講義資料

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=statistics

統計力学(C)

元素戦略MDX研究センター 神谷利夫 フロンティア材料研究所 伊澤誠一郎

課題 2025/10/7

課題1:統計分布関数はなぜエネルギーに関して

指数関数の形になっているのか、

数行以内で説明せよ

課題2: 質問があれば書いてください

提出方法: LMS

ファイルは、一般的に読める形式であればよい。 (JPEGなどの画像ファイルも可)

提出期限: 10月8日(水) 23:59:59

統計力学

微視理論から多粒子のマクロ状態を統計的に説明する

- 1. 自由エネルギー *U, H, F, G* を 微視変数で表現する 物性を計算できる
- 2. 自由エネルギー *U*, *H*, *F*, *G* を 巨視変数 *T*, *P*, *V*, *S* で表現する 熱力学と対応させられる

時間平均を取ることの問題:統計平均へ

測定値: 全ての粒子の運動 r(t) の時間平均

r(t)を求めるために: 全ての粒子に関する運動方程式を解く

問題: $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を正確に解くことはできない

解決方法:系の時間変化は調べない

個々の粒子の運動を理解することはあきらめ、統計的に取り扱う

- 異なる状態 X の系を集めた統計母集団「アンサンブル」の確率分布を求める: 統計分布関数 f(X)

物性Pの統計平均値 (期待値) $\langle P \rangle = \frac{\sum_X P(X) f(X)}{\sum_X f(X)}$ が実験で観測されるとする

統計力学: アンサンブルの変数

異なる微視的状態 X の系を集めた統計母集団「アンサンブル」が現れる確率分布 f(X) (統計分布関数) を求める

系の状態を記述する微視的な変数 X は何か経験的に、それぞれの粒子の座標、運動量 r_i, P_i

なぜ運動量 r_i , P_i なのか: 1つの説明

運動方程式:
$$m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i$$

2次微分方程式なので、一般解 $r_i(t)$ のそれぞれの成分 $x_i(t)$, $y_i(t)$, $z_i(t)$ は、それぞれ 2つずつの積分定数を決めれば、運動は一意的に決まる (1粒子当たり6つの積分定数)

つまり: N粒子系の自由度は 6N

- *r,だけではすべての状態を記述できない
- * たとえば r_i , v_i ですべての状態を記述できる

 r_i, p_i でもよい: $\{r_i, P_i\}$ を独立変数とする空間「位相空間」を考える

*加速度を加えて r_i, v_i, a_i とすると、このうち 3N 個の変数は独立ではない

統計力学: これから学ぶ方法

 $\{r_i, P_i\}$ で表される状態の場合の数 (配置数) を考え、最も出やすい分布として統計分布関数を求める

実は、空間の対称性と関数の制約条件だけから統計分布関数を求められる

統計分布関数を異なる考え方で順次導出していく

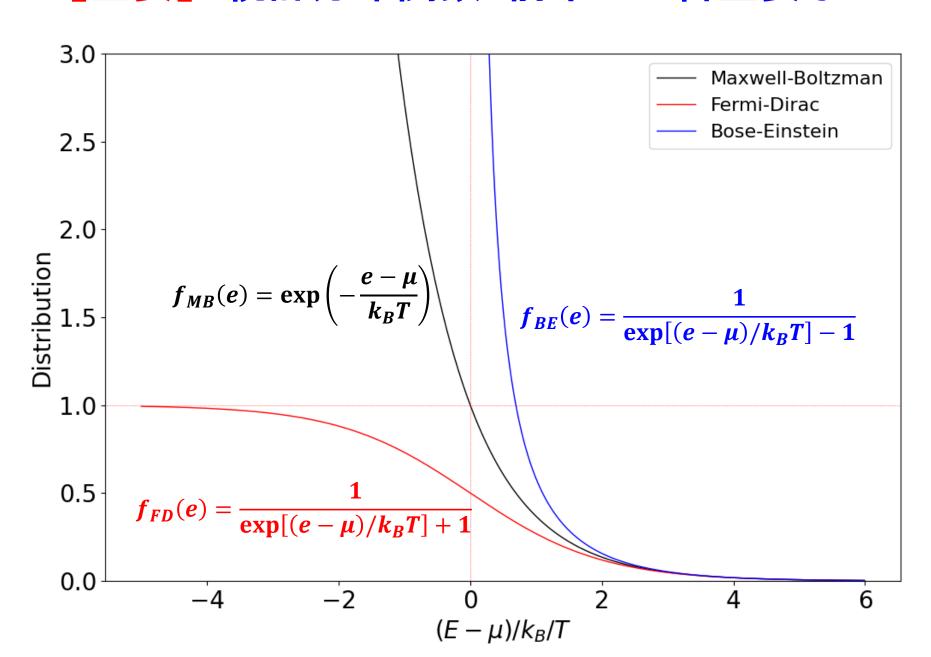
- 1.仮定: 空間の対称性だけ 自由理想気体、外部ポテンシャルなし (一様) $e_i = \frac{1}{2} m v_i^2$
- 2.仮定:可能な配置数が最大になる状態が観測される自由理想気体、外部ポテンシャルあり

