統計物理学：最終回

福島孝治

東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻 相関基礎科学系

2006 年 1 月 27 日 東京大学駒場キャンパス

Outline

1. はじめに
   - 統計力学の手続き
   - 統計力学のまとめ
   - 今日のおはなし
2. 今日のお話

統計力学の手続き (1)

STEP 1 **解析したい (物理) 現象のモデル化**

1. **ミクロな状態 X の設定**

   e.g. …
   - 液体・気体の物理 :原子分子の位置と運動量 $X = \{x_i, p_i\}$
   - 磁性体の場合：磁気モーメントの大きさ $X = \{S_i\}$

2. **それぞれのミクロな状態に対するエネルギー $E(X)$ の具体的な関数**
   - なんとかポテンシャルとか… 例えば,

$$\mathcal{H}(\{x_i, p_i\}) = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{\langle ij \rangle} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |x_i - x_j|} + \dots$$

STEP 2 確率分布の導入

- 温度 T でのカノニカル分布： ミクロな状態 X_i が実現する確率

$$P(X_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(X_i)}{k_B T}\right)$$

STEP 3 物理量の計算

- 物理量 $A(X_i)$ は確率が与えられた元での期待値として計算される．

$$\langle A \rangle = \sum_{i \in \text{全てのミクロな状態}} A(X_i) P(X_i)$$

e.g.

先の例で全運動エネルギーを計算したいとき

$$\left\langle \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m}\right)\right\rangle = \int x_1 \cdots x_N \int p_1 \cdots p_N \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m}\right) P(\{x_i, p_i\})$$

統計力学の要点

- ミクロとマクロを繋ぐ

$$\text{ミクロな状態}\,X \Longrightarrow \text{確率}\,P(X) \Longrightarrow \text{マクロな物理量}\,\langle A\rangle$$

- 確率 $P(X)$ はどうあるべきか?　　講義の前半の部分
  - カノニカル分布，ボルツマンのエントロピー，温度
  - グランドカノニカル分布，化学ポテンシャル
- ミクロな X からどんなマクロが予言できるか?　　講義の後半部分
  - 理想気体
  - 二準位系
  - 調和振動子系
  - 強磁性模型 (平均場近似)

統計力学FAQ

- Q：いきなり分配関数?なぜ分配関数?
  - A1：熱力学との対応関係があり，熱力学関数と関係があるから.
  - A2：多くの場合は，分配関数 $Z(T)$ の計算をしておけば，その log 微分から物理量の期待値は得られる．e.g. $E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z$
- Q:問題は分配関数が計算できるか???，期待値は計算できるか???
  - できる： 相互作用がない系 (理想気体，調和振動子系，二準位系...)
  - 一般に難しい：相互作用のある系 (状態を指定する変数が絡み合っている．)
    1. がんばってする：厳密に計算する
    2. サボりながらする： 平均場近似等の近似計算 (e.g. 強磁性の計算)
       他にもいろいろある.
    3. 計算機にさせる： 数値計算 (**モンテカルロ法とかいろいろある**)

今日話そうと考えたこと...

1. 従来の (古典) 統計力学の例題
   - Debye の固体比熱の問題
   - 不完全気体の問題
   - 黒体輻射
2. 量子統計力学
   - 理想気体の統計性
     - フェルミガス，フェルミ縮退
     - ボーズガス，ボーズ・アインシュタイン凝縮
3. 時間依存した統計力学，非平衡現象
   - ブラウン運動，ランジュバン方程式,... 輸送現象
4. 多体問題
   - 相関 (相互作用) の強い系... くりこみ群
5. (最近の) 物理以外の応用 ： 情報理論，経済学

パズルを統計力学で解いてみる

次の基礎科学科学科公開のネタ!?

1. エントロピーを減らすことで，答えを浮かびあがらせる術
2. 数値計算で平均値を計算する術

今日のパズル：クイーン問題

N クイーン問題とは

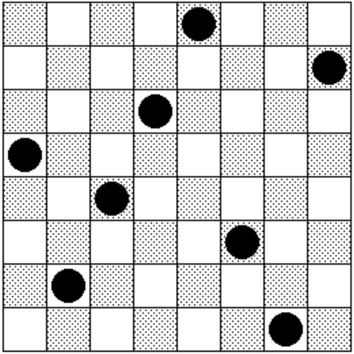
$N \times N$ のチェスボード上に N 個のクイーンをお互いに攻撃しないように配置せよ.

満たすべき条件：

- 各行には 1 つだけクイーン
- 各列にも 1 つだけクイーン
- 斜めには高々 1 つのクイーン
- 全部で N 個のクイーンを配置

配置は何通りあるか?

数え上げは $N = 22$ くらいが限界.



