第12回：分配関数

本日のゴール　　**状態を確率密度で記述する**

おさらい

(1) $f(v^2) \propto e^{-\frac{m}{2kt}v^2}$

気体分子：速度の分布関数

＝

確率で取り扱える

Gaussian

Maxwellの速度分布則

(2) $f(v^2)$に注目する量をかけて積分

＝

平均値が分かる

$\longrightarrow f(v^2)$　**物質の本質を表す関数**　！

1.1) エネルギー分布関数

今日は $\boxed{\frac{1}{2}mv^2} = E$ より，

New concept!

$f \propto e^{-\frac{E}{kt}}$ と書き　**"エネルギーの確率分布"**　として考える

確率

$\longrightarrow$ "Boltzman分布"

さらに　f　を一般化。（様々な物質状態を表現したい！）

$\longrightarrow$ "確率論"の応用

そこで，「場合の数」で考える

$$\text{確率}\quad f = \frac{\text{注目する場合の数}}{\text{すべての場合の数}}$$ と書ける

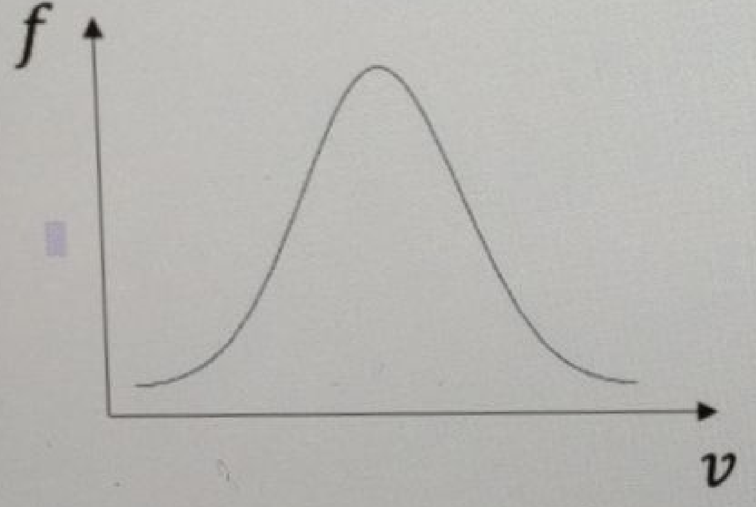
座標、速度
運動方程式
も関係無い

（注目する**場合の数**が多い = **確率**が高い）

1.2) 速度分布関数とエネルギー分布関数

速度分布関数

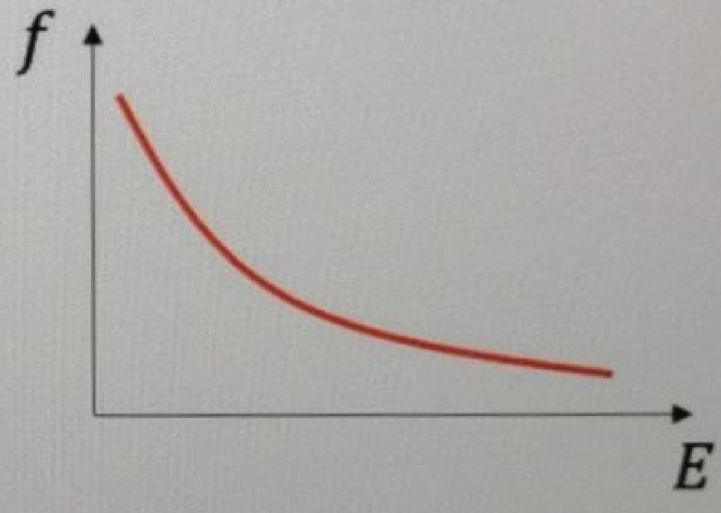
$$f(v^2) \propto e^{-\frac{m}{2kT}v^2}$$



