統計力学と統計学の
似ている点と異なる点

統計力学を習ったことがない人に統計力学の基本を説明し、
統計学と似ている点と異なる点を説明します。

統計力学を習った人が読んでもかまいませんが
講義のまとめが復習されているだけです。

渡辺澄夫
東京工業大学

１　統計力学の基本

統計力学において「ハミルトン関数から諸量の平均値を算出する」手続きを説明する。

N 粒子数
n モル数
k ボルツマン定数
R 気体定数

R=k×（1モルの粒子数）

アボガドロ数という

粒子の質量は1とする。

ハミルトン関数とは

質点 N 個の位置 x={ x_i } と運動量 p={ p_i } が与えられたときのシステム（系）のハミルトン関数が H(x,p) で与えられているとする。

古典力学では時間を t とするときの系の時間発展は、次のハミルトン方程式で与えられることが知られている。

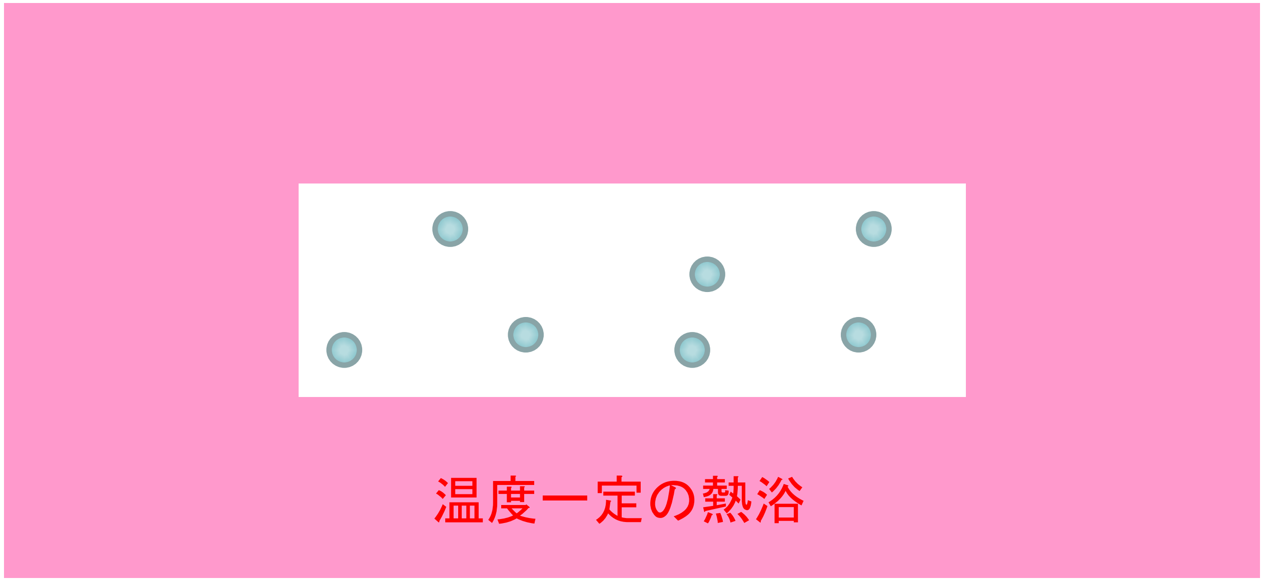
$$dx_i/dt = \partial H/\partial p_i$$

$$dp_i/dt = -\partial H/\partial x_i$$

ハミルトン関数は H(x,p) ＝運動エネルギー＋相互作用のエネルギーで与えられると考えてよい（系の全エネルギー）。

このように時間発展が定められた系が「温度一定の熱浴の中の平衡状態」にあるときの物理学的な挙動を調べるための基礎理論が統計力学である。

温度一定の熱浴



「温度一定の熱浴」とは、次ページのボルツマン分布で定義されるもののこと。

目標:　ハミルトン関数が与えられた系が温度一定の熱浴の中にあるとき
その系の熱力学的な諸量が従う法則を導出したい。

（例）体積V、圧力P、エントロピーS、自由エネルギーF、比熱C・・・
などの平均値。また外界から操作できるものの微係数。

ボルツマン分布の定義

定義. 系が逆温度 β の熱浴の平衡状態 ($\beta=1/(kT)$) にあるとは
確率変数 (X,P) の密度関数が

$$\mathrm{Prob}(x,p) = (1/Z)\ \exp(-\beta H(x,p))$$

であることと定義する。この分布をボルツマン分布という。また

$$Z = \iint \exp(-\beta H(x,p))\, dxdp$$

を分配関数という。Zは(β, P,V,外場) などの関数である。

注意. 平衡状態は実際は確率分布とは限らないが、統計力学による理論導出
では確率分布であると考えて計算することで正しい結果が得られる。
平衡状態では、系の全エネルギーも確率変数であり一定ではない