8 クイーン問題の解の例.
全部で **92** 個. Gauss が間違えたらしい.

パズルの持つ難しさ

- 一般的な性質 (最適化問題の持つ)
  - 「答えを見付けよ」と言われると難しい.
  - 「これが答えか?」と問われると判断は簡単.
- 広く制約充足問題と呼ばれる問題群
  - 多くの変数と多くの満たすべき条件
  - そもそも "答え" があるかどうかは不明
  - 正解のすぐ近くの不正解が非常にたくさんある場合が多い.
- 膨大な組合せの中から少ない数の正解を見付けるのが難しい.
  - シラミ潰しをするには，いやになるほど数が多い
  - 適当に探すにしては，なかなか見付からない.

例えば，クラスのグループ替え問題

問題

36 人のクラスを 6 人ずつの 6 グループに分割しよう．

- 生徒をいしころだと思うと，とても簡単
    - 適当に 6 人ずつに分ければよい．
    - 満たすべき条件 (6 人ずつ) はほとんど無いに等しい．
- ところが，生徒はいしころではない．当り前!
    - A 君は B ちゃんが好き．B ちゃんは C 君が嫌い．C 君は A 君が好き..
      人間関係は簡単ではない．
    - 人間関係が複雑であればある程，条件が多い．
    - みんなが満足できるような，グループ分けはないことはすぐに起こる．
    - みんなが少しがまんして，全体として，そこそこよい解を見付けよう．

物理の問題として

- スピングラスの物理　　スピン配位
  - 強磁性と反強磁性がごちゃごちゃに混ざっている磁性体
  - 自然界に存在するランダムだけど不思議な秩序を持っているシステム
- ニューラルネットワークの一部 (連想記憶のモデル)　　ニューロンの発火パターン
  - 複雑な条件関係 (ネットワーク) を利用して，沢山の記憶パターンを安定化する仕組み
- タンパク質の折りたたみ問題　　タンパク質の形
  - 沢山安定な構造がありそうなのに，どうしてネイティブ構造にすばやく折り畳めるのか？

フラストレーションの物理　たくさんの制約条件を抱えて,「あっちをたてれば，こっちがたたない」状況の解析.

クイーン問題の統計力学的定式化

ミクロな状態

各マスメにクイーンの占有を表す変数 S_i $(i = 1, 2, \cdots, N^2)$

$$S_i = \begin{cases} 0 & \text{いない} \\ 1 & \text{いる} \end{cases}$$

エネルギー関数

$$\begin{aligned} E(\{S_i\}) &= \sum_{\text{columns } c} \left(\sum_{i \in c} S_i - 1 \right)^2 + \sum_{\text{rows } r} \left(\sum_{i \in r} S_i - 1 \right)^2 \\ &+ \sum_{\text{diagonals } d} \left(\sum_{i \in d} S_i - 1 \right)^2 \times \left(1 - \delta_{\sum_{i \in d} S_i, 0} \right), \end{aligned}$$

クイーン問題の解 $E(\S_i\}) = 0$ なる $\{S_i\}$ の組 $\Longrightarrow$ 最低エネルギー状態

- $W(E)$ をエネルギー E の状態数とする．
- わかっていること:すべての状態数は 2^N 個.

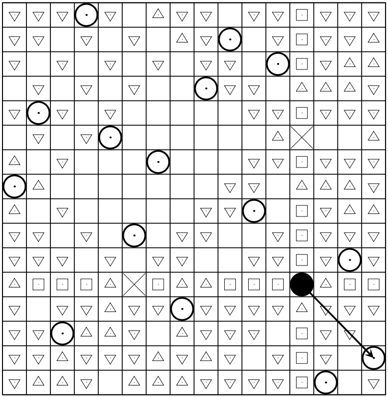
$$\sum_E W(E) = 2^N$$

- 知りたいこと:最低エネルギ状態の個数

$$W(0) = 2^N - \sum_{E \neq 0} W(E)$$

- なんだか，二準位系と似ている?

16 クイーンの惜しい解の例 ($E = 1$)



この配位から、クイーンの一こまずつ動かすには，解には一度エネルギーを上げる必要がある．

二準位系：復習

- 全ての状態数：2^N

  $\Longleftarrow$ エネルギー高いのから低いのまで全部あわせて．
- 最低エネルギー：$E_{\mathrm{min}} = -NH$

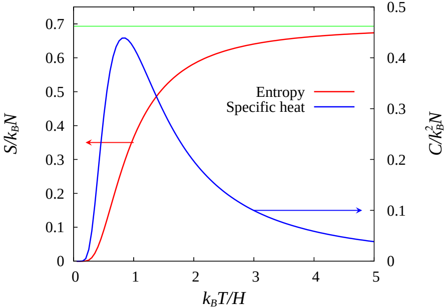
  $\Longleftarrow$ 全てのスピンが磁場の方向に揃っている
- その状態数：“1”

  結果として，エントロピー $S(E_{\mathrm{min}}) = k_B \log W(E_{\mathrm{min}}) = k_B \log 1 = 0$

  $\Longrightarrow$ このままでは問題の読みかえに過ぎない (いいことない)．

“1” を知らずに，“1” と知ることができるか?