Gaussian

エネルギー分布関数

$$f \propto e^{-\frac{E}{kT}}$$



Boltzmann分布

様々な応用ができる関数

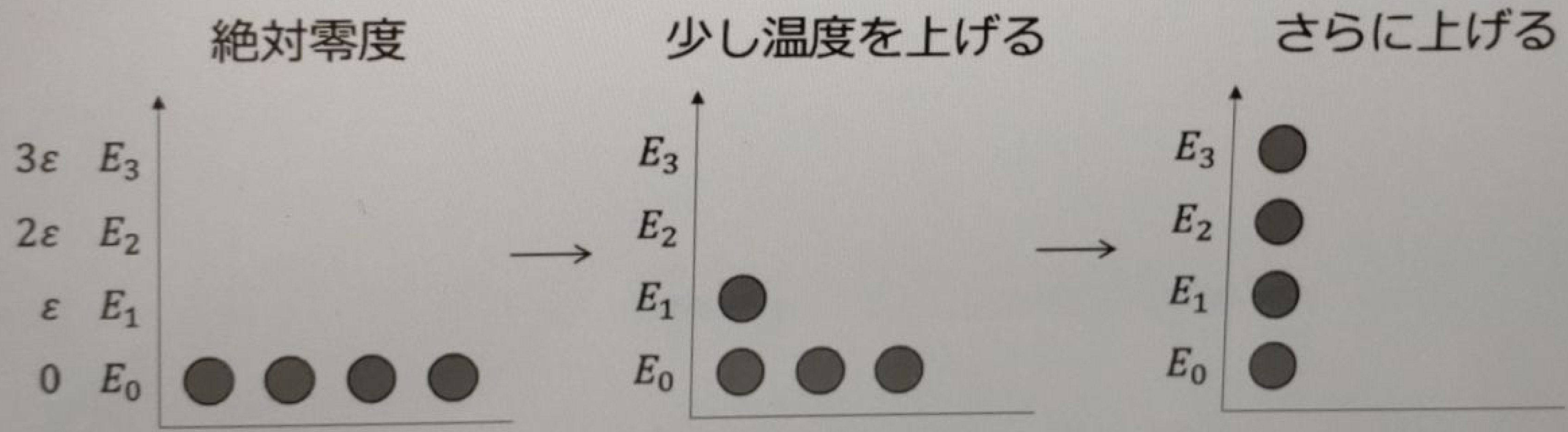
1.2) 状態の数

今，4個の粒子（$N = 4$）を考える

(エネルギーは E_0, E_1, E_2, E_3 の4通り)