$$e_i = \frac{1}{2}mv_i^2 + U(r_i)$$

3.仮定:全系の全エネルギーが一定(正準理論) 粒子間に相互作用がある一般の場合にも適用可能

$$E = \sum_{i=1}^{1} m v_i^2 + \sum_{i,j} U_{i,j}(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

【重要】統計分布関数: 前半で一番重要なこと



統計力学にも、基礎方程式に依存しない普遍性がある

状態Xが現れる確率は

Newtonの運動方程式を使うか、相対性理論の運動方程式を使うか、 量子力学を使うかに依存しない 系の全エネルギーE(X)だけで決まる

$$P(e) = \exp\left(-\frac{E(X)}{k_BT}\right) / \sum_X \exp\left(-\frac{E(X)}{k_BT}\right)$$

正準理論 (canonical theory)

経済物理学: Boltzmannマネーゲーム お金をランダムな相手と交換し続けると貧富の差が生まれる

Pythonプログラム: randomtrade.py

http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html pythonのインストール (英語):

http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/InstallPython/InstallPython.html

使い方: 引数無しで python randomtrade.py を実行すると、Usageを表示

python randomtrade.py npersons value(average) vtrade n(maxiteration) n(plotinterval) n(distribution func)

使用例: python randomtrade.py 200 50 1 10000 100 21

200人が、最初に50ドルずつもっていて、1ドルずつ交換を10000回行う。

100サイクルごとにグラフを更新。

分布関数の横軸は、value(average)の10倍の範囲を21分割する。

実行例: python randomtrade.py 2000 50 1 100000 100 21

上段: それぞれの保有金額

中段: 保有金額順に並べ替えた結果

下段: 青線 金額に関する分布関数。

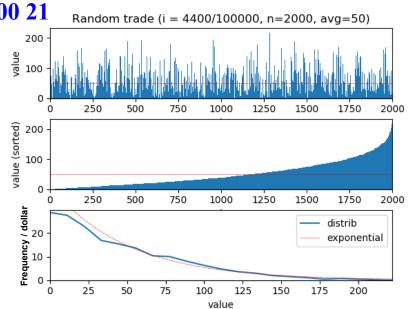
赤線 総数がnpersons、

平均所有額 m が value(average)になる 指数関数分布曲線 $f(m) = A \exp(-bm)$

$$b = 1 / < m >$$

$$A = Nb$$

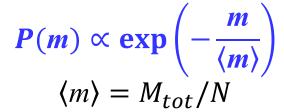
右図は、4400回の交換サイクル終了時の結果



物質中の粒子も同じ: Boltzmann分布

「N 人が全財産 M_{tot} を分け合います。

N 人が全財産 $M_{\rm tot}$ を分け合います。 それぞれが出会うたびに小さな金額 Δm を交換していくと、 最後にはどのような財産分布になるでしょうか?」 $\langle m \rangle = M_{tot}/N$