(外界とのエネルギーのやり取りは行われている)。

注意. 温度は物理量ではない。温度はボルツマン分布を特徴づける
パラメータである。物理量を計測することで間接的に推測できる。

ボルツマン分布と平均

分配関数の定義　$Z = \iint \exp(-\beta H(x,p))\, dxdp$

H(x,p) がある変数 α の関数であるときを考える。H=H(x,p,α)。このとき

$$(\partial/\partial \alpha)(-\log Z) = \frac{\iint (\partial/\partial \alpha)(\beta H(x,p,\alpha)) \exp(-\beta H(x,p,\alpha))\, dxdp}{\iint \exp(-\beta H(x,p,\alpha))\, dxdpx}$$

$$= \beta\, E[(\partial/\partial \alpha) H(x,p,\alpha)]$$

→ - log Z を微分するとハミルトン関数の微分の平均値が得られる。

→ αを変化させたときのハミルトン関数の変化量の平均を
計算することができる。

統計力学の法則

逆温度βの平衡状態では、次の手順で諸量の平均値が得られる。

自由エネルギー	$F = -(1/\beta)\log Z$
エネルギー	$E=(\partial/\partial\beta)(\log Z)$
圧力	$P= -\partial F/\partial V$
エントロピー	$S= -(\partial F/\partial T)$
内部エネルギー	$U= T^2(\partial/\partial T)(k \log Z)$
比熱（体積一定）	$C_V=(\partial/\partial T) U$

いったん log Z が得られると、その他の値は熱力学の関係を用いて
計算することができる。これらの中には実験と比較できるものがある。

log Z の何かによる微分で与えられる量は log Z の定数分には依存しない。
外界から制御できる変数があるときには、その変数で微分することで
微係数が得られる。それは実験での計測値と比較できることが多い。

例： 自由粒子 N 個（Nk=nR）

ハミルトン関数 $H(x,p) = \Sigma_i p_i^2/2$ の粒子（自由粒子）が $[-L,L]^3$ 内にある。

$$Z = \int_{-L}^{L} \int \exp(-\beta \Sigma_i p_i^2/2)\, \Pi_i dx_i dp_i \;/\; N!$$

