統計力学入門

統計力学(statistical mechanics)

- 18世紀に始まった産業革命 (Industrial Revolution)
  - 熱を動力に変える
  - 産業構造を大きく変えた。
- 熱を効率的に動力に変換したい
  - 熱の性質を理解する

- 熱力学(thermodynamics)
  - 熱を効率良く動力に変換する
  - 熱現象の理解が必要
- 統計力学(statistical mechanics)
  - 熱現象を微視的視点から理解する
  - 微視的運動→巨視的観測量
  - 19世紀末に始る。
  - 19世紀には原子の存在は知られていない。

統計力学の対象

- 多体系の平衡状態(equilibrium states)の性質を明らかにすることを目的とする。
- 対象となる系の特徴
  - 構成要素の数が非常に多い(Avogadro数)
  - 微視的(microscopic) 量の測定が事実上困難。
    - 個々の粒子の運動の軌跡
    - 粒子の正確な数など。
  - 時間に依存しない巨視的(macroscopic) 量によって、系の状態が(巨視的に)記述できる。
    - 温度、巨視的体積、圧力、外部磁場、化学組成

- 微視的運動から巨視的平均量を求める。
  - 例えば、気体の運動から、その系の圧力などを求める。
- 平均を求めるので、実際の運動を追う必要はない。
  - むしろ、運動の可能性を調べれば良い。
  - そのため、どのような運動がどのような確率で起こるかを記述する必要が生じる。

統計力学の拡張

- 非平衡系への拡張(緩和過程、化学反応など)
  - 平衡に近い所以外は困難。
- 統計力学の中で使われてきた手法や概念の応用
  - 相転移、対称性の破れ、繰り込み、臨界現象など
- 非物理的対象への拡張
  - 生物・生態：伝染病、食物連鎖、遺伝、進化と絶滅
  - 社会・経済：株価、交通流、人の流れ
  - ネットワーク

小正準集合(Micro-canonical Ensemble)

- 力学と統計力学の関係を調べる
- 孤立した系
  - 粒子数、体積、エネルギーが一定
- 位相空間(phase space)
  - 系の力学状態を一意に示す力学変数が作る空間
  - 点粒子からなる系ならば、位置座標と運動量

$$(q\,,p)$$

    - 粒子数を*N*とすると、6*N*次元空間
  - 系の運動は位相空間内の交わらない軌道

等重率の原理
(Principle of equal *a priori* probability)

- 可能な全ての微視的状態が等確率で実現
  - 小正準集合の場合には、エネルギーが等しい状態
  - 分からないことは分からない

- 系のエネルギー $E \leq H \leq E + \Delta E$
- 対応する位相空間の体積 $W(E, E + \Delta E)$
- 位相空間上の実現確率密度

$$\rho = \frac{1}{W(E, E + \Delta E)}$$

注意：確率と確率密度

- 離散的確率変数の場合
  - ある事象 X が起こる確率　$P(X)$
  - 規格化

$$\sum_X P(X)=1$$

- 連続変数の場合
  - 確率変数が区間　$(x, x+\Delta x)$ にある確率
  - 規格化

$$\rho(x)\Delta x$$

$$\int \mathrm{d}x\, \rho(x)=1$$

- Boltzmann の関係
  - 状態数とエントロピーの関係
- 熱力学関係式

$$S(N,V,E)=k_B \ln W$$

$$dE=TdS-pdV+\mu\, dN$$

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{(N,V)}$$

$$p=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{(E,N)}$$

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

正準集合(Canonical Ensemble)

- 二つのシステムが弱く相互作用している

$$E = E_A + E_B + E_{AB} \approx E_A + E_B = \text{const.}$$

- 二つの系の粒子数及び体積は一定
- 全体を小正準集合として扱う

$$\rho(E) = \rho_A(E_A) \times \rho_B(E_B) = \text{const.}$$
$$E = E_A + E_B$$

- **エネルギーの微小変化**

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}E_A} = 0 = \rho_B(E_B)\frac{\mathrm{d}\rho_A}{\mathrm{d}E_A} + \rho_A(E_A)\frac{\mathrm{d}\rho_B}{\mathrm{d}E_B}\frac{\mathrm{d}E_B}{\mathrm{d}E_A}$$

$$= \rho_B(E_B)\frac{\mathrm{d}\rho_A}{\mathrm{d}E_A} - \rho_A(E_A)\frac{\mathrm{d}\rho_B}{\mathrm{d}E_B}$$