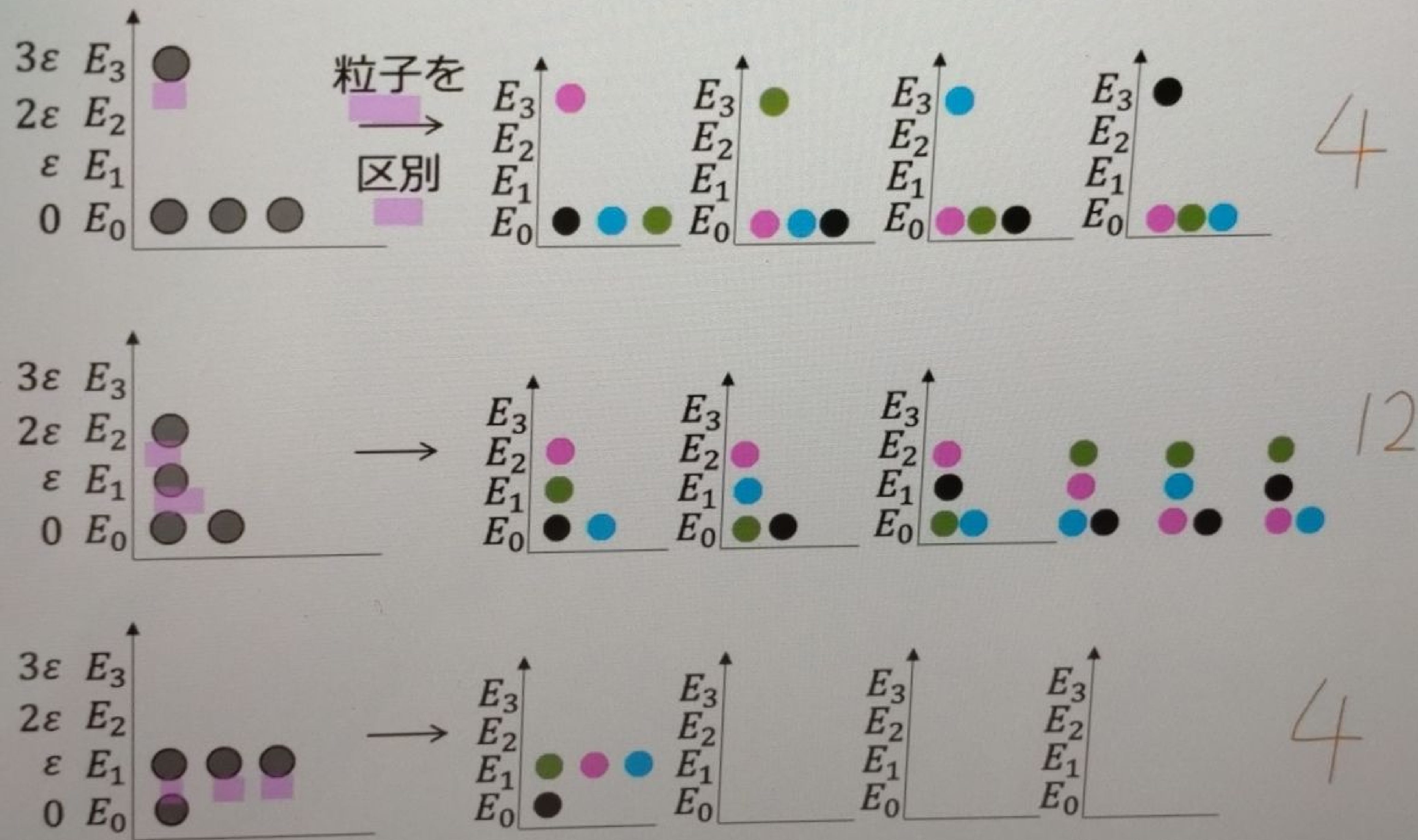
このとき，

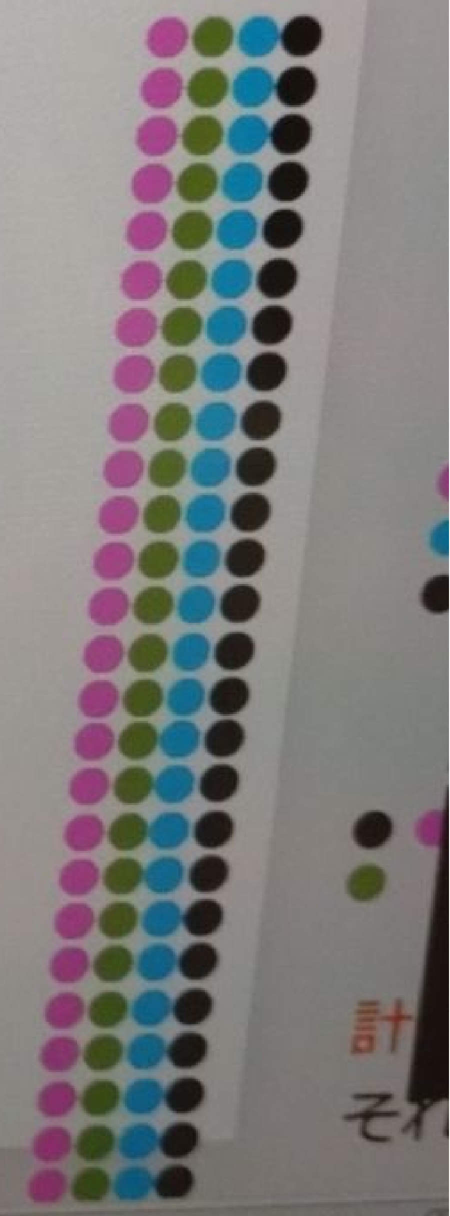
粒子はどういう状態を取り得るか？ → 場合の数を数えよう



1.2) 状態の数～続き～

ここで，$E = 3\varepsilon$ の状態を考える．粒子の入り方は何通り？