エントロピーを知らずに，エントロピーを知るには... 比熱です．



比熱からエントロピーへ

- 両者の関係：$\boxed{\frac{d}{dT}S = \frac{C}{T}}$

$$\frac{d}{dT}S = \frac{d}{dT}\left(\frac{E-F}{T}\right) = \frac{1}{T}\frac{dE}{dT} - \frac{E}{T^2} - \frac{d\beta}{dT}\frac{d}{d\beta}(\beta F) = \frac{C}{T}$$

$$\left(C = \frac{d}{dT}E, \quad \beta F = -\log Z, \quad -\frac{d}{d\beta}\log Z = E\right)$$

- 積分する

$$S(T) - S(\infty) = \int_{\infty}^{T} dT' \frac{C(T')}{T'}, \qquad S(\infty) = 2^N$$

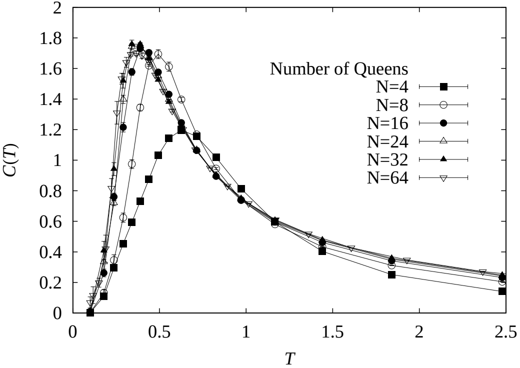
- 指数関数

$$W(E_{\mathrm{min}}) = \lim_{T\to 0} e^{S(T)/k_B}$$

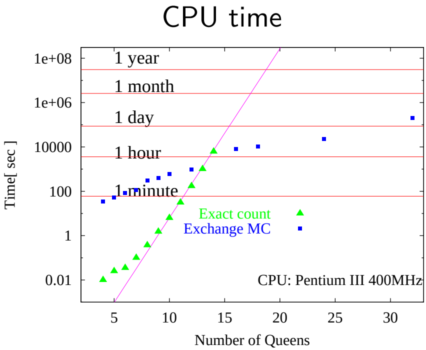
N クイーン問題の比熱

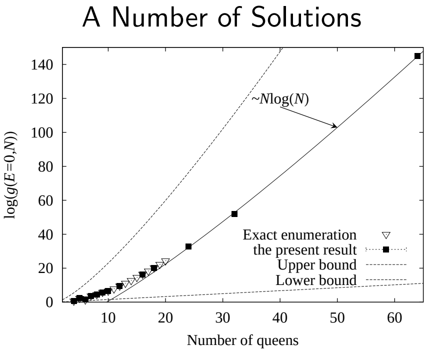
- 比熱が求まればよい.
  - (統計) 物理っぽい量
  - 状態を数え挙げているわけではない.

比熱の温度依存性(計算はモンテカルロ法)



"最適解" と" 解の個数"





厳密数え上げ $N = 16$: 14772512, $\Longleftrightarrow$ 我々の評価：$1.46(5) \times 10^7$.

N の大きな極限の漸近形 (厳密な上限や下限ではない!) は、

$$\log W(E = 0, N) = 0.593(8) N \log N + 13.1(9) \Longrightarrow \# \sim N^{\alpha N}.$$

まとめ

- 比熱がわかれば，解の個数がわかる．
  - こんな感覚は応用数学の人にはないだろう．
  - 物理を知っている人には常識
    - 実験でエントロピーを計算する際の常套手段
- パズルを解く難しさは，比熱の形に関係しているか?な?
  - それは今でもわかっていない．
- 物理の問題として，解の個数が分って嬉しいことは... それほどない?
  - 物理としての面白さは他にある．
  - 道具としての物理

モンテカルロ法の目的

- d 次元空間の点 $\mathbf{X} = (x_1, x_2, \cdots, x_d)$ の従う確率分布 $P(\mathbf{X})$ が与えられている.
  1. 確率分布 $P(\mathbf{X})$ に従う様に，点 $\mathbf{X}$ を**サンプリング**,
  $$\{\mathbf{X}^{(i)}\} = \{\mathbf{X}^{(1)}, \mathbf{X}^{(2)}, \cdots, \mathbf{X}^{(M)}\}.$$
     - 確率分布 $P(\mathbf{X})$ の逆関数は求めることはできないとする.
  2. $\mathbf{X}$の関数 $A(\mathbf{X})$ の確率分布 $P(\mathbf{X})$ についての**期待値の計算**
  $$\langle A \rangle = \int_D A(\mathbf{X}) P(\mathbf{X}) d\mathbf{X} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} A(\mathbf{X}^{(i)}).$$