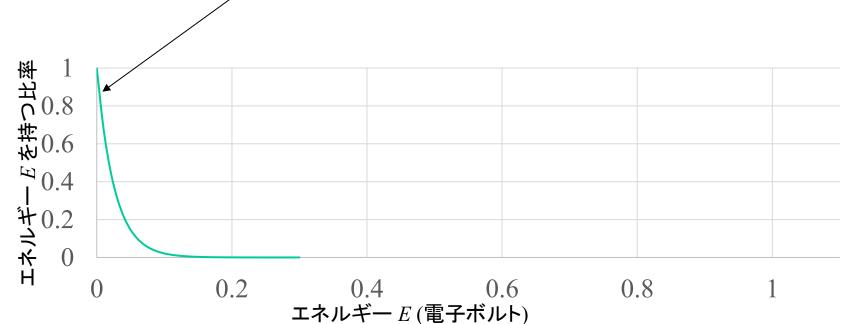


「N 個の粒子が全エネルギー E_{tot} を分け合います。

ル 回の粒 テルエエ ホルヤー E_{tot} を分り 言いまり。 電子が衝突するたびに小さなエネルギー Δe を交換していくと、 $P(e) \propto \exp\left(-\frac{e}{k_R T}\right)$ 最後にはどのようなエネルギー分布になるでしょうか?」 最後にはどのようなエネルギー分布になるでしょうか?」

温度 *T* は エネルギー平均 <*e*> と等価: <*e*> = *k*_R*T*

「温度Tにおいて、エネルギーeを持つ電子はどれくらいの割合いるのだろうか?」



統計分布関数を異なる考え方で順次導出していく

1. 仮定: 空間の対称性だけ

自由理想気体、外部ポテンシャルなし(一様)

$$e_i = \frac{1}{2}mv_i^2$$

2. 仮定: 可能な配置数が最大になる状態が観測される自由理想気体、外部ポテンシャルあり

$$e_i = \frac{1}{2}mv_i^2 + U(r_i)$$

3. 仮定: 全系の全エネルギーが一定 (正準理論) 粒子間に相互作用がある一般の場合にも適用可能

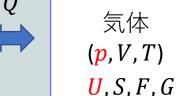
$$E = \sum_{i} \frac{1}{2} m v_i^2 + \sum_{i,j} U_{i,j}(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

第2回 § 3 気体分子運動論

理想気体の状態方程式を分子運動から説明

- 気体の速度分布
 - マクスウェルの仮定
- 気体の圧力
- マクスウェルの速度分布則
 - ボルツマン定数
 - 速さの分布
- 各種の平均値
 - ガンマ関数
 - エネルギー等分配則
 - 熱速度
- 理想気体の内部エネルギー
 - 比熱比
- ・位相空間における分布関数
- ・ボルツマン方程式

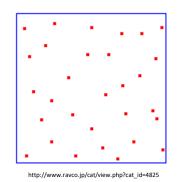
熱力学





状態方程式の理由・内部エネルギー の起源は考えない

分子運動論



分子の運動量・運動エネルギーと温度・圧力の関係

マクスウェルの仮定

仮定0: 空間は均一 (外部ポテンシャルはない): 分布関数は (v_x,v_y,v_z) だけの関数

仮定1: 独立性: 分子の3方向 (v_x,v_y,v_z) の速度成分は互いに独立

独立事象の確率:
$$f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x)g'(v_y)g''(v_z)$$
 (3.6')

仮定1': 等方性: 分子の3方向 (v_x, v_y, v_z) の速度分布関数は同じ

$$g(v) = g'(v) = g''(v)$$
 (3.6'')

仮定2: 回転対称性: 系を回転させても結果は変わらない。 f は座標系の角度 (θ, φ) に依存せず、|y|だけの関数になる。

都合により、変数を
$$v^2, v_x^2, v_y^2, v_z^2$$
で表す。
$$f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2)$$
 (3.7')

マクスウェルの仮定:方程式を解く

独立性 : $f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x)g'(v_y)g''(v_z)$ (3.6')

等方性 : g(v) = g'(v) = g''(v) (3.6'')

回転対称性 : $f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2)$ (3.7')