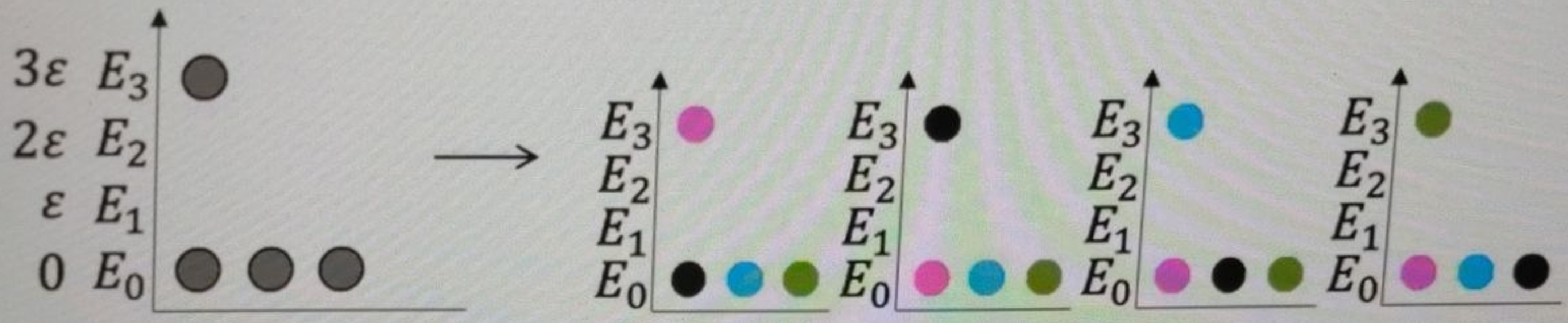


状態の数：3

解答

1.2) 状態の数～続き～

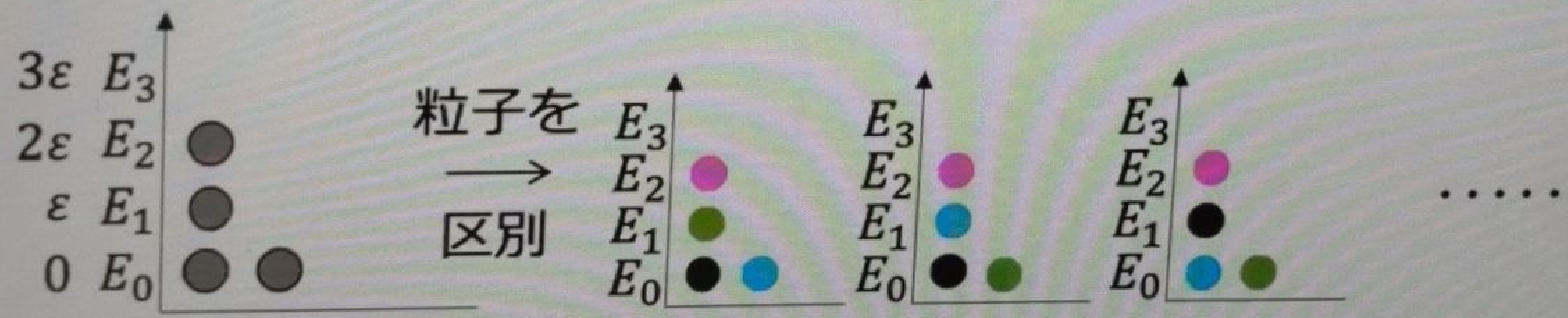
ここで，$E = 3\varepsilon$ の状態を考える．粒子の入り方は何通り？



