統計力学と母関数

大上由人

2024 年 9 月 28 日

1　数学的準備

1.1　母関数

Def: モーメント母関数/キュムラント母関数

確率分布 $p(x)$ のモーメント母関数は、以下で定義される。

$$M(t) = \langle e^{tx} \rangle = \int e^{tx} p(x) dx \tag{1.1}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{M_n}{n!} t^n \tag{1.2}$$

このとき、M_n をモーメントという。
また、キュムラント母関数は、以下で定義される。

$$K(t) = \log M(t) = \log \langle e^{tx} \rangle \tag{1.3}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n}{n!} t^n \tag{1.4}$$

このとき、C_n をキュムラントという。

例えば、モーメント母関数から一次のモーメントを求めるには以下のようにすればよい。

$$\frac{\partial M(t)}{\partial t} \mid_{t=0} = \int x e^{tx} p(x) dx \bigg|_{t=0} = \int x p(x) dx = \langle x \rangle \tag{1.5}$$

一方、最右辺を計算することで、

$$M_1 = \langle x \rangle \tag{1.6}$$

となっていることが確認できる。
確率分布と母関数は一対一に対応している。母関数から確率分布を求めることも、ラプラス逆変換を施すことで可能である。比喩的には、母関数は、確率分布の情報の辞書のようなものであり、$e^t x$

などの量は情報を取り出しやすくするための見出しのようなものである。また、t で微分することが辞書を引くことに対応しており、例えば、一階微分することで一次のモーメントが取り出せる。

また、同様に計算をすることで以下の関係式がわかる。

Prop: モーメントとキュムラントの関係

モーメントとキュムラントは以下のように関係する。

$$C_1 = M_1 \tag{1.7}$$
$$C_2 = M_2 - M_1^2 \tag{1.8}$$
$$C_3 = M_3 - 3M_1 M_2 + 2M_1^3 \tag{1.9}$$

Prf

キュムラント母関数を展開すると、

$$\begin{aligned}
\ln \left\langle e^{s\hat{X}} \right\rangle &= \ln \left\langle 1 + \frac{1}{1!} s\hat{X} + \frac{1}{2!} s^2 \hat{X}^2 + \frac{1}{3!} s^3 \hat{X}^3 + O(s^4) \right\rangle \\
&= \frac{1}{1!} \left\langle \hat{X} \right\rangle s + \left(\frac{1}{2!} \left\langle \hat{X}^2 \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \hat{X} \right\rangle^2 \right) s^2 \qquad (1.10) \\
&+ \left(\frac{1}{3!} \left\langle \hat{X}^3 \right\rangle - \frac{1}{2} \cdot 2 \left\langle \hat{X} \right\rangle \cdot \frac{1}{2!} \left\langle \hat{X}^2 \right\rangle + \frac{1}{3!} \left\langle \hat{X} \right\rangle^3 \right) s^3 + O(s^4) \\
&= \frac{\left\langle \hat{X} \right\rangle}{1!} s + \left(\frac{\left\langle \hat{X}^2 \right\rangle - \left\langle \hat{X} \right\rangle^2}{2!} \right) s^2 + \left(\frac{\left\langle \hat{X}^3 \right\rangle - 3 \left\langle \hat{X} \right\rangle \left\langle \hat{X}^2 \right\rangle + 2 \left\langle \hat{X} \right\rangle^3}{3!} \right) s^3 + O(s^4) \qquad (1.11)
\end{aligned}$$

となることから、示された。 □

上の関係からわかるように、キュムラント母関数を二階微分することで分散が出てくる。

1.2 大偏差原理

Def: 大偏差原理

確率分布 $P_N(x)$ について、レート関数と呼ばれる関数 $I(x)$ が存在して、

$$\lim_{N \to \infty} -\frac{1}{N} \log P_N(x) = I(x) \tag{1.12}$$

を任意の x に対して満たすとき、大偏差原理が成り立つという。

Thm: ガートナー・エリスの定理

確率変数密度 x に対するスケールされたキュムラント母関数 $q(k)$ が存在し、それが実数 $k \in \mathbb{R}$ で微分可能であるとする。このとき、x は大偏差原理を満たし、そのレート関数は以下のルジャンドル変換で与えられる。

$$I(x) = \sup_k \{kx - q(k)\} \tag{1.13}$$

また、逆ルジャンドル変換により、

$$q(k) = \sup_b \{kb - I(b)\} \tag{1.14}$$

が成り立つ。

Prf
気が向いたら書く。

2　統計力学

2.1　ルジャンドル変換

統計力学の例を考える。あるエネルギー幅に収まる状態密度は、

$$w = \sum_{U-\delta \leq E_i \leq U} \delta(E - E_i) \tag{2.1}$$

である。このとき、ミクロカノニカル分布とは、

$$p_i = \frac{1}{W} \tag{2.2}$$

$$W = \int_0^\infty w \mathrm{d}E \tag{2.3}$$

で与えられる分布である。このとき、

$$S = k \log W \tag{2.4}$$

である。これらを書き換えると、

$$p_i = \exp\left(-\frac{S}{k}\right) = \exp\left(-V\frac{s}{k}\right) \tag{2.5}$$

となる。ただし、s はエントロピー密度。したがって、体積を大きくする極限を考えると、この分布のレート関数は $\frac{s}{k}$ である。
次に、カノニカル分布を考える。カノニカル分布は、