メトロポリスのモンテカルロ法

- 確率過程を用いて，逐次的に点列 $\mathbf{X}$ を生成する．
  - マルコフ連鎖：直前の点 $\mathbf{X}^{(t-1)}$ のみから新しい点 $\mathbf{X}^{(t)}$ を決定する．

$$\mathbf{X}^{(t-1)} \to \mathbf{X}^{(t)} \to \mathbf{X}^{(t+1)} \to \cdots \quad : \text{定常分布が } P(\mathbf{X}) \text{ となるように...}$$

  - **モンテカルロ法の原理**：遷移確率 $W(\mathbf{X} \to \mathbf{X}')$ の満たすべき必要条件

(A) 詳細つり合いの条件　遷移確率の関係式

$$P(\mathbf{X})W(\mathbf{X} \to \mathbf{X}') = P(\mathbf{X}')W(\mathbf{X}' \to \mathbf{X})$$

(B) エルゴード条件　任意の 2 つの点 $\mathbf{X}$ と $\mathbf{X}'$ の遷移確率がゼロでないか，**有限個**のゼロでない遷移確率の積で表される．

$\Longrightarrow$ どんな初期条件からでも，**唯一つの定常分布**に収束する．

遷移確率のいろいろ

- 遷移確率の満たすべき (必要) 条件は緩くて，一意的には決定できない．
  - 点**X**の各成分 x_i が離散的な多値 $(\{\alpha_i^\mu, \mu = 1, \cdots, A_i\})$ をとる場合:
  - 遷移は，**ある成分**x_i の値を更新する状況を考える．
    現在の状態$\mathbf{X} = (x_1, \cdots, x_d) \to$ 新しいの状態$\mathbf{X}_\mu = (x_1, \cdots, \alpha_i^\mu, \cdots, x_d)$,

  メトロポリス型 : あらかじめ新しい値 α_μ をどれかに選択.

$$W_{\mathrm{Metropolis}}(\mathbf{X} \to \mathbf{X}_\mu) = \min\left(1, \frac{P(\mathbf{X}_\mu)}{P(\mathbf{X})}\right) \tag{1}$$

  熱浴法，ギブスサンプラー 取り得る新しい値は A_i とおりある.

$$W_{\mathrm{heatbath}}(\mathbf{X} \to \mathbf{X}_\mu) = \frac{P(\mathbf{X}_\mu)}{\sum_\mu P(\mathbf{X}_\mu)} \tag{2}$$

- 各成分 x_i を一つずつ更新する限り，エルゴート条件は満たされることが多い.
- 連続変数の場合も新しい候補を離散化することで一般化は可能

メトロポリス・アルゴリズム

ステップ 0： 初期条件を適当に選ぶ： $\mathbf{X}^{(0)}$

ステップ 1： 現在の点 $\mathbf{X}^{(t)}$ からランダムに変化させた新しい候補点 $\mathbf{X}'$ を生成.

ステップ 2： 遷移確率 $P(\mathbf{X}')/P(\mathbf{X}^{(t)})$ を計算

ステップ 3: 一様乱数 $r \in [0,1]$ を生成し，以下のように次の状態 $X^{(t+1)}$ を決める;

$$X^{(t+1)} = \begin{cases} X' & \text{if } r \leq P(X')/P(X^{(t)}) \\ X^{(t)} & \text{otherwise} \end{cases} \tag{3}$$

ステップ 4： ステップ 1 へ戻り，繰り返す.

ステップ 1 から 4 までの試行を 1 モンテカルロステップと呼ぶことにする.

モンテカルロ法の統計物理における特徴

1. 大自由度確率分布からのサンプリングと期待値 (平均値) の評価
   - 統計科学等の多くの分野と共有する点
   - よい点
     - 近似が無い：平均場近似、摂動展開法等の摂動的なアプローチとは対照的
   - 悪い点
     - 有限サイズ系でしか計算できない
2. シミュレーションとしての観点
   - 自然の摸写:
     - 自然界で起きていることを計算機の中でつくってみる
     - モデル化の妥当性
   - 計算機実験：
     - 実験室では実現できない実験をやってみる
     - 実験室で観測できない、あるいは観測が難しい量を計算
   - 『見てみること』へのあこがれ → 理解の手がかりになる