場合の数 20%

：4通り

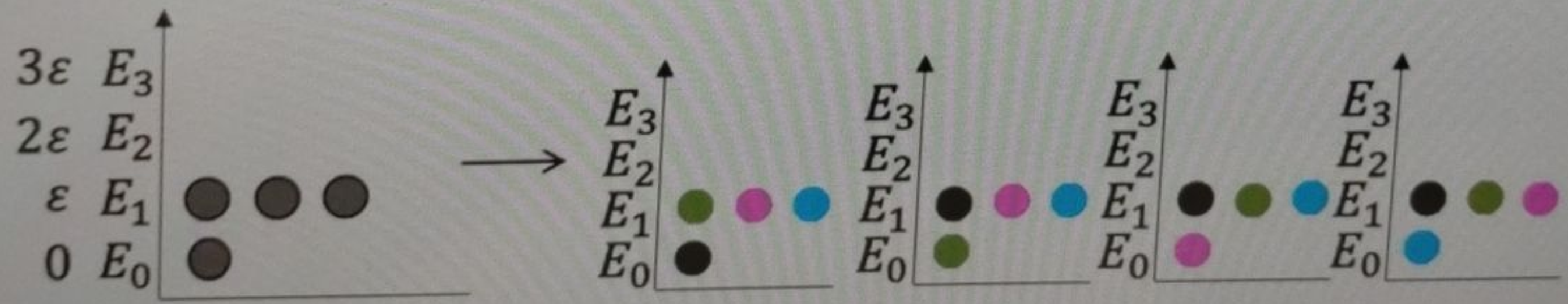
$$\left(= \frac{4!}{3!\,0!\,0!\,1!}\right)$$



場合の数 60%

：12通り

$$\left(= \frac{4!}{2!\,1!\,1!\,0!}\right)$$



場合の数 20%

：4通り

$$\left(= \frac{4!}{1!\,3!\,0!\,1!}\right)$$

状態の数：3　　それぞれ $\frac{1}{20}$ の確率(等確率の原理)　　計20通り

1.2) 状態の数〜一般化〜

一般化すると,

場合の数： $\boxed{W = \dfrac{N!}{N_0!\,N_1!\cdots N_j!} = \dfrac{N!}{\prod_j N_j\,!}}$ (j：エネルギー準位の数)

ただし,

$$\left[\begin{array}{ll} N = \sum_j N_j & \text{：粒子数} \\ E = \sum_j E_j N_j & \text{：エネルギー保存} \end{array}\right]$$

の束縛条件がつく

方針：エネルギーを先に決めて，**場合の数**から確率を求める

W が最も多い = 最も確率が高い

2.1) 最頻の W の求め方

Point：1) N_j で偏微分してゼロ（W が極大） $\longrightarrow \dfrac{\partial W}{\partial N_j} = 0$

2) $\log W$ の方が便利　（N_j が多いので） $\longrightarrow \dfrac{\partial \log W}{\partial N_j} = 0$

証)

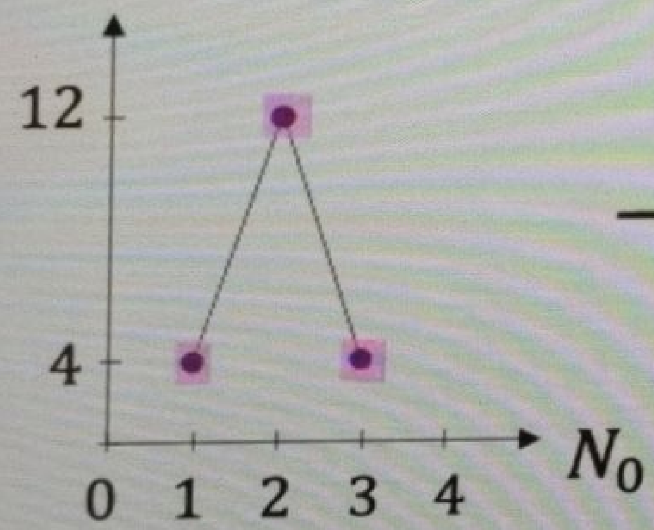
$$\frac{\partial \log W}{\partial N_j} = \frac{\partial W}{\partial N_j} \cdot \frac{\partial \log W}{\partial W} = \frac{1}{W} \frac{\partial W}{\partial N_j} \quad \cdots ①$$