この条件だけからfに関する微分方程式を導出できる

$$v_y = v_z = 0, g(0) = a$$
を代入: $f(v_x^2) = a^2 g(v_x^2)$

$$\therefore g(v_x^2) = a^{-2} f(v_x^2)$$

同様に

$$g(v_y^2) = a^{-2}f(v_y^2) \quad (v_z = v_x = 0)$$

$$g(v_z^2) = a^{-2}f(v_z^2) \quad (v_x = v_y = 0)$$

$$f(v^2) = a^{-6}f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)$$

変数変換
$$v_x^2 = \xi$$
, $v_y^2 = \eta$, $v_z^2 = \zeta$, $v^2 = \xi + \eta + \zeta$
 $f(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6}f(\xi)f(\eta)f(\zeta)$ (3.8)

$$f(\xi + \eta) = Cf(\xi)f(\eta)$$
の解は指数関数

1.
$$f(\xi + \eta) = Cf(\xi)f(\eta)$$
 の対数をとる: $\log f(\xi + \eta) = \log f(\xi) + \log f(\eta) + C'$: Cauchy方程式 $f(x + y) = Cf(x)f(y)$

Cauchy方程式の解は、

- ・定義域が実数全体
- ・ f(x) は連続関数、 $f(x) \ge 0$ の条件 (確率密度関数となるなら)があれば、指数関数に限定される

マクスウェルの仮定:方程式を解く

$$f(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6}f(\xi)f(\eta)f(\zeta)$$
(3.8)

$$\xi = \eta = \zeta = 0$$
 を代入
 $f(0) = a^{-6}f(0)f(0)f(0)$: $a^3 = f(0)$

$$\xi, \zeta$$
一定とし、(3.8)の両辺を η で2階微分 $f''(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6}f(\xi)f''(\eta)f(\zeta)$

$$\eta = \zeta = 0$$
とすると (1変数2階微分方程式に変換)
$$f''(\xi) = a^{-6}f(\xi)f''(0)f(0)$$

(3.8)から

$$f(0) = a^{-6}f(0)f(0)f(0) \Rightarrow f(0) = \alpha^3$$

$$\therefore f''(\xi) = a^{-3}f''(0)f(\xi)$$

マクスウェルの仮定:方程式の解

$$\therefore f''(\xi) = a^{-3}f''(0)f(\xi)$$

• $a^{-3}f''(0) < 0$ の場合、 $-\beta^2 = a^{-3}f''(0)$ と置くと $f''(\xi) = -\beta^2 f(\xi)$

微分方程式を解くと

 $f(\xi) = A \sin(\beta \xi + \theta)$: fが負になることはないので物理的に意味がない

• $a^{-3}f''(0) > 0$ の場合、 $\alpha^2 = a^{-3}f''(0)$ と置くと $f''(\xi) = \alpha^2 f(\xi)$ (3.9)

微分方程式を解いて

$$f(\xi) = \begin{cases} Ae^{\alpha\xi} & \xi \to \infty \text{ concent of } \\ Ae^{-\alpha\xi} \end{cases}$$
 (3.10)

$$\therefore f(v^2) = Ae^{-\alpha v^2}$$

マクスウェル分布の導出: まとめ

仮定2: 回転対称: 分布関数は v^2 の関数 $f(v^2)$

$$v^{2} = v_{x}^{2} + v_{y}^{2} + v_{z}^{2}$$
$$\langle v_{x}^{2} \rangle = \langle v_{y}^{2} \rangle = \langle v_{z}^{2} \rangle$$

 $f(v^2)$ の変数は独立成分の和

仮定1: 分子の3方向 (v_x, v_y, v_z) の速度成分は互いに独立、等方的。 $f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2)$ 同じ関数の積