【粒子非同一性から N! でわる】と説明されるが割ることが必要ではない。

$$= (2L)^{3N} (2\pi/\beta)^{3N/2} / N! = V^N (2\pi/\beta)^{3N/2} / N!$$

従って $\log Z = N \log V - (3N/2) \log (\beta/2\pi) - \log N!$ より

$$F = -(1/\beta) \log Z = -kT \log Z$$

圧力、内部エネルギー、定積比熱は、定数の関係式 Nk=nRを用いると

$$P = -\partial F/\partial V = n/(\beta V) \rightarrow PV = NkT = nRT$$ ：状態方程式

$$U = T^2 (\partial/\partial T)(k \log Z) = (3N/2) kT = (3/2)RT$$

$$C_V = (\partial/\partial T) U = 3Nk/2 = (3R)/2$$

これらを実験と比較する。

自然科学としての統計力学

実際の粒子は自由運動ではなく、相互作用を持っている。
相互作用の形状や大きさがわからないときには次のようにする。

対象とする系が物理的にどのようなものであるかを考察する。

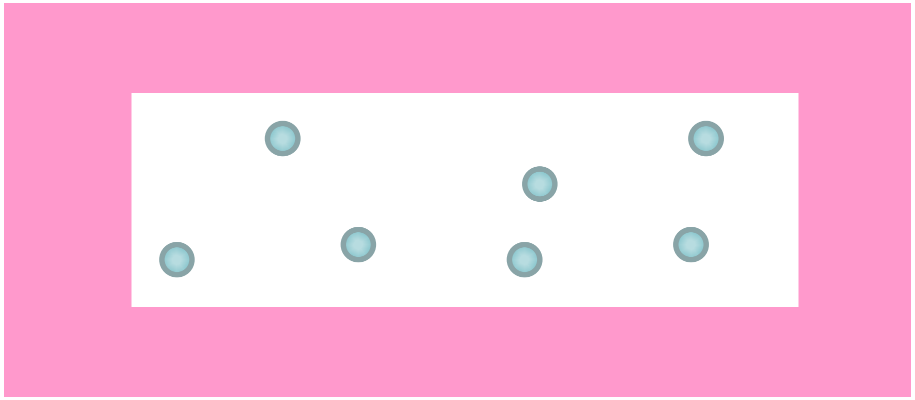
ある関数 $U(x)$ を用いてハミルトン関数を
$H(x,p) = \Sigma_i\, p_i^2/2 + U(x)$
と設定する。

統計力学の手順に従ってたとえば比熱を計算する。あるいは相転移点を求める。

物理実験を行って比熱や相転移点を計測

理論と実験が一致するか を見て考察の正しさを検討

例:　粒子 n 個



気体が自由な粒子からなるとしよう。

→　ハミルトン関数は $H(x,p) = \Sigma_i \, p_i^2/2$

→　比熱は　3R/2 であるはず。相転移はない。

if　(実験==理論) ハミルトン関数はおそらく正しい。

else 自由な粒子ではない。相互作用を入れて理論を再構築。

分配関数の計算は　容易にできるわけではない。

(1) ハミルトン関数が与えられたとき、温度一定の熱浴の中にある系の物理量の平均値を理論的に求めるためには分配関数を計算すればよい。粒子数 N →∞の極限をとる。

(2) しかしながら、特別な場合（自由粒子、一次元スピン系など）を除いて分配関数を厳密に求めることは容易ではない。

(3) 特に相転移を持つような系で分配関数を計算することは困難を極める。

(4)「ある量が計算できれば、それで物理現象が理解できる」というときには、その量は簡単には計算できないことが普通であり、むしろ、その物理現象の本質を洞察することで得られる新しい数学的な概念と方法によってその量が計算できるようになる。

(5) 平衡状態をどこまでも解析していくと現代数学の多くの概念が現れてくる。例：C*環の表現論、富田竹崎理論、ジョーンズ多項式、繰り込み理論・・・。

(6) 一方で、分配関数の計算ができなければ、学部3年の必修科目「統計力学」の単位が取れない。したがって「現代数学を究めなくては物理学科を卒業できない」（冗談です）。