Boltzmann分布

$$\frac{1}{\rho_A(E_A)}\frac{\mathrm{d}\,\rho_A}{\mathrm{d}\,E_A}=\frac{1}{\rho_B(E_B)}\frac{\mathrm{d}\,\rho_B}{\mathrm{d}\,E_B}=\mathrm{const.}$$

$$\rho_i(E_i)=\exp\left[\left(\Psi_i-E_i\right)/\Theta\right]$$

- Ψ_i Helmholtz自由エネルギーに相当
- Θ 温度に相当

Ensembleの考え方

- 平均はensemble平均である。
  - 初期状態の異なる多数の系に関する平均
- 平衡状態：分布の安定
  - 十分な時間の後、初期状態とは無関係に平衡が成り立つ
  - 長時間の挙動は初期状態とは無関係
  - エルゴード性(ergodicity)
- 長時間平均とensemble平均の一致

Boltzmann分布

- Boltzmann分布

$$P(s)=\frac{1}{Z}e^{-\beta E(s)}$$

$$Z=\sum_{\text{全ての配置}} e^{-\beta E(s)}$$

- Z は規格化定数
  - 分配関数(partition function)とも呼ばれる
  - 統計力学の最も基本的な量
  - 基本的平均量は分配関数から導出される

平衡状態のエネルギー

$$
\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \sum E(S)\,P(S) = \sum E(s)\,Z^{-1} e^{-\beta E(s)} \\
&= \frac{1}{Z} \sum \left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \right) e^{-\beta E(s)} = -\frac{1}{Z} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \sum e^{-\beta E(s)} \\
&= -\frac{1}{Z} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} Z = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \ln Z
\end{aligned}
$$

エントロピー

$$
\begin{aligned}
S &= -k_B \sum P(s) \ln P(s) \\
&= -k_b \sum Z^{-1} e^{-\beta E(s)} \ln\left[Z^{-1} e^{-\beta E(s)} \right] \\
&= k_b \sum Z^{-1} e^{-\beta E(s)} \left[\ln Z + \beta E(s) \right] \\
&= k_b \ln Z \, Z^{-1} \sum e^{-\beta E(s)} + k_B \beta \sum E(s) Z^{-1} e^{-\beta E(s)} \\
&= k_B \ln Z + \frac{1}{T} \langle E \rangle
\end{aligned}
$$

- 統計力学では分配関数の計算が基本
- 一般には計算できない
  - 全ての配位に関する和の計算が困難
  - システムサイズの指数関数で状態数が増加
- どうやって計算する
  - 厳密に計算できる系
  - 様々な近似手法
  - シミュレーション技法→Monte Carlo法

厳密解の例：Onsagerの転送行列法

- 1次元Isingスピン系

$$E = -J \sum_t s_t s_{t+1} - mH \sum_t s_t, \quad s_t = \pm 1$$

- J は相互作用の強さ
- m は磁気モーメント
- H は磁場の強さ
- 周期境界

$$s_N = s_0$$

分配関数

$$Z=\sum_{s_0=\pm 1}\sum_{s_1=\pm 1}\cdots\sum_{s_{N-1}=\pm 1}\exp\left[\sum_{j=0}^{N-1}\left(Cs_j+L\,s_j\,s_{j+1}\right)\right]$$

$$C=\beta\,m\,H$$

$$L=\beta\,J$$

- 指数関数中の和が積であることと次式を利用

$$\sum_{j=0}^{N-1}s_j=\frac{1}{2}\sum_{j=0}^{N-1}\left[s_j+s_{j+1}\right]$$

$$Z=\sum_{s_0=\pm 1}\sum_{s_1=\pm 1}\cdots\sum_{s_{N-1}=\pm 1}\prod_{j=0}^{N-1}\exp\left[\frac{C}{2}\left(s_j+s_{j+1}\right)+L\,s_j\,s_{j+1}\right]$$

転送行列(Transfer Matrix)

- 関数U を行列の期待値として定義

$$U(s_j, s_{j+1}) = \exp\left[\frac{C}{2}(s_j + s_{j+1}) + L s_j s_{j+1}\right]$$

$$= \langle s_j | U | s_{j+1} \rangle$$

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$U = \begin{pmatrix} e^{C+L} & e^{-L} \\ e^{-L} & e^{-C+L} \end{pmatrix}$$

