

統計力学 A2022-9 (12月13日分) : アンケートと回答

鞍点法がすばやく使われてついていけなくなりかけたので、復習がんばります。

講義メモの最後のページを参照してください。「積分する代わりに被積分関数の指数関数の肩で最大値をとる」という手続きです。手続きさえ理解できれば、計算はすぐにできます。

前回の授業で、 $-f_x x_n$ の項がマイナスなのが分からなかったが、今日の授業で自分の誤解の理由が分かりました。「ハミルトニアンがエネルギーなのだから、ばねを引き延ばせばばねの内部エネルギーは増えるはずだからハミルトニアンも増える。なら、その項はマイナスではなくプラスなんじゃ」と思っていたのですが、そもそもあの設定でのハミルトニアンはばねの内部エネルギーではなかったからだということでした。

ああ、これも外力と復元力の差の一つですね。混乱するところだと思います。

なぜ rN を固定するのではなく xN のみ固定して y, z 方向は動いても良い設定なのか疑問に思いました。

口でさらっといったのですが、すぐに計算できるような設定にしました。(設定は自由なので。) 端を完全に止めた設定の方がより物理的で、その場合も議論できるのですが、余分な手間が増えるので避けました。

F がエンタルピー、 F チルダがヘルムホルツの自由エネルギーにあたるという話ですよ？ エンタルピーをきちんと理解したいと思いました。

F も \tilde{F} も自由エネルギーです。外力との相互作用を含まないハミルトニアンの期待値 E_0 が内部エネルギーで、外力との相互作用を含むハミルトニアンの期待値 E がエンタルピーです。(気体液体系の言葉を使うと、 F はヘルムホルツの自由エネルギーで、 \tilde{F} はギブスの自由エネルギーになります。)

ギブスの自由エネルギーも熱力学できちんと理解して、また統計力学で理解したいなと思いました。ちなみに「2つの自由エネルギーの違いを理解しましたか？」とのことですが、エンタルピーのことを自由エネルギーと言ったりもするんですかね？何が「自由」なエネルギーなのか言葉の由来が理解出来ていません。

自由エネルギーとは自由に出し入れできるエネルギーのことです。環境によって違ってきます。

等温環境下や等温等圧環境下での自由エネルギーがヘルムホルツの自由エネルギーおよびギブスの自由エネルギーです。エンタルピーはむしろ等圧断熱環境下で保存するエネルギーなので、等積断熱環境下で保存する内部エネルギーの変種です。

ラプラス変換はまだ勉強していませんが、ルジャンドル変換と対応関係にあるというのが面白そうに理解したいと思いました。別々に勉強してきたものの構造が対応・類似していることに気づくのは、勉強の楽しい瞬間のひとつだなと思います。

そうですね。

論文を書くような人でも誤解していることのある内容なんですね。自分も教科書や論文の内容を「そういうものか」と適当に受け入れないよう気をつけようと思いました。

その論文の著者は有名人なので目立ちましたが、一般に、教科書でも論文でも「誤解」が残っていることはそれなりにあります。自分の言葉で理解するのは大事だと思います。その一方、単に自分の理解力不足で「理解できない」となることも多い（というか、それが普通）なので、自分の独自の誤った理解に陥るのも気をつけたいですね。

外力がかかっていることが、定圧環境と対応しているのかなー、とふわっと思いました。しかしバネを引っ張ると圧力の話はあまり同じ感じがしないなーとも思いました

あ、そうです。気体・液体の場合の力を一定というのは、圧力一定にするのと同じです。力学で書くなら、蓋の自由度をいれてハミルトニアンをかいて、蓋に外力がかかっている項をくわえれば、定圧環境の熱力学を再現する統計力学になります。

気体の時は E と U が一致して、今回は一致しないのがなかなか理解できません。

外力のポテンシャルは「物体の内部に蓄えられるエネルギー」に入らない、ということですが・・・

漸近形がどうなるのかバツと分からないのですが、1月のお話で解決するのでしょうか？楽しみにしています。

漸近形の N 依存性を「ぱっと」分かるのは難しいのですが、自由エネルギーの N 依存性がどのように決まるのか、という論理があるので、その論理を先に使えば、 N 因子をどう考えればいいのか分かります。1月に説明します。

部分積分のときに境界項がないことをさらっと説明されてたと思います。もう一度説明してもらえませんか。よろしくお願いします。

部分積分をすると、全体の微分ができて、その積分は境界項になります。今の場合、 $x_{\{N\}}$ の微分の境界項なので、 $x_{\{N\}}$ が無限大のときの値を $x_{\{N\}}$ がマイナス無限のときの値が関わります。それらの値ではハミルトニアンは無限に大きくなって、無限に大きい値が指数関数の肩にのっているのでゼロになります。

序盤のZの計算で、 $\int dE \exp \dots$ となってから、 \exp の最大値しか効かない(?)のようなことを仰ってたのがよく分かりませんでした

講義ノートの最終頁をみてください。これまでに何度かでてきた手続きなので、講義ではその手続きは既知として同じ計算をしませんでした。鞍点法とよばれる計算のもっとも簡単な場合に相当しますが、「積分を非積分関数の指数関数の肩の最大値で評価できる」ということをしています。

Z II に名前はありますか？

分配関数です。

今回も面白かった

ありがとうございます。