$\dfrac{\partial W}{\partial N_j} = 0$ のとき，①より

$$\frac{\partial \log W}{\partial N_j} = 0$$

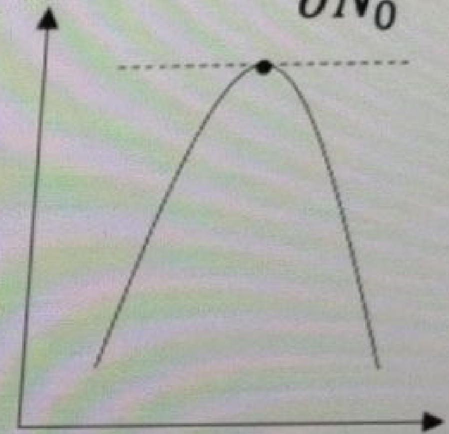
2.1) 最頻の W の求め方～続き1～

$N = 4$ では,



一般化 $\longrightarrow$

$$\frac{\partial W}{\partial N_0} = 0$$



N_1, N_2 でも同様にならなければならない

$$\boxed{\text{最頻の } W \text{ の求める} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \log W}{\partial N_j} = 0 \text{ を求める}}$$

本日の数理的なゴール

[テクニック]：スターリングの公式

$$\log(N!) \cong N(\log N - 1)$$

階乗は扱いにくい　Logにして扱いやすくする

2.1) 最頻の W の求め方～続き2～

スターリングの公式より，　$\log(N!) \cong N(\log N - 1)$

よって，$W = \dfrac{N!}{N_0!\,N_1!\cdots N_j!}$　から，

$$
\begin{aligned}
\log W &= \log \frac{N!}{N_0!\,N_1!\cdots N_j!} \\
&= \log N! - \log N_0! - \log N_1! - \cdots - \log N_j! \\
&= N\log N - N - N_0 \log N_0 + N_0 - N_1 \log N_1 + N_1 + \\
&\qquad \cdots + -N_j \log N_j + N_j \\
&= N\log N - \sum_j N_j \log N_j \cancel{-N} + \underbrace{\cancel{\sum_j N_j}}_{=N} \\
&= N\log N - \sum_j N_j \log N_j
\end{aligned}
$$

2.1) 最頻の W の求め方～続き3～

次に，N_j で偏微分して，

$$\frac{\partial \log W}{\partial N_j} = 0$$

また，
$$\frac{\partial \log W}{\partial N_j} = \frac{\partial (N \log N - \sum_j N_j \log N_j)}{\partial N_j}$$

$$= \underbrace{\cancel{\frac{\partial N}{\partial N_j}} \log N}_{\because N\text{一定より}=0} + \underbrace{N \cancel{\frac{\partial \log N}{\partial N_j}}}_{\because \frac{\partial N}{\partial N_j} \frac{\partial \log W}{\partial N} = 0} - \sum_i \left(\frac{\partial N_i}{\partial N_j} \log N_i + N_i \frac{\partial \log N_i}{\partial N_j} \right)$$

$$= -\sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j} (\log N_i + \underbrace{N_i \frac{1}{N_i}}_{=1})$$

2.1) 最頻の W の求め方～続き4～

$$\cdots = -\sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j}(\log N_i + 1)$$

$$= -\sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j}\log N_i - \cancel{\sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j}}$$

