)}\right) + \exp\left(-\beta e_1^{(1)}\right)\exp\left(-\beta e_2^{(2)}\right)$$
$$+ \exp\left(-\beta e_1^{(2)}\right)\exp\left(-\beta e_2^{(1)}\right) + \exp\left(-\beta e_1^{(2)}\right)\exp\left(-\beta e_2^{(2)}\right)$$
\# 積を先に計算

$$\prod_p \sum_s \exp\left(-\beta e_p^{(s)}\right) = \left[\exp\left(-\beta e_1^{(1)}\right) + \exp\left(-\beta e_1^{(2)}\right)\right]\left[\exp\left(-\beta e_2^{(1)}\right) + \exp\left(-\beta e_2^{(2)}\right)\right]$$
\# 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:

$$E_{t1,v1} = E_{t1} + E_{v1}$$
$$E_{t1,v2} = E_{t1} + E_{v2}$$
$$E_{t2,v1} = E_{t2} + E_{v1}$$
$$E_{t2,v2} = E_{t2} + E_{v2}$$

$$\begin{aligned}
Z_{tot} &= \sum_{\text{全ての状態}} \exp(-\beta E_{tot}) \\
&= \exp(-\beta(E_{t1} + E_{v1})) + \exp(-\beta(E_{t1} + E_{v2})) + \exp(-\beta(E_{t2} + E_{v1})) + \exp(-\beta(E_{t2} + E_{v2})) \\
&= [\exp(-\beta E_{t1}) + \exp(-\beta E_{t2})][\exp(-\beta E_{v1}) + \exp(-\beta E_{v2})] \\
&= Z_t Z_v
\end{aligned}$$

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

Usage: python state_sum.py np ns

np: 粒子数　　ns: 状態数

使用例: python state_sum.py 3 5

```
nparticles= 3
nstates= 5
normalize energies:
  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
```

§ 4.6 なぜ分配関数が便利なのか

系の全分配関数 $Z_{tot} = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ (4.37)

$$\frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = \frac{dZ_{tot}}{Z_{tot} d\beta} = -\frac{\sum_i e_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = -\langle E \rangle \tag{4.38}$$

$$\boxed{\langle E \rangle = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d(\ln Z)}{dT}}$$

=> $d(-k_B \ln Z) = -\langle E \rangle \frac{dT}{T^2}$ （$\langle E \rangle$ は系の全エネルギーの期待値 = 内部エネルギー U）

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

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z} \tag{4.41}$$

$$\boxed{S = -\frac{F-U}{T}}$$

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

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

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

$$\Rightarrow \quad \ln W = N \ln N - \sum_i n_i \left(\ln N - \ln Z - \frac{E_i}{k_B T}\right) = N \ln Z + \frac{\sum_i n_i E_i}{k_B T} = -\frac{F}{k_B T} + \frac{\langle E \rangle}{k_B T}$$

熱力学の式 $F = U - TS$ との対応から

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

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

エントロピー最大の法則 ＝ 最も場合の数 W の多いマクロ状態が現れる

単原子分子理想気体: 細胞の体積の問題

1粒子の運動エネルギー　: $e = \frac{p^2}{2m}$

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

古典統計 (教科書):

$\sum_i$ は μ空間を大きさ $drdp_x = a$ で区切った細胞毎の和。

$\sum_i$ は $\frac{1}{a^3}\int \; dxdydzdp_xdp_ydp_z$ で置き換える

問題: a がわからない => 問題がない範囲で議論を進めます

量子統計力学で解決する

量子統計: $\sum_i$ 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

$\sum_i$ は $\frac{1}{h^3}\int \; dxdydzdp_xdp_ydp_z$ 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: $e = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}$

1粒子の分配関数　　　　: $\boldsymbol{Z_1}$

$$Z_1 = \sum_i \exp(-\beta e_i) = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{a^3}} \int \exp\left(-\frac{{p_x}^2+{p_y}^2+{p_z}^2}{2mk_BT}\right) dxdydzdp_xdp_ydp_z \qquad \text{(古典統計)}$$

$$= \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{h^3}} \int \exp\left(-\frac{{p_x}^2+{p_y}^2+{p_z}^2}{2mk_BT}\right) dxdydzdp_xdp_ydp_z \qquad \text{(量子統計)}$$

$$= \frac{1}{a^3} \int dxdydz \int \exp\left(-\frac{{p_x}^2+{p_y}^2+{p_z}^2}{2mk_BT}\right) dp_xdp_ydp_z$$

$$\boldsymbol{Z_1 = \frac{V}{a^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}}$$

N粒子系の全分配関数: $\boldsymbol{Z_{tot} = {Z_1}^N = V^N(2\pi mk_BT)^{3N/2}/a^{3N}}$

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: $\boldsymbol{Z_{tot} = {Z_1}^N = V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2} / a^{3N}}$

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

$$F = -k_B T \ln {Z_1}^N \;\; = -nRT \ln\left(\frac{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{a^3}\right)$$

$$= -nRT\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln(2\pi m k_B T/a^2)\right]$$

$$=> p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = nRT\frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{nRT}{V}$$ (状態方程式)

注: 細胞の体積 a 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

$$Z_1 = \int \exp(-\beta e)\, d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{p} = V(2\pi m k_B T)^{3/2}/a^3 = V(\frac{2\pi m}{\beta a^2})^{3/2}$$

$$\langle \boldsymbol{e} \rangle = \frac{\int e \exp(-\beta e) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{p}}{\int \exp(-\beta e) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{p}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] = \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2\beta}$$

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

1自由度あたりの運動エネルギーの平均値

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

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