「変数の和が関数の積になる」という 条件から指数関数が出てくる



一般化、抽象化: 正準理論

位置が $r \sim r + dr$, 速度が $v \sim v + dv$ の分子の数は

$$f(v^2)d\mathbf{r}d\mathbf{v} = A\exp(-\alpha v^2) d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$
(3.11)

dr = dxdydz (dr: ベクトル dr が作る平行六面体の体積)

$$d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z \tag{3.12}$$

以降、 $f(v^2)$ の代わりにf(v)とあらわす:

$$f(v)d\mathbf{r}d\mathbf{v} = A\exp(-\alpha v^2) d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$
(3.11)

Αとαの決定: 数密度 (規格化条件)

注意: 統計分布関数はもともと r, v の関数 f(r, v) だが、 Maxwell分布の場合はr によらないので v だけの関数 $f(v_x, v_y, v_z)$ のように書いている

そのため、全粒子数 N は座標についても積分する必要があり、

$$N = \iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$
 (3.4)

で計算される。

Αとαの決定: 数密度 (規格化条件)

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v) = Ae^{-\alpha v^2}$$
 (3.10)

$$N = V \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z A e^{-\alpha v^2}$$

$$= V A \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\alpha v_x^2} dv_y e^{-\alpha v_y^2} dv_z e^{-\alpha v_z^2}$$

$$= V A \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \exp(-\alpha v_x^2) \right]^3$$
(3.13)

ガウス積分の公式: $\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\alpha > 0)$ (3.14) から、

$$\frac{N}{V} = A \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}}$$
 (3.15,16) $\Rightarrow A \ge \alpha$ の条件式

Aとαの決定: 圧力

- 面直速度 v_x をもつ分子が単位時間中に壁に衝突する条件
 - 速度 $v_{\chi} > 0$
 - 単位時間後のx位置: $-x_0 + v_x \ge 0 \Rightarrow x_0 \le v_x$ 体積 $dV = v_x dS$ の微小体積体内の分子が壁に衝突速度vを持つ分子数は

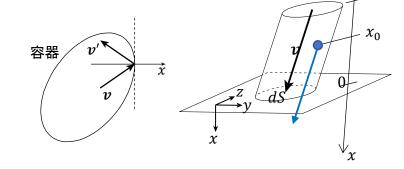
$$f(\mathbf{v})d\mathbf{r}d\mathbf{v} = dV f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = dV A \exp(-\alpha v^2) d\mathbf{v}$$

$$= Av_x dS \exp(-\alpha v^2) dv$$

(3.17)

• 弾性衝突

$$v_x' = -v_x \quad v_y' = v_y \quad v_z' = v_z$$



• 分子一個が壁に当たって弾性衝突する際の運動量変化

$$\Delta P = mv_{\chi}' - mv_{\chi} = -2mv_{\chi}$$

Aとαの決定: 圧力

単位時間における全運動量の変化

$$dP/dt = -2mAdS \int_0^\infty dv_x \iint_{-\infty}^\infty dv_y dv_z v_x^2 \exp(-\alpha v^2)$$

$$p = -\frac{dF}{dS} = -\frac{d(dP/dt)}{dS}$$

$$= 2mA \int_0^\infty dv_x v_x^2 \exp(-\alpha v_x^2) \int_{-\infty}^\infty dv_y \exp(-\alpha v_y^2) \int_{-\infty}^\infty dv_z \exp(-\alpha v_z^2)$$

$$= 2mA \int_0^\infty dv_x v_x^2 \exp(-\alpha v_x^2) \left\{ \int_{-\infty}^\infty dv_y \exp(-\alpha v_y^2) \right\}^2$$
(3.19)

$$\int_0^\infty dx \, x^2 \exp(-\alpha x^2) = -\frac{d}{d\alpha} \int_0^\infty dx \, \exp(-\alpha x^2) = -\frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2}}{\alpha^{3/2}} \quad (3.20)$$

を使うと

$$p = \frac{mA}{2\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} \tag{3.21}$$

$$\frac{N}{V} = A(\pi/\alpha)^{3/2} (3.15) \hbar \delta$$
,
$$p = \frac{N}{V} \frac{m}{2\alpha}$$
 (3.22)