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \tag{2.6}$$

また、分配関数は、

$$Z_{V,N}(\beta) = \int_0^\infty \mathrm{d}E w e^{-\beta E} \tag{2.7}$$

これと、モーメント母関数の定義 (1.1) 式を見比べてみると、分配関数は、w を確率密度とみなしたときの (すなわち、W を確率とみなしたときの)、エネルギーのモーメント母関数になっていることがわかる。[*1]
モーメント母関数が求まったので、キュムラント母関数も求まる。キュムラント母関数の定義 (1.3) 式を見ると、

$$\frac{1}{k}\Phi = \log Z_{V,N}(\beta) \tag{2.8}$$

なる量がキュムラント母関数である。ここで、左辺の k はボルツマン定数、Φ はマシュー関数である。要するに、キュムラント母関数は、完全な熱力学関数に対応する。

また、キュムラント母関数とレート関数はルジャンドル変換によって結ばれているのであった。すなわち、

$$\phi = s - \frac{u}{T} \tag{2.9}$$

である。これは、エントロピーとマシュー関数がルジャンドル変換で結ばれていることをに対応する。

以上より、

モーメント母関数　　キュムラント母関数

$$\begin{tikzcd}
W \arrow[r, "\log"] \arrow[d, leftrightarrow, "\text{ラプラス変換}"'] & S \arrow[d, leftrightarrow, "\text{ルジャンドル変換}"] \\
Z \arrow[r, "\log"] \arrow[d, leftrightarrow, "\text{ラプラス変換}"'] & \Phi \arrow[d, leftrightarrow, "\text{ルジャンドル変換}"] \\
\Xi \arrow[r, "\log"'] & Q
\end{tikzcd}$$

とも書くことができる。

*1 ただし、状態密度が確率分布でないから、本当にモーメント母関数であるとはいえないのだが。

2.2 母関数としての役割

カノニカル分布を考える。カノニカル分布を再掲すると、

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \tag{2.10}$$

である。このとき、モーメント母関数は、

$$M(t) = \sum_i \frac{e^{-(\beta-t)E_i}}{Z(\beta)} \tag{2.11}$$

$$= \frac{Z(\beta-t)}{Z(\beta)} \tag{2.12}$$

とかくことができる。これを用いて、n 次のモーメントは、

$$\langle E^n \rangle = \frac{\partial^n M(t)}{\partial t^n}\Big|_{t=0} \tag{2.13}$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial^n Z(\beta-t)}{\partial t^n}\Big|_{t=0} \tag{2.14}$$

$$= (-1)^n \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial^n Z(\beta-t)}{\partial t^n}\Big|_{t=0} \tag{2.15}$$

$$= (-1)^n \frac{Z^{(n)}(\beta)}{Z(\beta)} \tag{2.16}$$

となる。ここで、$Z^{(n)}(\beta)$ は、n 階微分である。とくに、1 次のモーメントは、

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial Z(\beta-t)}{\partial t}\Big|_{t=0} \tag{2.17}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta) \tag{2.18}$$

となる。

この母関数との関連を見ることで、分配関数から熱力学量が出てくる理由が見えてくる。モーメント母関数を用いて計算したときは最後に $t=0$ としたわけだが、逆に、$\frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)}$ は、はじめから $t=0$ としたモーメント母関数であると考えることができる。すなわち、

$$M(\beta) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \tag{2.19}$$

のように考えることができる。ただし、このときのモーメント関数は、すでに $k=0$ としているので、最後に値を代入する作業は必要ない。また、β 微分に分配関数が巻き込まれないように、分配関数を外に出してから計算する必要がある。すなわち、

$$\sum_i e^{-\beta E_i} = Z(\beta) \tag{2.20}$$

を微分して情報をとりだしてから、分配関数で割ってやるという手順が必要である。このとき、(2.20) 式は、モーメント母関数とみなすことができる。
実際に n 次のモーメントを計算すると、

$$\langle E^n \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial^n Z(\beta)}{\partial \beta^n} \tag{2.21}$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} (-1)^n Z^{(n)}(\beta) \tag{2.22}$$

となる。特に、1 次のモーメントは、

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} \tag{2.23}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta) \tag{2.24}$$

となる。
また、分配関数をモーメント母関数とみなすということは、$\log Z$ をキュムラント母関数とみなすことにもなる。実際、

$$\frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} = \sigma^2(\beta) \tag{2.25}$$

である。((1.8) 式を参照)
このしきは、マシュー関数を用いて書き換えることで、

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} = k\sigma^2 \tag{2.26}$$

となる。これの両辺 β^2 をかけると、

$$\beta^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} = k\beta^2 \sigma^2 = C_V \tag{2.27}$$

となり、比熱が出てくる。[*2]

まとめると、分配関数は、エネルギーのモーメント母関数とみなすことができ、確率分布の情報を取り出すことができるのである。

[*2] この左辺は見慣れないかもしれないが、

$$C(T,V,N) = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \tag{2.28}$$

のマシュー関数版である。実際、

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2} = k^2\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta}\right) \tag{2.29}$$

を用いると、

$$C(T,V,N) = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \tag{2.30}$$

$$= \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\left(\frac{\Phi}{\beta}\right) \tag{2.31}$$

$$= \beta^2\frac{\partial^2\Phi}{\partial\beta^2} \tag{2.32}$$

となる。