横基底ベクトル$\langle i|$を bra
縦基底ベクトル$|i\rangle$を ket
と呼ぶ。

転送行列で分配関数を書く

$$Z=\sum_{s_0=\pm 1}\sum_{s_1=\pm 1}\cdots\sum_{s_{N-1}=\pm 1}U\left(s_0,s_1\right)U\left(s_1,s_1\right)\cdots U\left(s_{N-1},s_0\right)=\mathrm{Tr}\,U^N$$

- 行列のtraceは基底ベクトルによらない。

$$\mathrm{Tr}\,A=\sum_i\langle i|A|i\rangle=\sum_i\sum_j\sum_k\langle i||\tilde{j}\rangle\langle\tilde{j}|A|\tilde{k}\rangle\langle\tilde{k}||i\rangle$$

$$=\sum_j\sum_k\langle\tilde{j}|A|\tilde{k}\rangle\delta_{\tilde{j}\tilde{k}}=\sum_j\langle\tilde{j}|A|\tilde{j}\rangle$$

$$\sum_{s=\pm 1}|s\rangle\langle s|=I$$

- 従ってUを対角化してtraceを計算する。
- U の固有値

$$\lambda_{\pm} = e^{L}\left[\cosh C \pm \left(\sinh^2 C + e^{-L}\right)^{1/2}\right]$$

- $N \gg 1$ であることから、大きいほうの固有値だけで十分

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N \approx \lambda_+^N$$

磁化

$$
\begin{aligned}
M &= \langle Nms \rangle \\
&= m \sum_{s_0=\pm 1} \cdots \sum_{s_{N-1}=\pm 1} \left(\sum_i s_i \right) Z^{-1} \exp\left[-\beta \left(-\frac{1}{2} J \sum_j s_j s_{j+1} - \sum_j mH s_j \right) \right] \\
&= Z^{-1} \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial H} \sum_{s_0=\pm 1} \cdots \sum_{s_{N-1}=\pm 1} e^{-\beta E(s)} \\
&= Z^{-1} \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial H} Z = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = -\frac{\partial F}{\partial H}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
M &= \beta^{-1}\frac{\partial}{\partial H}\ln Z \\
&= \beta^{-1}\frac{\partial}{\partial H} N \ln \lambda_+ \\
&= mN\frac{\partial}{\partial C} e^{L}\left[\cosh C + \left(\sinh^2 C + e^{-L}\right)^{1/2}\right] \\
&= mH\left[\cosh C + \left(\sinh^2 C + e^{-L}\right)^{1/2}\right]^{-1} \\
&\quad \times \left[\sinh C + \left(\sinh^2 C + e^{-L}\right)^{1/2} \cosh C \sinh C\right] \\
&= mH \sinh C \left(\sinh^2 C + e^{-1}\right)^{-1/2}
\end{aligned}
$$

相転移(Phase Transition)

- $H \to 0$ の極限

$$M \to NmC\, e^{2L}\left(1+O\left(C^2\right)\right)$$

- 外部磁場をなくすと、磁化も発生しない
  - 相転移は起こらない！
- 1次元spin系は相転移しない
  - 長距離相関を短距離雑音が壊す
- 相転移は長距離秩序と短距離乱れの競合現象