確率変数を持つハミルトン関数と統計学

ハミルトン関数が確率変数を含むとき、ランダムハミルトニアンと呼ばれます。その状況が統計学と非常に似ています。

マイナス対数尤度関数をランダムハミルトニアンであると考えると両者のつながりが理解できると思います。

ハミルトン関数が確率変数を持つ場合

$J=\{J_{ij}\}$ がある確率分布 q(J) に従う確率変数であるとする。

質点 N 個の位置 $x=\{x_i\}$ と運動量 $p=\{p_i\}$ が与えられたときのハミルトン関数が

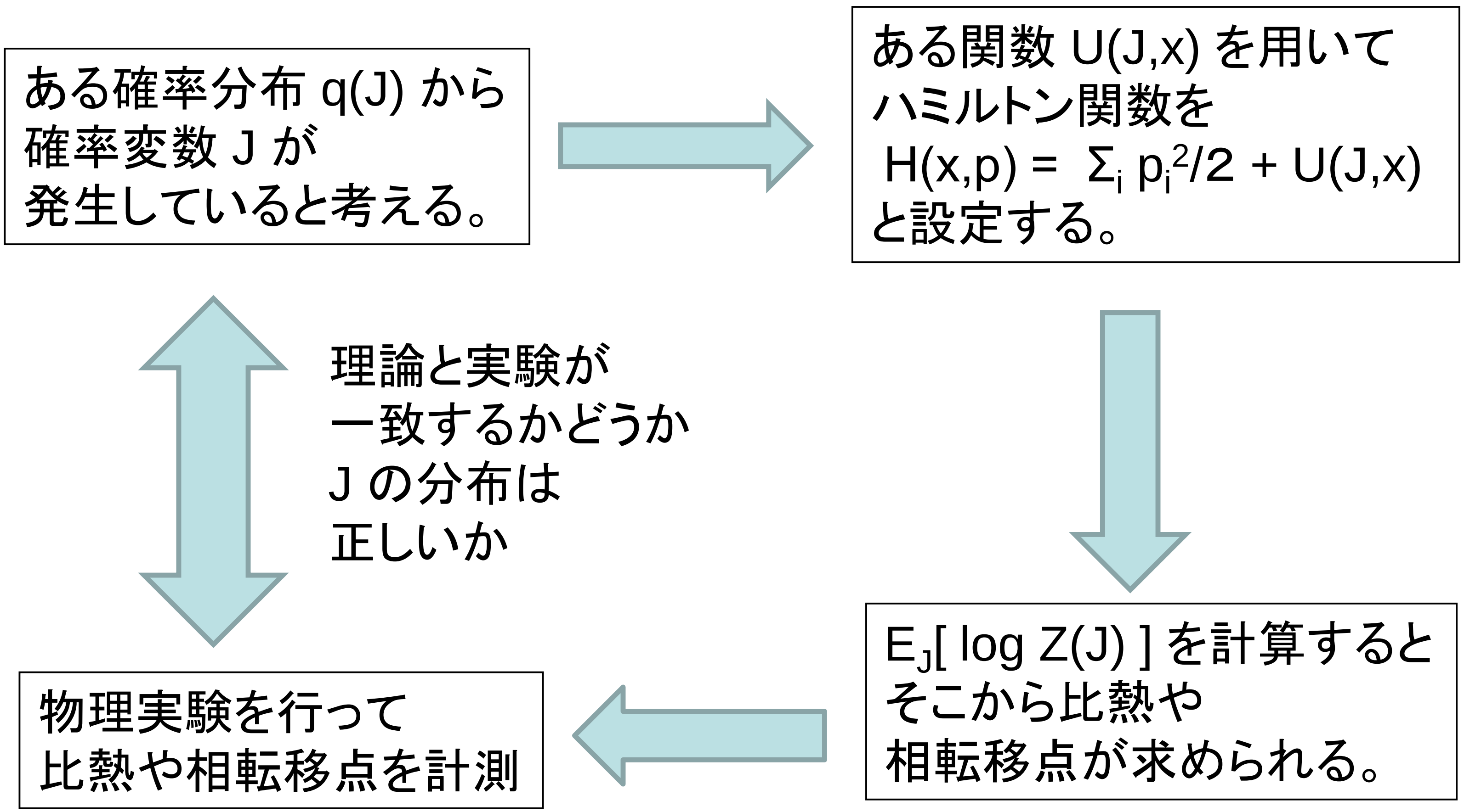
$$H(x,p|J) = \Sigma_i p_i^2/2 + \Sigma J_{ij} x_i x_j$$

である系を考える。分配関数やすべての量は J の確率的変動により確率変数になる。Z= Z(J)。この場合には J についての平均を取り $E_J[\log Z(J)]$ から熱力学的諸量の平均値を求めることができる。