Αとαの決定: 理想気体と対応させる

$$p = \frac{N}{V} \frac{m}{2\alpha} \tag{3.22}$$

に1モルの状態方程式

$$pV = RT \tag{3.23}$$

を代入。

$$\frac{N_A}{V} \frac{m}{2\alpha} = \frac{RT}{V} \tag{3.24}$$

 $\rho = N_A/V \downarrow V$

$$\frac{mN_A}{2\alpha V} = \frac{RT}{V} \implies \alpha = \frac{mN_A}{2RT} = \frac{m}{2k_BT}$$
 (3.25, 27)

 $(N_A:$ アボガドロ数、 $k_B:$ ボルツマン定数)

Αとαの決定: 理想気体と対応させる

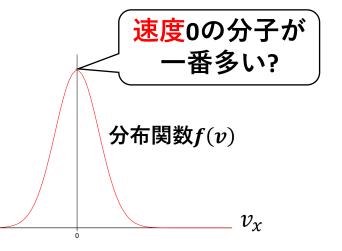
•
$$\alpha = \frac{m}{2k_B T} (3.27)$$
 を $\frac{N}{V} = A \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} (3.15)$ に代入
$$A = \frac{N}{V} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{-\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(3.28)

• $f(v)drdv = A\exp(-\alpha v^2) drdv$ (3.11) に代入

$$f(v)d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$
(3.29)

マクスウェルの速度分布関数

$$f(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right)$$



ボルツマン定数・ボルツマン因子

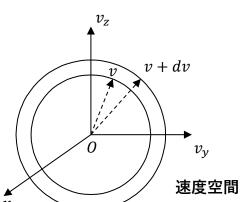
今後、以下の記号を多用する

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{3.31}$$

$$e = \frac{mv^2}{2} (= \frac{mv^2}{2} + U)$$
: 粒子のエネルギー (3.32)

系のエネルギーは E と書く

速度分布



• 速度がvからv + dvの間にある単位体積あたりの分子数

$$F(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T}\right) d\mathbf{v} \qquad d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$$

$$=> v_x, v_y, v_z = 0$$
 に最大確率

• 速度空間内で速度がv = |v|から|v| + d|v|にある微小体積

$$d\mathbf{v}_{v \sim v + dv} = \frac{4\pi(v + dv)^3}{3} - \frac{4\pi v^3}{3} = \frac{4\pi(v^3 + 3v^2 dv + 3v dv^2 + dv^3 - v^3)}{3}$$
$$d\mathbf{v}_{v \sim v + dv} \cong 4\pi v^2 d|v|$$



F(v)

• $F(|v|)d\mathbf{v}_{v\sim v+dv} = f(v)4\pi v^2 d|v|$

$$=4\pi\rho\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)d|v|$$

:: F(|v|)のうち、|v|に依存する部分:

$$v^2 \exp(-Bv^2) \qquad B = \frac{m}{2k_BT}$$

$$F'(v) = (2v - 2Bv^3) \exp(-Bv^2) = 0$$
 $\Rightarrow v = B^{-1/2} = (2k_BT/m)^{1/2}$ で $F(v)$ は最大

§ 3 Maxwellの速度分布: まとめ

仮定

- 1種類、N個の単原子分子理想気体
- 物理的状態 (分布関数) は分子の位置r(x,y,z)と速度 $v(v_x,v_y,v_z)$ だけの関数
- 分子の運動は古典力学に従う $(e = \frac{1}{2}mv^2)$
- ポテンシャルは 0 で一様 => 分布関数は r に依存しない: $f(v_x, v_y, v_y)$
- ・ 空間は等方的、分布関数(確率)は独立事象の積

$$f(v^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$$
 (3.7)
 v_i^2 の和の関数が $v_i^2(v_i)$ の関数の積になる
=> 解は $f(v^2) = Ae^{-\alpha v^2}$ になる

理想気体の状態方程式 PV=nRT との対応から、 $lpha=rac{m}{2k_BT}$

$$f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2}{k_B T}\right) d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v}$$

重要: 指数関数のかたちは、空間の等方性の条件から出てくる

べき乗を含む指数関数の積分: Γ関数

べき乗と指数関数含む積分のやり方: 微分可能なパラメータ a を利用する