$= N$

$$= \frac{\partial N}{\partial N_j} = 0$$

$$0 = -\sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j}\log N_i$$

よって，

$$\boxed{\sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j}\log N_i = 0 \qquad \cdots①}$$

N =一定，E =一定なので，

$$\frac{\partial N}{\partial N_j} = 0 \longrightarrow \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j} = 0 \qquad \cdots②$$

$$\frac{\partial E}{\partial N_j} = 0 \longrightarrow \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j}E_i = 0 \qquad \cdots③$$

2.1) 最頻の W の求め方～続き5～

方針：①, ②, ③の連立方程式を解く

[テクニック] :ラグランジェの未定乗数法

②, ③式にある定数α, βをかけて足す

$$0 = \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \log N_i + \beta \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j} E_i + \alpha \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j}$$

$$= \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \boxed{(\log N_i + \beta E_i + \alpha)}$$

$= 0$ にならなければいけない！

2.1) 最頻の W の求め方～続き5～

よって

$$\log N_i = -\alpha - \beta E_i$$ 超簡単！

$$N_i = e^{-\alpha-\beta E_i}$$

全粒子の積分$= N$
全エネルギーの積分$= E$ より，

実は，

$$A = e^{-\alpha}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$ ← ボルツマン因子

$$\boxed{\boldsymbol{N_i = Ae^{-\frac{E_i}{kT}}}}$$ ：“**Maxwell・Boltzmann分布**”

Newton力学で扱えるすべての粒子に適用可能

超重要！！

3)分配関数

“Maxwell・Boltzmann分布”

$$N_i = Ae^{-\frac{E_i}{kT}}$$

粒子数の束縛条件（②）： $N = \sum_j N_j$ 　より

$$N = \sum_j Ae^{-\frac{E_j}{kT}} = A\sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

よって，

$$N_j = Ae^{-\frac{E_j}{kT}}$$

$$= \frac{Ne^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}} = Z$$

3)分配関数～続き1～

"Maxwell・Boltzmann分布"

$$N_i = Ae^{-\frac{E_i}{kT}}$$

ここで，全エネルギーの束縛条件（③）

$$E = \sum_j N_j E_j$$

$$= \sum_j AE_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

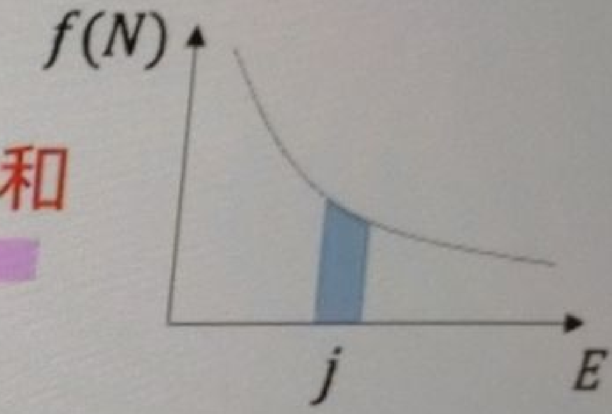
$$= N \frac{\sum_j E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}$$

$\sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = Z$ ：**分配関数**

分配関数とは？　次ページで解説

3)分配関数～続き1～

分配関数：$\boxed{Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}$ E_j の粒子の存在確率の和



これに従うと,

粒子数　　　　：　$N_j = \frac{Ne^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z}$

内部エネルギー：　$E = N\frac{\sum_j E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z}$

正準集団

(カノニカル集団：Canonical ensemble)

Canon、Kanon、観音

内部エネルギーと統計力学のエネルギーが繋がった！

本日の課題

正準集団は

確率分布 $P_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z}$

分配関数 $Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$

エネルギーの期待値 $< E >= \sum_j P_j E_j$

としてまとめられる。

① エネルギーの期待値が下記のように表せることを示せ。

$$< E > = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$$

② エネルギーのゆらぎ（分散）が下記のように表せることを示せ。

$$< E^2 > - < E > 2 = -\frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2}$$