例: 金属に不純物が混入するとき、その混入のしかたがランダムであるとすると、金属のハミルトン関数に確率変数が含まれる（ガラスの理論）。

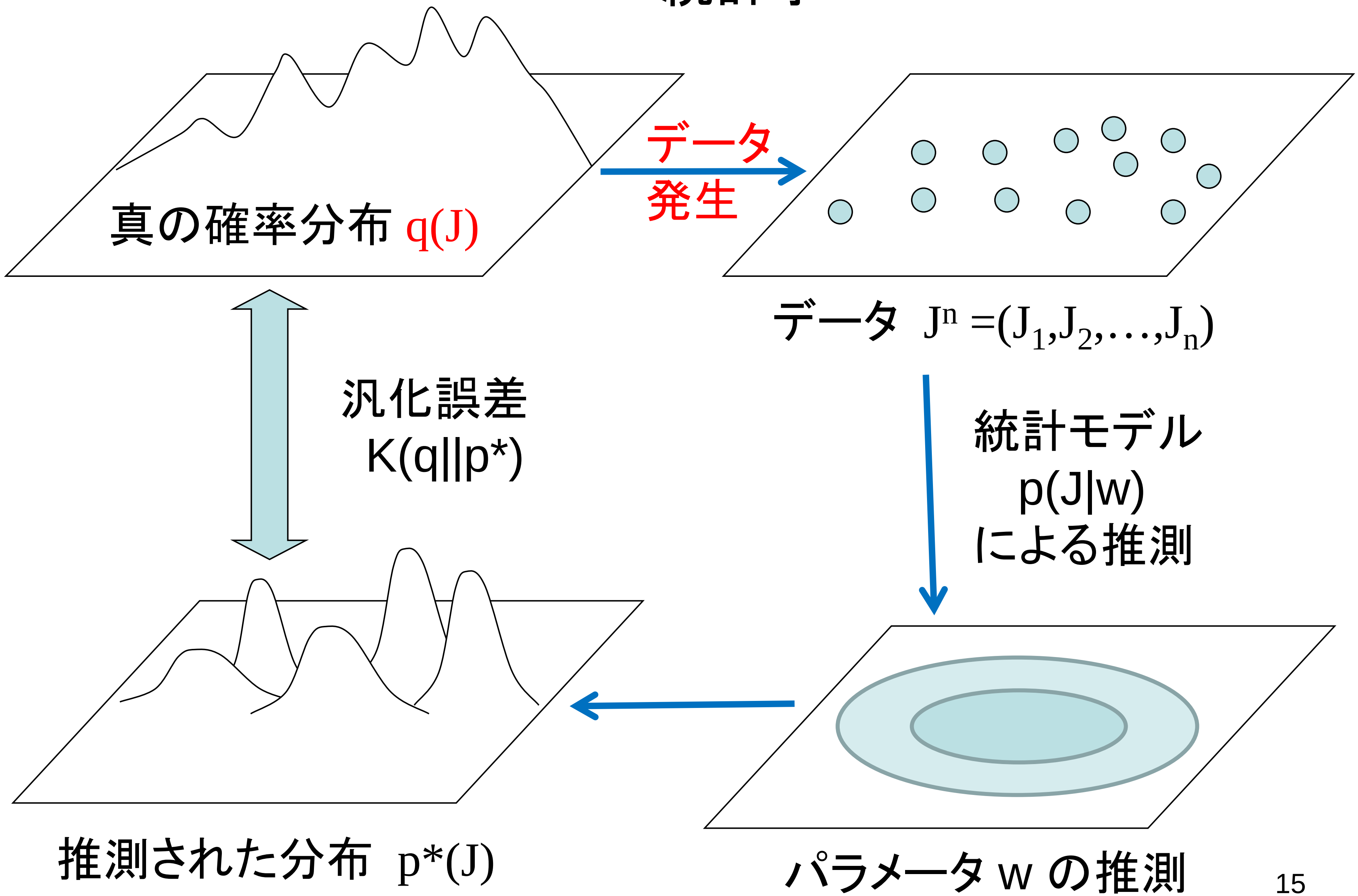
注意: ハミルトン関数は確率過程である。ボルツマン分布は、確率密度関数に値をとる確率変数であり、物理量の平均値を求めるには2重の平均が必要になる。

自然科学としての統計力学



物理学では実験と比較できる量を算出しますが、真の分布 q(J) を推定することが目標になることはないようです。

統計学



真の確率分布 q(J)
データ
発生
データ J^n =(J_1,J_2,…,J_n)
汎化誤差
K(q||p*)
統計モデル
p(J|w)
による推測
推測された分布 p*(J)
パラメータ w の推測