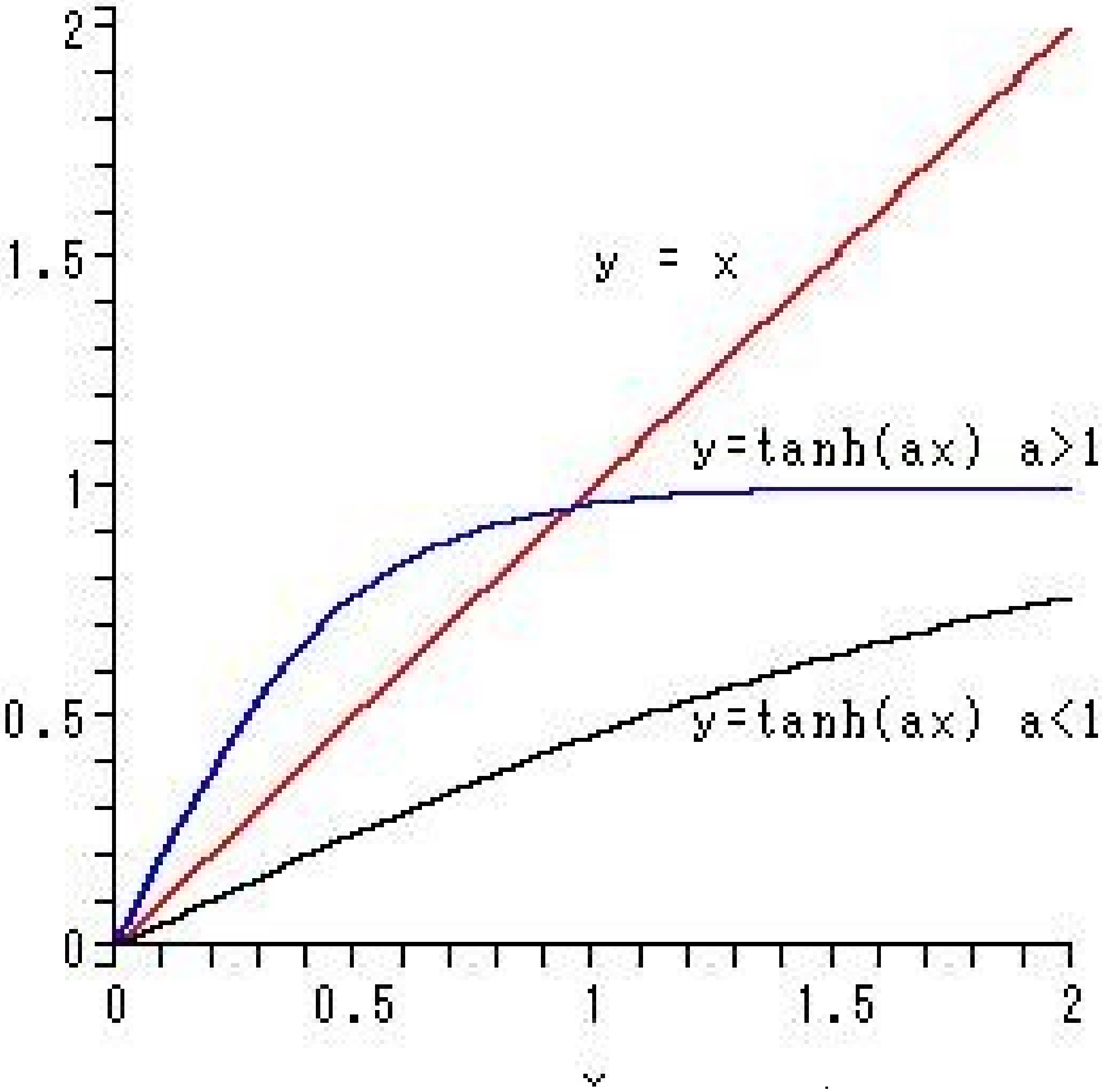
平均場理論(Mean-field Theory)

- 高次元は転送行列法が使えない。
- 各スピンが受ける他のスピンからの影響を平均で置き換える。(Bragg-Willams近似)

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_{\{s\}} \exp\left[\frac{\beta J}{2}\sum_{\langle i,j\rangle} s_i s_j + \beta m H \sum_j s_j\right] \\
&\approx \sum_{\{s\}} \exp\left[\beta J z \sum_j s_j \langle s\rangle + \beta m H \sum_j s_j\right] \\
&= \prod 2\cosh\left[\beta J s\langle s\rangle + \beta m H\right] \\
&= 2^N \cosh^N\left[\beta J s\langle s\rangle + \beta m H\right]
\end{aligned}
$$

$$\langle s \rangle = \frac{1}{Nm\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = \cosh\left[\beta Jz \langle s \rangle + \beta mH\right]$$

- **自己無撞着**(self-consistent)**に** $\langle s \rangle$**を求める**
  - **両辺で不整合が生じないように解を求める**
- $\beta Jz > 1$ **の時、自発磁化が発生**


y = x
y=tanh(ax) a>1
y=tanh(ax) a<1
2
1.5
1
0.5
0
0
0.5
1
1.5
2

相転移(Phase Transition)

- 転移温度で系の巨視的性質が変わる
- 巨視的数の要素の協同現象(Cooperative Phenomena)
- 対称性の変化を伴う
- 比熱などの異常を示す
- 相転移を特徴付ける量は系の詳細に依存せず、次元などで決まる(Universality)