統計学

未知の確率分布 q(J) から確率変数 $J_1,J_2,\ldots,J_n$ が発生していると考える。

パラメータ w を持つJ の確率密度 p(J|w) を用いてハミルトン関数を

$$H(w) = - \Sigma_i \log p(J_i|w)$$

と設定する。

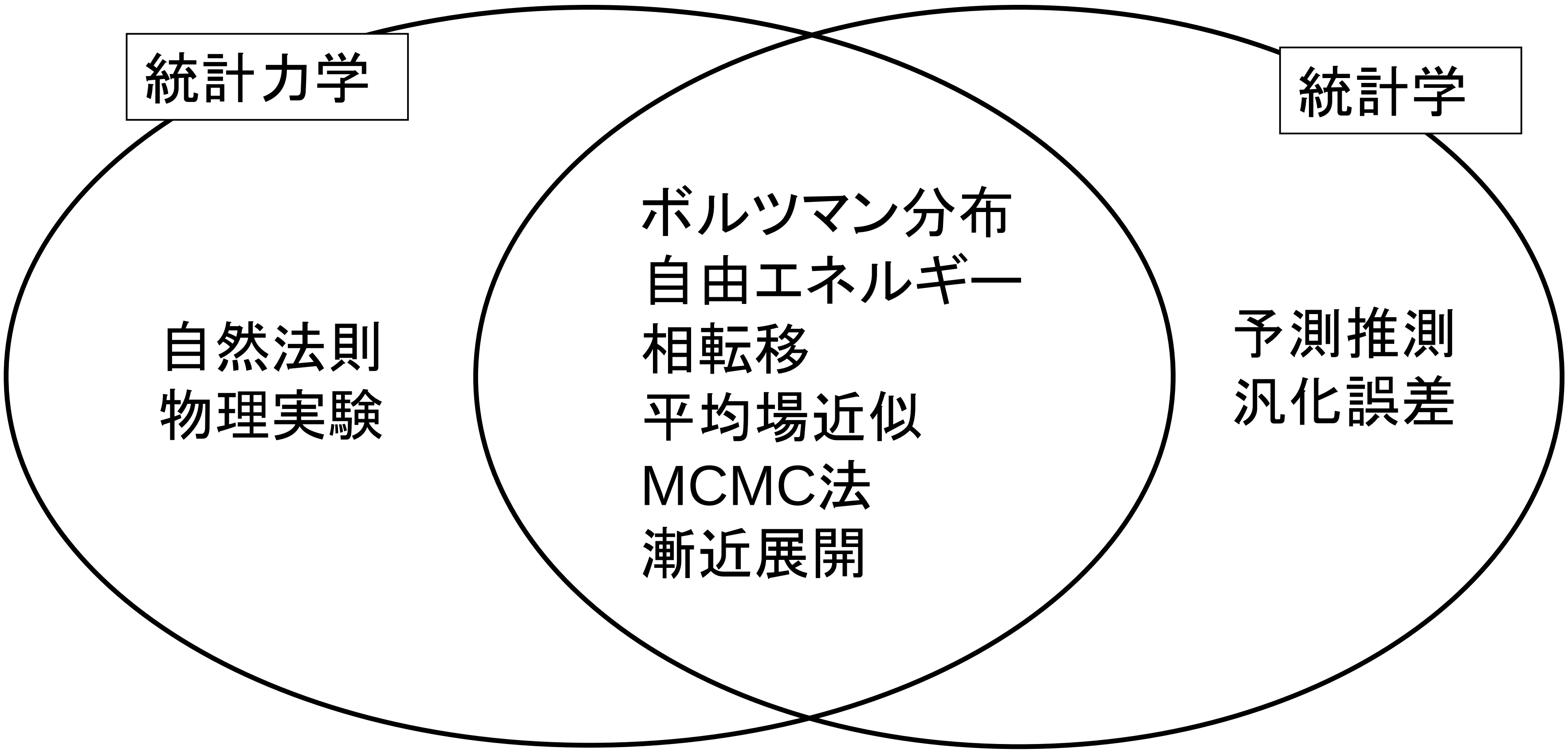
ボルツマン分布は事後分布である。log Z(J) は対数周辺尤度である。p(J|w) を事後分布で平均したものが予測分布。

予測分布は q(J) の推測を与えている。
学習誤差と汎化誤差の差を推測する。

q(J) の推測として予測分布はどのくらい正しいか

統計学では真の分布 q(J) を推定するために、ハミルトン関数としてマイナス対数尤度関数を採用してボルツマン分布を作ります。

統計力学と統計学



何を目標とするか、計測できるものが何か、に応じて異なる